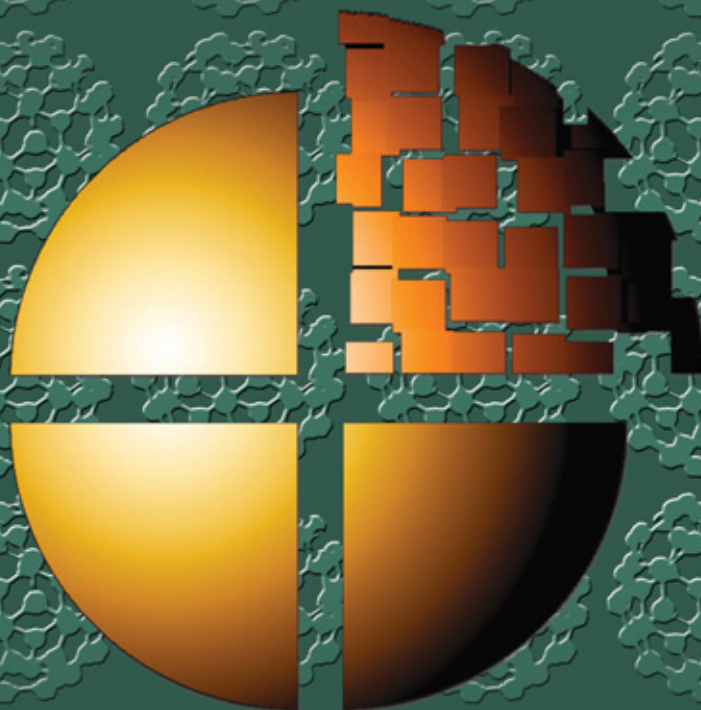


● ● ● Н А Н О Т Е Х Н О Л О Г И И ● ● ●

А. С. Дмитриев

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕПЛОФИЗИКУ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

А. С. Дмитриев

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕПЛОФИЗИКУ



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 536-002.532
ББК 22.37+22.365
Д53

Серия основана в 2006 г.

Дмитриев А. С.

Д53 Введение в нанотеплофизику / А. С. Дмитриев. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — 790 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-0843-9

Эта книга — одна из первых в мировой литературе монографий, посвященных тепловым процессам в наномасштабных системах. Проанализированы классические и современные представления о теплофизике нанообъектов. Рассмотрены механизмы переноса тепла в различных наноструктурах, методы вычисления теплопроводности, в том числе в нанопроволоках и нанотрубках, нанокомпозитах и наножидкостях. Проведен анализ радиационного теплопереноса на наномасштабах. Особое внимание уделено роли межфазных границ и влиянию размерных (классических и квантовых) эффектов, приводящих к особенностям и аномалиям теплопереноса. Отражено современное состояние интенсивно развивающихся областей теплофизики - нанотермогидродинамики и нанотермоэлектричества.

Для студентов, аспирантов и специалистов в области физики твердого тела, нанонауки и нанотехнологий, физики и техники низких температур, энергетики и теплофизики.

УДК 536-002.532
ББК 22.37+22.365

Научное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Дмитриев Александр Сергеевич

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕПЛОФИЗИКУ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *Л. А. Осипова*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *Е. Н. Клитина*

Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано в печать 21.10.14. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 64,35. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	9
Глава 1. Классическая теплофизика	15
1.1. Объекты и методы классической теплофизики. Носители энергии и их основные свойства	15
1.2. Классическая термодинамика и статистика	17
1.2.1. Законы термодинамики	17
1.2.2. Статистические функции распределения	17
1.2.3. Вычисление термодинамических функций	20
1.3. Перенос тепла в классической теплофизике.	30
1.3.1. Средняя длина свободного пробега в межмолекулярных взаимодействиях в газах и теплопроводность	30
1.3.2. Перенос тепла в твердых диэлектриках. Фононная теплопроводность	32
1.3.3. Перенос тепла в металлах	35
1.3.4. Явления переноса: уравнение Больцмана.	35
1.3.5. Уравнение Больцмана и макроскопические переменные	37
1.3.6. Теплопроводность: уравнение Фурье, уравнение Каттанео и их обобщение	38
1.4. Уравнения гидродинамики вязкой жидкости	42
1.5. Уравнения конвективного переноса тепла	43
1.6. Размерные эффекты в классической термогидродинамике	46
1.6.1. Теплопроводность в газе с учетом размерных эффектов	46
1.6.2. Поток тепла в баллистическом режиме	47
1.6.3. Переходы между режимами	49
1.7. Радиационный перенос тепла	51
1.7.1. Феноменологическое описание радиационного переноса тепла	52
1.7.2. Рассеяние в диффузионной среде	54
1.7.3. Электромагнитное происхождение теплового излучения	57
1.8. Основные ограничения классической теплофизики и новые подходы	57
Глава 2. Наномир и объекты нанотеплофизики	59
2.1. Мир наномасштаба	59
2.2. Объекты нанотеплофизики: наноструктуры и процессы в них	60
2.2.1. Объекты нанотеплофизики	60
2.3. Особенности теплофизики наномира.	67
2.3.1. Масштабные факторы в теплофизике	71
2.3.2. Классические и квантовые размерные эффекты.	71
2.3.3. Роль объема и поверхности в процессах переноса тепла	76

