

Тепловой транспорт в нанокompозитах ZnO/PMMA

© Х.Т. Игамбердиев¹, Ш.У. Юлдашев^{1,2}, Н.Д. Cho¹, Т.В. Kang¹, Ш.М. Рахимова²

¹ Quantum-Functional Semiconductor Research Center, Dongguk University, Seoul, Korea

² Отдел теплофизики АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

E-mail: khusanti@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 7 сентября 2011 г.)

Измерена теплопроводность композитов оксид цинка-полиметилметакрилат (PMMA). С помощью теоретических моделей оценены величины термического сопротивления интерфейсов ZnO-NW/PMMA (NW — нанопровод) и критический радиус частиц, выше которого возможно повышение теплопроводности композита. На основе этих измерений определена зависимость теплопроводности нанопроводов оксида цинка от их диаметра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального исследовательского фонда Кореи (MEST) (№ 2011-0000016) и гранта фундаментальных исследований АН Узбекистана (грант ФА-Ф2-Ф081).

1. Введение

Полупроводниковые нанопровода оксида цинка (ZnO-NW), являются перспективными для новых наноразмерных электронных и оптоэлектронных устройств, гибридных солнечных элементов [1,2]. Проблемы теплового управления в этих структурах требуют определения величины теплопроводности (λ) нанопроводов, что связано с большими техническими и технологическими трудностями [3,4]. В работах [5,6] была показана принципиальная возможность определения теплопроводности этих систем на базе измерения теплопроводности нанокompозитов полимер-полупроводник, представляет интерес применение этого метода для более широкого круга задач. В то же время создание новых полимерных структур стимулировало развитие проводящих полимерных композитных материалов, содержащих в качестве наполнителя наночастицы, например, InAs [5], фуллеренов, CdS [7,8]. За счет меньшего размера и более равномерного распределения частиц наполнителя для достижения необходимых значений некоторых физических параметров композиционного материала требуется введение меньшего количества наполнителя (всего 0.1–5 wt.%), что позволяет сохранять остальные физические свойства полимера. Привлекательность и перспективность использования композитных материалов на основе оксида цинка в качестве наноразмерного наполнителя связаны с тем, что он, так же как и другие наноматериалы, позволяет получать требуемые характеристики материала при малой нагрузке, однако обладает на два порядка меньшей стоимостью.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния нанопроводов оксида цинка ZnO-NW различной геометрии и ориентации на теплопроводность композита ZnO-NW/полиметилметакрилат (ZnO-NW/PMMA).

2. Образцы и методика измерения

На первом этапе синтез монокристаллических нанопроводов оксида цинка на кремниевой подложке проводился по газотранспортной методике при температурах 800–1000°C без использования катализатора. Высокочистые цинк и кислород (99.995%) были использованы в качестве реагентов; чистота азота, применявшегося в качестве газоносителя, составляла 99.999%. Образцы ZnO-NW различного диаметра, длины и густоты нанопроводов были получены путем изменения условий роста. С помощью рентгеноспектрального микроанализа обнаружены только сигналы цинка и кислорода в соотношении, отвечающем стехиометрии, в результате измерений низкотемпературной ($T = 10$ K) фотолюминесценции подтверждено, что ZnO-NW имеют кристаллическую структуру. Далее образцы ZnO-NW были удалены с кремниевой подложки и смешаны с PMMA. Композит ZnO-NW/PMMA был получен по технологии, аналогичной описанной в [9]. Для сравнения также был подготовлен композит ZnO/PMMA, где были использованы коммерческие кристаллы ZnO с диаметром частиц $\sim 1 \mu\text{m}$. Характеристики изученных композитов приведены в таблице. В заключение на поверхность нанокompозита путем термического испарения наносилась тонкая пленка висмута толщиной порядка 100 nm. Этим обеспечивалась высокая степень черноты поверхности, что гарантирует эффективную и однородную абсорбцию падающего лазерного луча.

