

13,05

Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности в тонких пленках на основе одностенных углеродных нанотрубок

© И.А. Тамбасов¹, А.С. Воронин^{2,5}, Н.П. Евсевская³, Ю.М. Кузнецов⁴, А.В. Лукьяненко^{1,5},
Е.В. Тамбасова⁶, М.О. Горнаков¹, М.В. Дорохин⁴, Ю.Ю. Логинов⁶

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

⁴ Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

⁵ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

⁶ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

E-mail: tambasov_igor@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 21 января 2020 г.

Принята к публикации 21 января 2020 г.

Тонкие пленки на основе одностенных углеродных нанотрубок с толщиной от 11 ± 3 до 157 ± 18 нм были сформированы с помощью вакуумной фильтрации. Коэффициент теплопроводности в тонких пленках был исследован в зависимости от толщины и температуры до 450 К с помощью 3ω -метода. Обнаружено, что в области 49 нм подведенное тепло от золотой полоски начинало эффективно распространяться в плоскость тонкой пленки. Коэффициент теплопроводности для тонких пленок с толщиной от 49 ± 8 нм был измерен согласно 3ω -метода для объемных образцов. Было обнаружено, что коэффициент теплопроводности в тонких пленках на основе одностенных углеродных нанотрубок сильно зависит от толщины и температуры. Коэффициент теплопроводности резко повышался (~ 60 раз) при увеличении толщины с 11 ± 3 до 65 ± 4 нм. Кроме этого, было выявлено, что коэффициент теплопроводности для 157 ± 18 нм тонкой пленки стремительно уменьшался с 211 ± 11 до $27.5 \pm 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для 300 и 450 К соответственно.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки, вакуумная фильтрация, тонкие пленки, коэффициент теплопроводности.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49358.625

1. Введение

Ключевыми материалами для гибкой электроники являются различные аллотропные формы углерода [1,2]. С точки зрения разработки и создания реальных прототипов гибкой электроники перспективными являются одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [1,3]. Для гибкой электроники, в том числе для гибких термоэлектрических преобразователей [4] на основе ОУНТ, необходимо знать механизм теплопереноса. Перенос тепла в системах на основе ОУНТ достаточно сложный и зависит от сформированной структуры системы. Механизм переноса тепла в единичных одностенных и многостенных углеродных нанотрубках имеет фононную природу [5]. В случае, когда длина свободного пробега фонона больше, чем длина нанотрубки, имеет место баллистический фононный транспорт [6]. Основным каналом диссипации является фонон-фононное рассеяние на дефектах кристаллической решетки. В большинстве прикладных

задач используются тонкие пленки на основе именно одностенных углеродных нанотрубок [1–3,7]. В пленках появляется новый эффективный канал рассеяния, связанный с контактами между нанотрубками. В обзорных работах [8,9] было показано, что коэффициент теплопроводности в структурах на основе углеродных нанотрубок может изменяться от 0.1 до $6600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Таким образом, экспериментальные исследования коэффициента теплопроводности в пленочных системах на основе ОУНТ, в зависимости от толщины пленки и геометрических характеристик отдельных нанотрубок (длина, диаметр), являются ключевыми задачами.

В настоящей работе впервые представлены измерения коэффициента теплопроводности в тонких пленках на основе промышленно доступных ОУНТ с помощью 3ω -метода. Сильная зависимость коэффициента теплопроводности от толщины и температуры была обнаружена.

2. Методика получения и исследования пленок

Для приготовления водных дисперсий было использовано сухое сырье ОУНТ (Tuball, OCSiAl) и ПАВ холат натрия (2% весовых в водной дисперсии). Такие одностенные углеродные нанотрубки, согласно предыдущим исследованиям [3,10], имели диаметр в диапазоне $\sim 1.6\text{--}1.9$ nm. Тонкие пленки на основе ОУНТ были получены методом вакуумной фильтрации. Подробное описание методики получения дисперсий и тонких пленок на основе ОУНТ можно найти в работе [10]. В качестве подложки использовалось дисплейное стекло производства AGC. Толщина пленок ОУНТ определялась методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi TM7700) в режиме съемки поперечного сечения [10,11]. Здесь стоит отметить, что тонкие пленки на основе углеродных нанотрубок были неоднородны по толщине [10]. Для каждого образца по изображению поперечного сечения было проведено 10 замеров для анализа толщины пленки. Толщина тонкой пленки определялась как среднее арифметическое из 10 замеров со среднеквадратичным отклонением. Таким образом, в настоящей работе исследовались пленки ОУНТ с толщинами 11 ± 3 , 34 ± 12 , 49 ± 8 , 65 ± 4 и 157 ± 18 nm соответственно. Морфология поверхности тонких пленок определялась с помощью атомно-силового микроскопа DPN 5000 производства Nanoink.