2.4. Экспериментальные методы изготовления наноструктур	76
2.5. Методы экспериментального исследования термодинамических и кинетических явлений в наноструктурах.	81
2.5.1. Сканирующая тепловая микроскопия.	81
2.5.2. 3ω -техника	85
2.5.3. Техника термического коэффициента отражения	88
2.5.4. 2ω -метод измерения тепловых свойств на наномасштабах.	88
Глава 3. Термодинамика наноструктур	90
3.1. Носители энергии в конденсированных телах и газах	90
3.2. Термодинамика наноструктур	90
3.2.1. Понятие температуры	91
3.2.2. Примеры важности определения температуры.	93
3.2.3. Понятие термодинамического среднего.	93
3.3. Внутренняя энергия и удельная теплоемкость наноструктур	94
3.3.1. Теплоемкость наночастиц	94
3.3.2. Теплоемкость нанопроволок	99
3.4. Теплоемкость нанотрубок.	106
3.5. Удельная теплоемкость 2D-графена и 3D-графита	108
3.6. Удельная теплоемкость одностенных пучков нанотрубок и многостенных нанотрубок	111
3.7. Неуглеродные нанотрубки	113
Глава 4. Кинетика переноса тепла в наноструктурах.	115
4.1. Особенности кинетики переноса тепла в наноструктурах.	115
4.1.1. Механизмы переноса тепла — наномасштабные факторы	116
4.1.2. Некоторые характерные масштабы и режимы переноса тепла	119
4.1.3. Пределы теплопереноса в наноструктурированных материалах.	125
4.1.4. Явления наномасштабного переноса тепла.	131
4.2. Общие методы кинетики переноса тепла в различных приближениях	135
4.3. Формализм Ландауэра.	138
4.4. Уравнение Больцмана	142
4.4.1. Введение	142
4.4.2. Приближение времени релаксации	145
4.4.3. «Серое» приближение для фононного уравнения Больцмана	147
4.4.4. «Полусерое» приближение для фононного уравнения Больцмана	150
4.4.5. Полностью дисперсионное приближение для фононного уравнения Больцмана	151
4.4.6. Баллистически-диффузионное уравнение	153
4.4.7. Методы Монте-Карло для уравнения Больцмана	161
4.4.8. Уравнение Больцмана на решетке	162
4.5. Методы молекулярной динамики	163
4.5.1. Основные положения метода молекулярной динамики	163
4.5.2. Формула Грина–Кубо	169
4.5.3. Метод атомных функций Грина в кинетике переноса тепла	172
4.6. Фононная гидродинамика	174
Глава 5. Механизмы переноса тепла.	
Теплопроводность и теплопроводимость.	179
5.1. Теплопроводность в наноструктурах	179
5.1.1. Фононы и их энергетический спектр	180
5.1.2. Общие соотношения для теплопроводности	181

5.1.3. Уравнение Больцмана для фононов	181
5.2. Теплопроводность 1D- и квази-1D-наноструктур	183
5.2.1. Общие положения	183
5.2.2. Теплопроводность квазиодномерных наноструктур.	185
5.2.3. Модели теплопереноса в нанопроволоках и других квази- 1D-структурах	187
5.2.4. Теплоперенос в нанопроволоках с учетом сложности границы	213
5.3. Теплоперенос в нанотрубках	231
5.3.1. Получение и свойства нанотрубок	231
5.3.2. Баллистический перенос тепла в одностенных углеродных нанотрубках	234
5.3.3. Квазибаллистический теплоперенос в ОСУНТ	237
5.3.4. Диффузионный перенос в одностенных углеродных нанотрубках	241
5.3.5. Теплоперенос в многостенных углеродных нанотрубках	242
5.3.6. Нарушение закона Фурье в нанотрубках	246
5.4. Квантовый перенос тепла.	250
5.5. Теплопроводность 2D-наноструктур	261
5.5.1. Общие свойства графена.	262
5.5.2. Теплопроводность графена	264
5.5.3. Простая модель теплопроводности графена	268
5.5.4. Теплопроводность нанослоев и пленок	270
5.5.5. Теплопроводность наногетероструктур	284
5.6. Пределы теплопроводности	290
5.6.1. Нижний предел теплопроводности	291
5.6.2. Верхний предел теплопроводности	292
Глава 6. Граничное термосопротивление в наноструктурах.	294
6.1. Общие представления	295
6.1.1. Термическая контактная проводимость и термическое сопротивление.	295
6.1.2. Диффузионное термическое стягивание (термическая контракция).	297
6.1.3. Баллистическое термическое сопротивление	299
6.1.4. Общее термическое сопротивление	300
6.1.5. Экспериментальное определение термического контактного сопротивления.	300
6.2. Вычисление граничного термосопротивления	301
6.2.1. Модель акустического импеданса (<i>АММ</i>)	301
6.2.2. Модель диффузионного импеданса (<i>ДММ</i>)	305
6.3. Термосопротивление в наноструктурах.	309
6.3.1. Общие свойства термических интерфейсных наноматериалов	310
6.3.2. Модель теплопереноса через малую область контакта между телами	319
6.3.3. Дифракционный предел в термической проводимости.	321
6.3.4. Модель цилиндрического контакта с плоской подложкой.	325
6.3.5. Контактное термосопротивление в различных режимах	329
6.3.6. Контактное термосопротивление в баллистическом режиме (разные материалы).	331
6.3.7. Контактное термическое сопротивление для реальных поверхностей	333