Теплопроводность композитов измерялась с использованием модулированного лазерного луча (Angstrom method). Измерения проводились в вакуумном криостате (Janis Research VPF-475) при фиксированных температурах (± 0.05 K) в стационарных условиях в отсутствие каких-либо динамических проблем по методике [10]. Для повышения чувствительности и точности измерений температуропроводности нами была усовершенствована система регистрации ас-сигнала термомпары. Использо-

Параметры композитов ZnO/PMMA

Номер кривой на рис. 1	Компоненты композитов	d_{ZnO} , nm	L_{ZnO} , μm	f	Размер образца, mm
1	PMMA				$2.5 \times 10 \times 0.07$
2	ZnO/PMMA	~ 1000		0.234	$5.0 \times 10 \times 0.07$
3	ZnO-NW/PMMA	~ 40	~ 35	0.119	$5.0 \times 10 \times 0.07$
4	ZnO-NW/PMMA	~ 480	~ 40	0.034	$5.0 \times 10 \times 0.07$

Примечание. d_{ZnO} , L_{ZnO} , f — диаметр, длина и объемная доля ZnO соответственно, ZnO/PMMA — композит с микронными частицами ZnO.

ется цифровой комплекс усилитель–анализатор SR830 („DSP Lock-In Amplifier“), позволяющий определять температуропроводность по формуле

$$D_\varepsilon = \sqrt{D_A D_{\text{ph}}}, \quad (1)$$

где D_A и D_{ph} — величины температуропроводности, определяемые амплитудой и фазой измеренных сигналов соответственно. На основе экспериментально полученных данных по D_ε по формулам, приведенным в [10], рассчитывается теплопроводность λ . Относительная погрешность измерений теплопроводности может быть оценена как величина порядка 5–7%.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости теплопроводности ($\lambda_C \sim T^n$) композитов ZnO-NW/PMMA и для сравнения данные для ZnO/PMMA. Как видно из рис. 1, теплопроводность этих композитов ~ 1.5 – 3.5 раза ($T = 300$ K) больше, чем для пленки PMMA, однако значительно меньше по сравнению с теплопроводностью композита с вертикально ориентированными ZnO-NW [6]. Поскольку

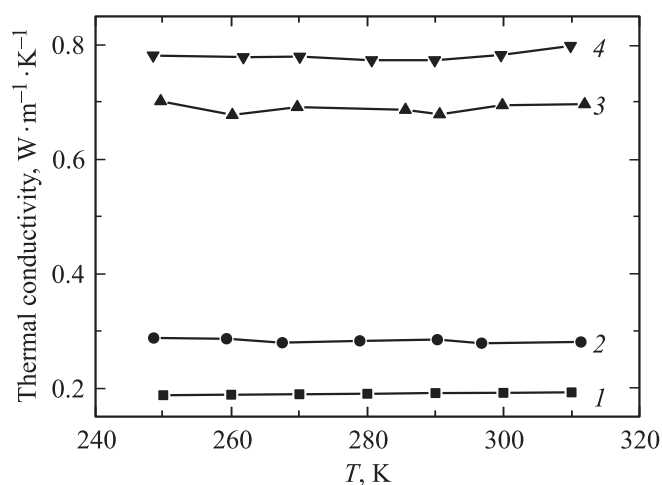


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности тонкой ($\sim 70 \mu\text{m}$) пленки PMMA (1), композита ZnO/PMMA с неориентированными микрочастицами ZnO (2), композита ZnO-NW/PMMA с неориентированными нанопроволоками ZnO диаметром 40 (3) и 480 nm (4).

композит состоит из плотноупакованных ZnO-NW в PMMA и PMMA имеет значительно более низкую величину теплопроводности (λ_0), величина λ_C определяется теплопроводностью ZnO-NW (λ_P). Тем не менее теплоперенос в подобных композитах осуществляется двумя каналами с различной теплопроводностью, при этом теплообмен между ними определяется тепловой проводимостью (G_{eff}) границы раздела сред и критическим радиусом $r_0 = \lambda_0 / G_{\text{eff}}$, который определяет увеличение λ_C ($r > r_0$) или ее уменьшение ($r < r_0$). Мы игнорируем тепловое сопротивление интерфейса $\text{Vi}/\text{композит}$ из-за его очень маленькой величины по сравнению с тепловым сопротивлением самого композита. Известно [11], что наименьшая возможная величина для этого интерфейса при комнатной температуре $G \sim 8 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, в то время как G_0 для ZnO-NW/PMMA толщиной $\sim 70 \mu\text{m}$ равна $\sim 1.8 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