6.3.8. Одиночные связи	335
6.3.9. Теплоперенос в мезоскопических структурах нанопроволока/нанотрубка—подложка	338
6.4. Термосопротивление в наноструктурах. Мультисвязи	342
6.4.1. Термическое контактное сопротивление в структурах нанотрубок	342
6.4.2. Фононный теплоперенос через пересекающиеся нанотрубки (термосопротивление в узлах).	343
6.4.3. Фононный теплоперенос через компактные пеллеты пересекающихся нанотрубок	346
6.4.4. Слабые и сильные связи в тепловых изоляционных материалах	349
6.4.5. Термическое контактное сопротивление между структурами нанотрубок и другими нанообъектами	353
6.5. Контактное термосопротивление в нановолокнах	355
6.6. Термическое сопротивление в мезоструктурах. Вклад многократного отражения фононов	358
6.6.1. Наноконтакт между двумя тепловыми резервуарами	360
6.6.2. Наноконтакт между наноструктурой и полупространством	361
6.6.3. Определение термического контактного сопротивления.	362
6.6.4. Эффективная неравновесная температура наноструктуры.	362
6.6.5. Соотношение для контактного сопротивления	364
6.6.6. Многократное отражение фононов в наноструктурах	364
6.6.7. Частично баллистический режим в термическом резервуаре	365
6.7. Термическое контактное сопротивление на сетке случайных наноконтактов	367
6.7.1. Термическое контактное сопротивление в случайно распределенных контактных точках	367
6.7.2. Теплопроводность с изменением масштабов	368
6.7.3. Контактная модель Арчарда.	369
6.8. Контактное термическое сопротивление в других наноинтерфейсах	370
6.8.1. Наноконтактный интерфейс нанопроволоки Ag с полимером	370
6.8.2. Наноинтерфейс на основе случайно расположенных нанотрубок	373
Глава 7. Термогидродинамика на мезо- и наномасштабах	377
7.1. Роль размерных эффектов в гидродинамике.	379
7.2. Число Кнудсена, кнудсеновский слой и особенности течений	381
7.2.1. Медленное обтекание микросферы	386
7.2.2. Экспериментальные результаты по обтеканию сферической частицы.	387
7.2.3. Аналитическое решение на основе уравнения Навье—Стокса.	387
7.2.4. Аналитическое решение из 13-моментного приближения Грэда	388
7.2.5. Аналитическое решение на основе кинетической теории	388
7.3. Кнудсеновский слой с учетом теплопереноса	389
7.4. Гидродинамика и граничные условия.	392
7.4.1. Исторический экскурс в проблему прилипания и скольжения жидкости на поверхности твердого тела.	393
7.4.2. Базисная гидродинамическая теория	396
7.4.3. Модель длины скольжения	398
7.4.4. Экспериментальные методы	400
7.4.5. Факторы, влияющие на длину скольжения.	409
7.4.6. Механизм скольжения	410
7.5. Термогидродинамика со скольжением	410

7.5.1. Течение между параллельными стенками	411
7.5.2. Течение Пуазейля со скольжением	413
7.5.3. Теплообмен с условием скольжения Навье	416
7.5.4. Тепловые граничные условия	421
7.6. Термогидродинамика на наноструктурированной поверхности	423
7.6.1. Варианты определения длины скольжения	423
7.6.2. Структурные масштабы	426
7.6.3. Особенности скольжения на наноструктурированных поверхностях.	427
7.7. Термогидродинамика внутри наноструктур	439
7.8. Некоторые специфические проблемы термогидродинамики наноструктур	447
7.8.1. Образование нанопены при испарении жидкости из наноструктур	447
7.8.2. Пористые мембраны на основе управляемой структуры нанотрубок	450
Глава 8. Теплоперенос в нанокompозитах и наножидкостях	453
8.1. Теплоперенос в нанокompозитах.	453
8.1.1. Общие представления	453
8.1.2. Теплопроводность композитов: эффективная среда	454
8.1.3. Кинетический подход к переносу в нанокompозитах	462
8.1.4. Модифицированные модели эффективной среды.	465
8.1.5. Нанокompозиты: описание вне рамок эффективной среды	468
8.1.6. Теплоперенос в нанокompозитах с нерегулярной структурой	479
8.1.7. Теплоперенос в напряженных нанокompозитах	481
8.1.8. Теплоперенос в нанокompозитах, содержащих нанотрубки и нановолокна	486
8.2. Теплоперенос в наножидкостях	495
8.2.1. Основные свойства наножидкостей	495
8.2.2. Теплопроводность наножидкостей	497
8.2.3. Модели для описания теплопроводности наножидкостей	502
8.2.4. Конвективный теплообмен в наножидкостях	513
8.2.5. Теплообмен при кипении наножидкостей	517
Глава 9. Нанотермогидродинамика поверхности	528
9.1. Особенности наноструктурированных поверхностей	528
9.1.1. Особенности природных мезо- и наноструктурированных поверхностей	530
9.1.2. Искусственные супергидрофобные поверхности	535
9.2. Теоретические модели смачивания	538
9.2.1. Модель Юнга	539
9.2.2. Модели для шероховатых поверхностей: Венцеля и Касси—Бакстера.	540
9.3. Современные модели смачивания супершероховатых поверхностей	547
9.3.1. Обобщенная теория контактных углов на супершероховатых поверхностях.	547
9.3.2. Вычисление контактных углов	552
9.4. Процессы на nanoшероховатых и супергидрофобных поверхностях	557
9.4.1. Супергидрофобные поверхности с нанотрубками	558
9.4.2. Супергидрофобные поверхности с наноструктурами	559

9.5. Управление процессами смачиваемости на наношероховатых и супергидрофобных поверхностях	561
9.5.1. Электросмачивание.	563
9.5.2. Тепловое управление режимами смачиваемости.	569
9.5.3. Управление электромагнитным излучением	571
9.6. Физика кипения на наноструктурированных поверхностях	577
9.6.1. Кипение в структуре нанопроволок	580
9.6.2. Наноструктурированные микропористые поверхности	586
9.6.3. Наноструктурированные функциональные поверхности	593
Глава 10. Тепловое излучение в наноструктурах	600
10.1. Наномасштабный радиационный теплоперенос	600
10.2. Флуктуации электромагнитного поля и тепловой поток	607
10.3. Когерентный и некогерентный радиационный перенос тепла	612
10.4. Тепловое излучение наноструктур в дальней зоне	614
10.5. Тепловое излучение наноструктур в ближней зоне	615
10.5.1. Тепловое излучение наночастиц.	615
10.5.2. Тепловое излучение между двумя наночастицами	617
10.5.3. Тепловое излучение в ближнем поле с плоской поверхностью.	619
10.5.4. Тепловое излучение через малый вакуумный зазор	623
10.5.5. Тепловое излучение на малых масштабах: некоторые эксперименты	627
10.6. Резонансное туннелирование и увеличение теплового потока	628
10.6.1. Механизм фотонного туннелирования.	632
10.6.2. Индуцирование поверхностными поляритонами пространственной когерентности.	633
10.6.3. Микроскопические и макроскопические уравнения Максвелла	636
10.7. Некоторые задачи наномасштабного радиационного теплообмена	637
10.7.1. Локальный нагрев поверхности и реакция острия сканирующего туннельного микроскопа	637
10.7.2. Теплообмен между двумя наночастицами	639
10.8. Экспериментальные исследования радиационного теплообмена.	642
10.8.1. Радиационный теплообмен между двумя стеклянными (диэлектрическими) параллельными пластинами	642
10.8.2. Радиационный теплообмен между сферой и подложкой	645
10.8.3. Радиационный теплообмен между двумя параллельными металлическими пластинами	648
10.9. Термофотовольтоника в ближнем поле	649
Глава 11. Нанотермоэлектричество	653
11.1. Введение в термоэлектричество	653
11.1.1. Основные понятия	653
11.1.2. Термоэлектрические свойства стандартных материалов	655
11.1.3. Эффективность термоэлектрического преобразования	657
11.1.4. Теоретические основы термоэлектрического преобразования	658
11.1.5. Термоионные системы и преобразователи.	662
11.2. Термоэлектричество наноразмерных систем	667
11.2.1. Термоэлектрический перенос в низкоразмерных системах	668
11.2.2. Термоэлектрические наноматериалы.	678
11.2.3. Термоэлектрические материалы — стратегия на будущее	714
11.3. Термоэлектрические модули и их применение.	730
Список литературы	738

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий, разработка и создание нанобъектов и наносистем в последние годы выявило множество новых задач, связанных с тепловыми свойствами таких систем. Открытие и изучение различных объектов наномира: наночастиц, нанопроволок и нанопроволочных сверхрешеток, нанотрубок, а также сложных наноматериалов на их основе (наножидкостей и нанокомпозитов, кластеров и наноагрегатов, «ковриков» из нанотрубок и т. д.) — показало множество противоречий при использовании описания их тепловых свойств на базе классических закономерностей. Наконец, создание в последнее время сложных устройств на базе нанобъектов (нанотранзисторов, наноэлектромеханических устройств, нанотермоэлектрических устройств и т. д.) требует серьезного анализа тепловых процессов в нанобъектах и наносистемах. Как оказалось, наномир богат новыми неожиданными закономерностями и явлениями, которые напрямую связаны с размерными эффектами, имеющими место на наномасштабах.

Кроме того, постоянная миниатюризация интегральных схем ведет к разработке и созданию наноэлектроники с гигантским уровнем интеграции — сотнями миллионов транзисторов, ассамблированных на одном чипе размером не более нескольких квадратных сантиметров. Плотность схем в такой интеграции возможна, если элементы схемы имеют размер порядка или меньше 10 нм. Однако при такой плотности элементов возникает так называемая энергетическая проблема — отвод энергии диссипации от схемы. Если не будет найдено решение проблемы, то генерация тепла в чипе приведет к невозможности его правильного функционирования и сокращению срока службы. Плотность мощности на таком сильно интегрированном чипе может составлять ~ 100 Вт/см². В случае продолжения интеграции, как это принято проектом ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors — международный план по развитию полупроводниковой промышленности) [1], потребуются привлечение высокоэффективных систем охлаждения интегральной схемы. Это приведет к разработке концептуально новых систем охлаждения (например, на базе нанотермоэлектрических материалов) или к сильному изменению схемной электроники на таком уровне. Большую опасность также представляют горячие пятна (*hot spots*) на чипе — области сильной локализации тепловыделения и значительного повышения температуры.

Помимо проблем отвода тепла на пространственных масштабах чипа, еще одной, не менее серьезной проблемой является теплоперенос на наномасштабах внутри отдельного нанотранзистора. Тенденция новой и более сложной геометрии электронных устройств ведет к более проблематичному отводу тепла, поиску новых материалов.

Однако, к сожалению, уменьшение масштабов влияет на характер самого переноса тепла — уменьшению, например, теплопроводности по сравнению с объемными материалами. Современные проекты устройств оперируют пространственными масштабами компонентов порядка средних длин свободного пробега электронов и фононов (~5–10 нм для электронов и 200–300 нм для фононов в кремнии при комнатной температуре). Мало того, что в таком диапазоне размеров и длин свободного пробега доминируют баллистические (не диффузионные) механизмы переноса, имеет место и существенная неравновесность фононной и электронной подсистем. Электрон-фононные взаимодействия приводят к пространственной неоднородности при генерации фононов. Несмотря на малый вклад в теплоперенос оптических фононов, они могут иметь важное значение при передаче энергии акустическим фононам, которые и вносят в теплоперенос основной вклад. В дополнение к сказанному необходимо иметь в виду, что теплопроводность полупроводниковых пленок с толщиной сравнимой и меньше длины свободного пробега значительно уменьшается вследствие удержания фононов и граничного рассеяния.