В работах [12,13] предложены методы расчета параметров, определяющих теплоперенос в композитах различной структуры. Для предварительной оценки этих параметров воспользуемся выражениями для наночастиц ZnO/PMMA [12]:

$$\lambda_C = \lambda_0 \left[1 + 3f \frac{\lambda_P (\gamma - 1) - \gamma \lambda_0}{\lambda_P \gamma (\gamma + 2) + 2\gamma \lambda_0} \right], \quad (2)$$

$$\gamma = r G_{\text{eff}} / \lambda_0. \quad (3)$$

Принимая во внимание экспериментальные данные по λ_P субмикронных частиц ZnO [14], можно считать, что в этом случае $G_{\text{eff}} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ и $r_0 \sim 62 \text{ nm}$. Следовательно, в соответствии с результатами работы [12] изменения в теплопроводности относительно слабо зависят от $r G_{\text{eff}}$, но величина λ_C чувствительна к G_{eff} в диапазоне размеров частиц $0.3 < r/r_0 < 0.8$.

С помощью соответствующего анализа экспериментальных данных по теплопроводности ZnO-NW/PMMA также установлено, что $G_{\text{eff}} \approx 8 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ и теплопроводность композита. В этом случае определяется в большей степени соотношением λ_P / λ_0 , чем величиной G_{eff} .

Одним из результатов настоящей работы является экспериментально наблюдаемое повышение теплопроводности композита в ~ 1.5 – 3.5 раза ($T = 300$ K) при введении ZnO в PMMA. Повышение теплопроводности в ~ 2.6 раза наблюдалось также в качественно подобном композите InAs/PMMA [5]. В [12] повышение теплопроводности в композите $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ незначительно

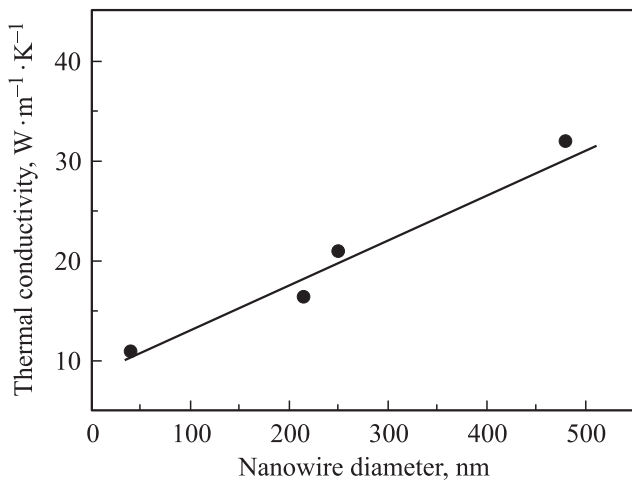


Рис. 2. Зависимость теплопроводности нанопроволок ZnO от их диаметра при комнатной температуре.

(3–5%). В [15] экспериментально показано значительное снижение (при $T = 300$ К) теплопроводности композита $C_{60}/PMMA$ при увеличении концентрации C_{60} . Концентрационная зависимость теплопроводности исследованных образцов показывает, что уже при 1 wt.% фуллерена происходит спад теплопроводности на 20%.

Как отмечалось выше, вероятнее всего, это обусловлено тепловой проводимостью G_{eff} границы раздела сред и критическим радиусом $r_0 = \lambda_0/G_{\text{eff}}$, который определяет увеличение λ_c ($r > r_0$) или ее уменьшение ($r < r_0$). С другой стороны, при расчетах G_{eff} и анализе экспериментальных результатов для λ_c считается, что теплофизические свойства граничного слоя матрицы остаются неизменными, однако в ряде работ, например [16,17], показано, что при низких концентрациях ($f < 1$) вблизи наполнителя возможно образование пограничных слоев матрицы с отличительными физическими параметрами, приводящих к существенному увеличению теплопроводности. Так, в [8] было показано, что увеличение физических параметров, например термостабильности, обусловлено именно присутствием нанокристаллов ZnO в исходном мономере, их влиянием на полимеризацию PMMA и в конечном счете на структуру композита.