Наряду с бурным развитием нанoeлектроники возникли не менее неожиданные приложения нанотехнологий, в частности в энергетике, транспорте, ракетно-космической технике, прикладной химии и т. д. Так, в энергетике появилась возможность создания новых функциональных наноматериалов с удивительными свойствами — механическими, тепловыми (управляемой теплопроводностью, например). Более того, оказалось, что применение наносистем позволяет в некоторых случаях радикально решить новые энергетические проблемы — использование нанотермоэлектрических генераторов и рефрижераторов, получение поверхностей с коэффициентом излучения, существенно превышающим излучение абсолютно черного тела, необычными супергидрофобными и супергидрофильными свойствами.

Наконец, появились и активно исследуются такие объекты, как наножидкости и нанокомпозиты, которые могут использоваться в качестве новых материалов и новых рабочих жидкостей в энергетических установках.

Термогидродинамика течений в мезомасштабных и наномасштабных каналах показала, что классические законы (например, закон *Ньютона трения* на стенке и закон «прилипания» жидкости на стенке) должны иметь иной вид, чем в классической теплофизике. Даже классическая проблема теплофизики — физика кипения и теплообмен при кипении — получила неожиданное развитие: повышение коэффициентов теплоотдачи и значительное увеличение критического теплового потока при использовании наножидкостей или наноструктурированной поверхности. Это позволяет

надеяться на появление не только новых физических закономерностей, ранее не исследованных, но и на существенное изменение некоторых классических подходов в тепловой и атомной энергетике и в транспортных системах.

Настоящая книга посвящена исследованию фундаментальных тепловых процессов в наномасштабных системах.

В главе 1 изложены основные подходы и методы классической теплофизики, основанные на хорошо подтвержденных в микро- и макромасштабах закономерностях переноса тепла. Эта глава является введением в проблемы, излагаемые в книге, с целью краткого изложения хорошо развитых методов изучения процессов переноса тепла, а также основных соотношений и опытных данных без использования читателем других литературных источников.

Глава 2 посвящена изложению представлений об основных объектах наномира, процессах в разрабатываемых устройствах с нанoelementами, и основных экспериментальных методах исследования нанообъектов, в том числе с использованием современных подходов к их изучению.

В главе 3 основное внимание уделено равновесным тепловым свойствам нанообъектов — термодинамике наноструктур. Подробно описано понятие температуры в нанообъектах, приведены методики и основные результаты по вычислению внутренней энергии и теплоемкости наночастиц, нанопроволок и нанотрубок. Показано, что данные нанообъекты имеют отличную от макрообъектов теплоемкость в основном благодаря размерным эффектам и вкладу поверхности.

Глава 4 посвящена основным методам изучения кинетики переноса тепла в наноструктурах. Отмечено, что стандартные методы классической теплофизики имеют ограничения для описания теплопереноса. Рассмотрены особенности вклада различных носителей в механизмы переноса. Представлена схема классификации режимов теплового переноса в зависимости от размерных факторов и вклада волновых эффектов. Указаны пределы этого переноса в различных наноструктурах и наноматериалах. Наибольшее внимание уделено общим методам кинетики переноса тепла в различных приближениях, начиная от формализма Ландауэра, включая описание в рамках уравнения Больцмана в различных приближениях — баллистическом, баллистически-диффузионном, а также перенос тепла на основе радиационного приближения для фононов. Из-за ограниченного объема книги в качестве носителей энергии рассматриваются в основном фононы. Переносу энергии фотонами (радиационный теплоперенос) посвящена отдельная глава.

В главе 4 также рассмотрены вопросы решения уравнения Больцмана численными методами: метод Монте-Карло и уравнение Больцмана на решетке. Специальный раздел посвящен исследованиям теплопереноса в рамках молекулярной динамики — активно развивающемуся в последние годы подходу в кинетике переноса. Описан также развитый недавно метод атомных функций Грина.

Наконец, в главе 4 представлен феноменологический подход к изучению явлений переноса тепла в полупроводниках и диэлектриках — фононная гидродинамика. Хотя последний подход имеет некоторые ограничения к описанию эффектов переноса, он является весьма мощным средством в сравнительно несложных задачах и позволяет исследовать перенос тепла простым (инженерным, по существу) способом.

Глава 5 содержит основные теоретические и экспериментальные сведения о теплопереносе в конкретных наноструктурах — нанопроволоке, нанотрубках, графене и т. п. В главе даны теоретические подходы к вычислению теплопроводности (теплопроводимости) наноструктур, а кроме того, имеется множество опытных данных, подтверждающих важность размерных эффектов и вклада поверхности в теплоперенос.

В главе 6 содержатся основные сведения о важной роли межфазных границ в теплопереносе — граничном термосопротивлении (сопротивлении Капицы). В последние годы стало ясно, что это явление чрезвычайно важно для исследования теплопереноса в наноструктурах, определяя практически без исключений основные тепловые свойства наноматериалов.

Глава 7 посвящена активно развивающемуся в последние годы направлению — нанотермогидродинамике — науке о течениях различных жидкостей в микро- и наноканалах и особенностях поведения жидкостей вблизи стенок, особенно если последние наноструктурированы.

В главе подробно рассмотрены условия на стенке при течении жидкостей со скольжением (длина скольжения и вклад поверхности в длину скольжения и скорость жидкости на стенке). Приведены как экспериментальные данные, так и теоретические результаты, показывающие важность изменения стандартных условий «прилипания» жидкости на стенке. Рассмотрены известные течения (Куэтта, Стокса, Пуазейля и т. д.) в рамках граничных эффектов со скольжением, а также соответствующие им явления переноса тепла (конвективный теплообмен со скольжением).