Как отмечалось выше, основной целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по теплопроводности λ_p ZnO-NW, поэтому в первую очередь необходимо выделить из λ_c величину λ_p . Для этого мы использовали результаты работы [13]. Согласно этой модели, эффективная теплопроводность композита с полностью разориентированными нанопроводами выражается как

$$\lambda_c = \lambda_0 \frac{3 + f[2\beta_{11}(1 - L_{11}) + \beta_{33}(1 - L_{33})]}{3 - f(2\beta_{11}L_{11} + \beta_{33}L_{33})}, \quad (4)$$

$$\beta_{ii} = \frac{\lambda_c - \lambda_0}{\lambda_0 L_{ii}(\lambda_c - \lambda_0)}, \quad (5)$$

где L_{ii} — геометрический фактор [18]. Для ZnO-NW отношение длины к диаметру большое, так что $L_{11} = 0.5$

и $L_{33} = 0$. Используя (4) и (5), мы получили значения теплопроводности 32 и 11 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ для ZnO-NW с диаметром 480 и 40 nm соответственно. На рис. 2 представлена зависимость теплопроводности нанопроволок ZnO-NW от их диаметра. Эти данные качественно согласуются с расчетными величинами λ_p , полученными в теоретической модели [19,20] в предположении дополнительного фонов-граничного рассеяния со временем релаксации $\tau_b^{-1} = v/d$ (v — средняя скорость звука, d — диаметр ZnO-NW).

4. Заключение

На основе измерений теплопроводности композитов ZnO-NW/PMMA установлено, что теплопроводность ZnO-NW значительно уменьшается с уменьшением диаметра. Показано, что это обусловлено усилением роли фонов-граничных процессов рассеяния. Экспериментальные результаты могут быть полезными при разработке новых композитных материалов на основе оксида цинка и PMMA, а также как метод определения теплопроводности нанопроводов.

Список литературы

- [1] Z.L. Wang, J. Song. *Science* **312**, 242 (2006).
- [2] Y.Y. Huang, L.Y. Chen, C.H. Chang, Y.H. Sun, Y.W. Cheng, M.Y. Ke, Y.H. Lu, H.C. Kuo, J.J. Huang. *Nanotechnology* **22**, 045 202 (2011).
- [3] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2934 (2003).
- [4] W. Roh, S.Y. Jang, J. Kang, S. Lee, J.S. Noh, W. Kim, J. Park, W. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 103 101 (2010).
- [5] A.I. Persson, Y.K. Koh, D.G. Cahill, L. Samuelson, H. Linke. *Nanolett.* **9**, 4484 (2009).
- [6] Kh. Igamberdiev, Sh. Yuldashev, H.D. Cho, T.W. Kang, A. Shashk. *Appl. Phys. Express* **4**, 015 001 (2011).
- [7] B.Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. *Adv. Mater.* **22**, 5226 (2010).
- [8] J. Kuljanin-Jakovljević, Z. Stojanović, J.M. Nedeljkovi. *J. Mater. Sci.* **41**, 5014 (2006).
- [9] M.M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 763 (2006).
- [10] R. Kato, A. Maesono, R.P. Tye. *Int. J. Thermophys.* **20**, 977 (1999).
- [11] H.K. Lyeo, D.G. Cahill. *Phys. Rev. B* **73**, 144 301 (2006).
- [12] Sh.A. Putham, D.G. Cahill. *Appl. Phys.* **94**, 10, 6785 (2003).
- [13] C.W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter. *J. Appl. Phys.* **81**, 6692 (1997).
- [14] T. Olorunoyemi, A. Birboin, Y. Carmel, O.C. Wilson, I.K. Lloyd. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 5, 1249 (2002).
- [15] Т.Х. Салихов, С.Х. Табаров, Д. Рашидов, Ш. Туйчиев, А. Хуссейн. *Письма в ЖТФ* **35**, 21, 75 (2009).
- [16] В.И. Веттерген, А.Я. Башкарев, М.А. Сулов. *Письма в ЖТФ*, **33**, 20, 37 (2007).
- [17] А.М. Абызов, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов. *ФТТ* **53**, 48 (2011).
- [18] C.-W. Nan. *J. Appl. Phys.* **76**, 1155 (1994).
- [19] J. Callaway. *J. Phys. Rev.* **113**, 1046 (1959).
- [20] D.T. Morelli, J.P. Heremans, G.A. Slack. *Phys. Rev. B* **66**, 195 304 (2002).