Кроме того, в главе изучены некоторые особенности термогидродинамики внутри наноструктур, включая двухфазные явления при течении в наномасштабных каналах (например, внутри нанотрубок).

В главе 8 рассмотрены вопросы теплопереноса в нанокompозитах и наножидкостях. Эти наноматериалы в последние годы привлекают большое внимание исследователей и инженеров как перспективные материалы для различных отраслей промышленности. Теплоперенос в них является наиболее важным направлением современных исследований.

Приведены методы описания переноса тепла в рамках приближения эффективной среды и указаны ограничения этого приближения в наноматериалах, требующие введения вклада размерных эффектов и граничного термосопротивления. Показано, что в некоторых ситуациях требуется привлечение кинетических методов описания, необходимых в случаях, когда характерные масштабы наноструктур превышают или сравнимы с длиной свободного пробега носителей. Описан также теплоперенос в нанокompозитах на основе уравнения Больцмана и его моделирование в рамках чис-

ленных методов (Монте-Карло и др.). Дано изложение методов молекулярной динамики для моделирования теплопереноса в нанокompозитах.

Кроме того, представлено большое число опытных данных по переносу тепла в подобных материалах (нанокompозиты на основе полимеров и других базовых материалов с нановключениями в виде наночастиц, нанопроволок, нанопор, нанотрубок и нановолокон).

В главе 8 подробно исследованы вопросы, касающиеся таких наноматериалов, как наножидкости (нанокolloиды). Кроме описания теплопереноса в этих системах на основе приближения эффективной среды изложены и другие подходы, развитые для некоторых явлений теплопереноса, в частности обнаруженного повышения теплопроводности и конвективного теплообмена в подобных наноматериалах по сравнению с базовыми жидкостями, из которых они состоят.

Особое внимание уделено вопросам физики кипения в наножидкостях, поскольку обнаруженные в них закономерности теплообмена заметно отличаются от аналогичных для чистых жидкостей.

В главе 9 приведены экспериментальные и теоретические результаты поведения жидкостей вблизи наноструктурированных поверхностей, рассмотрены вопросы смачивания и растекания различных жидкостей и влияние на последние эффектов наномасштабной поверхности. Дано описание термодинамических основ моделей Венцеля и Касси–Бакстера, а также метастабильных состояний, являющихся важными для понимания эффектов супергидрофильности и супергидрофобности наномасштабных поверхностей. Представлены модели и данные о явлениях электросмачиваемости на подобных поверхностях, очерчен круг возможных приложений подобных эффектов.

Отдельно описаны явления управляемости смачиваемостью и растеканием на наноструктурных поверхностях (тепловой, радиационный, электромагнитный режимы управления), которые имеют важное значение в современных технологиях.

Наконец, специальный раздел главы 9 посвящен физике и теплообмену при кипении жидкостей на наноструктурных поверхностях, где эффекты смачивания и растекания оказываются чрезвычайно важными для явлений переноса тепла при кипении.

Глава 10 посвящена радиационному переносу тепла в наноструктурах. Рассмотрено влияние ближнего поля и нераспространяющихся электромагнитных волн на перенос радиационной энергии фотонов на малых расстояниях от поверхности. Представлены экспериментальные данные и теоретические модели для описания вклада таких размерных эффектов в суммарное тепловое излучение. Показано, что при теплообмене между наночастицами, наночастицей и поверхностью, между двумя поверхностями и т. д., если они находятся на наномасштабных расстояниях друг от друга, имеет место аномальный радиационный перенос, состоящий, в частности, в существенном превышении коэффициента излучения абсолютно черного тела для макроповерхностей.

Указаны некоторые эффекты, связанные с влиянием регулярности наноструктур на явления радиационного переноса. Отмечено, что все изложенные вопросы могут иметь существенное влияние на использование наноматериалов на практике (в энергетике, на транспорте, в авиационно-космической технике и т. д.).

Наконец, в последней главе — главе 11 — дано современное представление о нанотермоэлектричестве (использовании новых наноматериалов для задач термоэлектрического преобразования и термоэлектрического охлаждения) — активно развивающейся области электроники и теплофизики, в рамках которой изучение процессов переноса тепла оказывается чрезвычайно важным. В данной главе представлено описание теплофизических свойств новых термоэлектрических материалов и некоторые модели, в рамках которых удастся не только смоделировать теплоперенос, но и задать новые направления исследований в области оптимизации и повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии и термоэлектрического охлаждения.

Автор благодарит за полезные обсуждения и поддержку чл.-корр. РАН Е. В. Аметистова, акад. РАН А. И. Леонтьева, проф. Б. Сполдинга (Великобритания), проф. О. А. Синкевича, проф. Ю. А. Кузма-Кичту, проф. А. П. Русакова, канд. техн. наук А. Г. Слепнева, канд. техн. наук А. Ф. Гиневского, проф. А. П. Крюкова и многих других заинтересованных лиц, включая студентов и аспирантов. Все замечания по материалу книги автор с благодарностью примет.

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕПЛОФИЗИКА

Классическая теплофизика, достигшая значительных успехов в понимании и описании тепловых процессов в различных системах, основана на фундаментальных законах сохранения массы, импульса и энергии, на законах термодинамики, молекулярно-кинетической теории и получении на их базе уравнений макроскопического описания физических процессов [1–6]. Ниже приведены некоторые основные положения классической теплофизики, которые в дальнейшем будут использоваться при рассмотрении теплофизических эффектов на мезомасштабах и наномасштабах.

1.1. Объекты и методы классической теплофизики. Носители энергии и их основные свойства

Объектами теплофизики являются тела различной природы (газы, конденсированные тела и плазма), для которых возможно статистическое усреднение по физически бесконечно малым объемам. Теплофизика имеет дело с процессами термодинамического равновесия (равновесная термодинамика и ее законы); слабонерновесными состояниями (неравновесная термодинамика), описание которых ведется на языке обобщенных сил и потоков; термогидродинамикой, которая изучает процессы в рамках макроскопических уравнений, базирующихся на законах сохранения и законах термодинамического равновесия; а также с молекулярно-кинетической теорией — физической кинетикой, в рамках которой рассматриваются неравновесные функции распределения и уравнения их эволюции (кинетические уравнения) и которая, кроме того, дает обоснование всех уравнений и соотношений термогидродинамики. При этом микроскопическими объектами могут быть как классические, так и квантовые частицы, подчиняющиеся определенной статистике.

Законы классической теплофизики проверены в многочисленных исследованиях, а также при разработке и создании разнообразных тепловых и им подобных машин и устройств. Их применимость не вызывает сомнения, что дает уверенность в справедливости и обоснованности законов

классической теплофизики. Дадим краткий обзор основных идей и методов теплофизики на больших масштабах (уточнение понятия больших масштабов будет представлено ниже).

Среди понятий носителей энергии и импульса основное место в классической теплофизике занимают свободные носители — атомы и молекулы, электроны и ионы, а также коллективные степени свободы, в том числе коллективные колебания кристаллической решетки (фононы), электроны в конденсированных телах (квазичастицы с определенным законом дисперсии), магноны (коллективные возбуждения спинов), поляритоны и поляроны — квазичастицы, возникающие за счет связей квазичастиц с электромагнитным полем в конденсированных телах.

Эти носители обладают различными степенями свободы — поступательными, вращательными, колебательными или иными внутренними. Помимо этого, носители энергии имеют классическую природу (точечные частицы) или волновую (квантовую). Состояние таких носителей характеризуется набором классических величин (координата и импульс) или задается волновой функцией и дополнительными квантовыми числами. Динамика носителей в первом случае описывается ньютоновской механикой, а во втором — квантовой механикой, что определяет различные уравнения эволюции состояний — уравнения Ньютона (классические носители) или квантовое уравнение эволюции (уравнение Шрёдингера).

Кроме перечисленных носителей в отдельных случаях появляются дополнительные квазичастицы или гибридные состояния перечисленных носителей — магноны, связанные с движением спина, или плазмоны и фонон-поляритоны, связанные со сложными состояниями стандартных носителей и электромагнитного поля. Ансамбли носителей подчиняются в статистическом смысле различным функциям равновесного распределения — Максвелла–Больцмана, Бозе–Эйнштейна (или Планка) и Ферми–Дирака. В табл. 1.1 показаны некоторые основные характеристики базовых носителей энергии.

Таблица 1.1

Основные характеристики носителей энергии

Характеристика	Атомы или молекулы	Электроны	Фононы	Фотоны
Среда или тело	Вакуум или среда	Вакуум или среда	Среда	Вакуум или среда
Статистика	Максвелла–Больцмана	Ферми–Дирака	Бозе–Эйнштейна	Бозе–Эйнштейна
Частота (энергия)	—	От 0 до ∞	От 0 до граничной частоты Дебая	От 0 до ∞
Длина волны, нм (при $T = 300$ К)	$\sim 0,1$	~ 10	~ 1	$\sim 10^5$
Скорость, м/с	$\sim 10^2$	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^8$

1.2. Классическая термодинамика и статистика

Далее приведены основные законы термодинамики и главные положения их обоснования. Кроме того, даны основные термодинамические функции и методы их вычисления. Представлено описание основных принципов классической и квантовой статистик в ансамблях частиц. В заключение раздела приведены соображения об основных ограничениях законов термодинамики на малых пространственно-временных масштабах.

1.2.1. Законы термодинамики

Известно, что законы термодинамики пригодны только для макроскопических тел, поскольку, строго говоря, такие величины, как, например, энтропия, могут быть введены только для «больших» тел [1]. Среди величин, которые не относятся к размерам системы, чисто механические — объем и энергия. При построении соотношений термодинамики обычно не учитывают флуктуации, когда речь идет только о макроскопических состояниях тел.

1.2.1.1. Термодинамическая система

Термодинамической системой называют замкнутую систему, не взаимодействующую с другими системами. В дальнейшем под термодинамической системой будем понимать только макроскопическую систему, для которой справедливы законы и соотношения термодинамики. Поскольку, как уже отмечалось, энтропия относится к макроскопической системе, то и получаемая из нее температура $T^{-1} = dS/dE$ также является макроскопической. Как и энтропия, температура является величиной, имеющей чисто статистические свойства.

1.2.1.2. Первый и второй законы термодинамики

Первое начало (или первый закон) термодинамики о сохранении и превращении энергии применительно к термодинамическим системам гласит: внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния системы и может изменяться только под влиянием внешних воздействий.

Второе начало термодинамики утверждает, что если замкнутая система не находится в состоянии термодинамического равновесия, то с течением времени макроскопическое состояние такой системы изменяется, стремясь к термодинамическому равновесию. Другими словами, энтропия замкнутой системы должна возрастать.

1.2.2. Статистические функции распределения

1.2.2.1. Носители энергии и статистические распределения в их ансамблях

Важнейшим понятием статистической физики являются статистические функции распределения — вероятности состояния всей системы, при

котором часть этой системы находится в состоянии с заданной энергией. Если обозначить такую вероятность как w_n , то ее связь с энергией E_n этого состояния и температурой термостата T задается распределением Гиббса

$$w_n = A \exp[-E_n/(k_B T)],$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Постоянная A находится из условия нормировки — равенства единице суммарной вероятности всех состояний ($\sum_n w_n = 1$):

$$A^{-1} = \sum_n \exp[-E_n/(k_B T)].$$

Тогда в статистике среднее значение любой величины F вычисляется при помощи распределения Гиббса согласно формуле

$$\langle F \rangle = \sum_n F_n w_n = \frac{\sum_n F_n \exp[-E_n/(k_B T)]}{\sum_n \exp[-E_n/(k_B T)]}. \quad (1.1)$$

В классическом пределе выражению (1.1) соответствует функция распределения ρ в фазовом пространстве (\vec{q}, \vec{p}) , если энергия записана как функция координат и импульсов $E(\vec{q}, \vec{p})$:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = A \exp[-E(\vec{q}, \vec{p})/(k_B T)].$$

Нормировочная константа определяется в этом случае как

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = A \int \exp[-E(\vec{q}, \vec{p})/(k_B T)] d\vec{q} d\vec{p}.$$

1.2.2.2. Распределение Максвелла–Больцмана

Если представить полную энергию как сумму кинетической $K(p)$ (зависящей только от импульсов) и потенциальной $U(q)$ (зависящей только от координат) частей, то можно записать вероятность $dw(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}$ в виде

$$dw(\vec{q}, \vec{p}) = A \exp\left[-\frac{K(p)}{k_B T} - \frac{U(q)}{k_B T}\right] d\vec{q} d\vec{p} = A \exp\left[-\frac{K(p)}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{U(q)}{k_B T}\right] d\vec{q} d\vec{p}.$$

Таким образом, вероятности для координат и импульсов независимы друг от друга и могут определяться по отдельности. Найдем распределения для импульсов вида $dw(\vec{p}) = A \exp[-K(p)/(k_B T)] d\vec{p}$. Учитывая, что кинетическая энергия системы равна сумме кинетических энергий частиц $K(\vec{p}) = \sum_i K_i(\vec{p}) = \sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)/(2m)$ (импульсы заданы в декартовых координатах x, y, z), запишем

$$dw(\vec{p}) = \tilde{A} \exp\left[-\sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)/(2mk_B T)\right] dp_x dp_y dp_z,$$

где m — масса.

Постоянная \tilde{A} находится из условия нормировки: $\tilde{A} = (2\pi mk_B T)^{-3/2}$, откуда окончательно имеем

$$dw(\vec{p}) = (2\pi mk_B T)^{-3/2} \exp\left[-\sum_i p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 / (2mk_B T)\right] dp_x dp_y dp_z.$$

Переходя от импульсов к скоростям, получим *распределение Максвелла*

$$dw(v) = [m/(2k_B T)]^{3/2} \exp\left[-\sum_i m(v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2) / (2k_B T)\right] dv_x dv_y dv_z.$$

Удобно записать последнее выражение в сферических координатах (в пространстве скоростей)

$$dw(v) = [m/(2k_B T)]^{3/2} \exp\left\{-\sum_i [mv_i^2 / (2k_B T)]\right\} v^2 \sin\theta d\theta d\phi dv,$$

где v — абсолютная скорость; θ, ϕ — полярный и азимутальный углы, определяющие направление скорости.

Интегрируя по углам, получим вероятность распределения абсолютной скорости

$$dw(v) = 4\pi [m/(2k_B T)]^{3/2} \exp\left\{-\sum_i [mv_i^2 / (2k_B T)]\right\} v^2 dv.$$

1.2.2.3. Распределение для осциллятора

Для дальнейшего изложения представлен случай статистического распределения малых колебаний около положения равновесия (гармонический осциллятор). Согласно классической механике, энергию системы, содержащую N осцилляторов, можно записать в следующей форме:

$$E(q, p) = \sum_{i=1}^N (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) / 2,$$

где q_i, p_i — нормальные координаты колебаний осцилляторов; ω_i — частоты колебаний. Таким образом, энергия системы распадается на сумму независимых энергий, отвечающих каждому осциллятору.

В квантовой механике квантование независимых осцилляторов приводит к энергетическому спектру для суммы колебательных энергий каждого осциллятора

$$E(\omega) = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + n_i \right),$$

где n_i — целые числа; \hbar — постоянная Планка.

Поскольку в общую энергию выражения для энергий отдельных осцилляторов входят аддитивно, можно рассматривать распределение Гиббса для системы осцилляторов независимо для каждого из них. Если бы осцил-

[. . .]

Эта книга стоит в ряду первых в мировой научной литературе монографий, посвященных теплофизике наноразмерных структур. Теплофизика наноструктур – основа для понимания ключевых процессов и явлений в наномире, без глубокого знания которых невозможно современное развитие наноэнергетики, наноэлектроники и оптоэлектроники, нанотермогидродинамики и термоэлектричества наноразмерных систем.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и специалистов в области физики твердого тела, нанотехнологий, физики и техники низких температур, энергетики и теплофизики и других направлений.

Автор монографии – Александр Сергеевич Дмитриев, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой низких температур и директор Центра высоких технологий Национального исследовательского университета «Московский энергетический институт», лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники (1993 г.), лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2001 г.), лауреат премии компании Samsung Electronics в области принтерных технологий и оптоэлектроники (2005 г.), автор более 230 публикаций, 31 патента, 4 монографий, 12 учебников и учебных пособий.

Автор имеет большой опыт преподавания и работы в различных международных организациях и компаниях: Варшавский политехнический институт, Калифорнийский технологический институт, Сеульский национальный университет науки и технологии, Национальный тайваньский университет науки и технологии, Венский технический университет, Харбинский технологический университет, Xerox, Intermagnetics General Corp., Samsung Electronics, Taiwan Falcon Aerospace Corp., K-energy Ltd, SSC Ltd.