Для измерения коэффициента теплопроводности в тонких ОУНТ пленках использовался 3ω -метод. Для этой цели на каждой пленке ОУНТ были сформированы золотые полоски с помощью оптической фотолитографии. Длина каждой золотой полоски была 3 mm, ширина $20 \mu\text{m}$ и толщина 40 nm. Диэлектрический слой Al_2O_3 между тонкой ОУНТ-пленкой и золотой плоской использовался для обеспечения электрической изоляции. Толщина слоя Al_2O_3 была ~ 7 nm. Такая толщина Al_2O_3 обеспечивала электрическую изоляцию и вносила минимальную погрешность в величину коэффициента теплопроводности измеряемой тонкой пленки. Слои золото и Al_2O_3 на стеклянной подложке и тонких ОУНТ-пленках были получены с помощью электронно-лучевого осаждения в одном технологическом процессе. Далее будет подразумеваться, что при измерении частотной зависимости подложки измеряется по сути система слой Al_2O_3 (7 nm)/стеклянная подложка.

Источник-измеритель Keithley 6221 использовался для задания переменного тока, который протекал через золотую полоску согласно методике 3ω . Селективный вольтметр SR810 Stanford Research System был использован для измерения амплитуды генерируемой 3 гармонике. Измерения коэффициента теплопроводности в тонких ОУНТ пленках были проведены в температурном диапазоне 300–450 K. Все измерения проводились в вакууме с остаточным давлением менее 3 Pa.

Исследование коэффициента теплопроводности в тонких пленках имеет свои особенности. В рамках 3ω -мето-

да были проведены измерения $U_{3\omega}$ от $\text{Ln}(2\omega)$ -подложки, где $U_{3\omega}$ — амплитуда генерируемого напряжения на утроенной частоте, а ω — частота переменного тока, подаваемого на золотую полоску. Далее были проведены измерения $U_{3\omega}$ от $\text{Ln}(2\omega)$ системы пленка/подложка. Из зависимостей $U_{3\omega}$ от $\text{Ln}(2\omega)$ находилась линейная часть. После этого была сделана линейная аппроксимация для этих двух зависимостей. Разница между константами системы пленка/подложка и подложка, полученных при аппроксимации зависимостей $U_{3\omega}$ от $\text{Ln}(2\omega)$ в линейной части, определяет коэффициент теплопроводности тонкой пленки. Согласно 3ω -методике [12] коэффициент теплопроводности κ для тонкой пленки выделяется как частотно независимое слагаемое

$$\Delta T_{\text{film}} = \frac{2U_{3\omega \text{ film/substrate}}}{I_{\omega \text{ film/substrate}} R_2 \alpha} - \frac{2U_{3\omega \text{ substrate}}}{I_{\omega \text{ substrate}} R_1 \alpha} = \frac{Pt}{(\kappa 2b)}, \quad (1)$$

$$\kappa = \frac{Pt}{(\Delta T_{\text{film}} l 2b)}, \quad (2)$$

где $U_{3\omega \text{ film/substrate}}$ — амплитуда напряжения на утроенной частоте в системе пленка/подложка; $I_{\omega \text{ film/substrate}}$ — амплитуда тока на основной частоте в системе пленка/подложка; α — температурный коэффициент электрического сопротивления золотой полоски; R_1 и R_2 — электрические сопротивления золотых полосок, используемых для измерения подложки и системы пленка/подложка; $U_{3\omega \text{ substrate}}$ амплитуда напряжения на утроенной частоте при измерении подложки; $I_{\omega \text{ substrate}}$ — амплитуда тока на основной частоте при измерении подложки; P — мощность, подаваемая на золотую полоску; t — толщина исследуемой пленки; κ_{film} — коэффициент теплопроводности тонкой пленки, l и b — длина и полуширина золотой полоски соответственно. По сути, тонкая пленка выступает как добавочное термическое сопротивление [12]. Главным условием измерения является одинаковый разогрев подложки и системы пленка/подложка. Для этой цели подбираются необходимые токи на основной гармонике исходя из сопротивлений золотых полосок и величины α . Таким образом, при одинаковом разогреве, зависимость $U_{3\omega}(\text{Ln}(2\omega))$ для системы пленка/подложка будет параллельна зависимости $U_{3\omega}(\text{Ln}(2\omega))$ для подложки.

Если тепловой поток от золотой полоски распространяется вглубь на расстояние меньше, чем толщина пленки, то тогда используется подход для измерения объемных образцов согласно 3ω метода [13]. В этом случае коэффициент теплопроводности пленки будет определяться по следующей формуле:

$$\kappa = -\frac{I_{\omega \text{ film/substrate}}^3 R_2^2 \alpha}{4l\pi} \frac{\partial \ln(2\omega)}{\partial U_{3\omega}}, \quad (3)$$

где $\partial \ln(2\omega)/\partial U_{3\omega}$ является обратной величиной углового коэффициента линейной части функции $U_{3\omega}(\text{Ln}(2\omega))$. Угловой коэффициент находится также с помощью линейной аппроксимации.

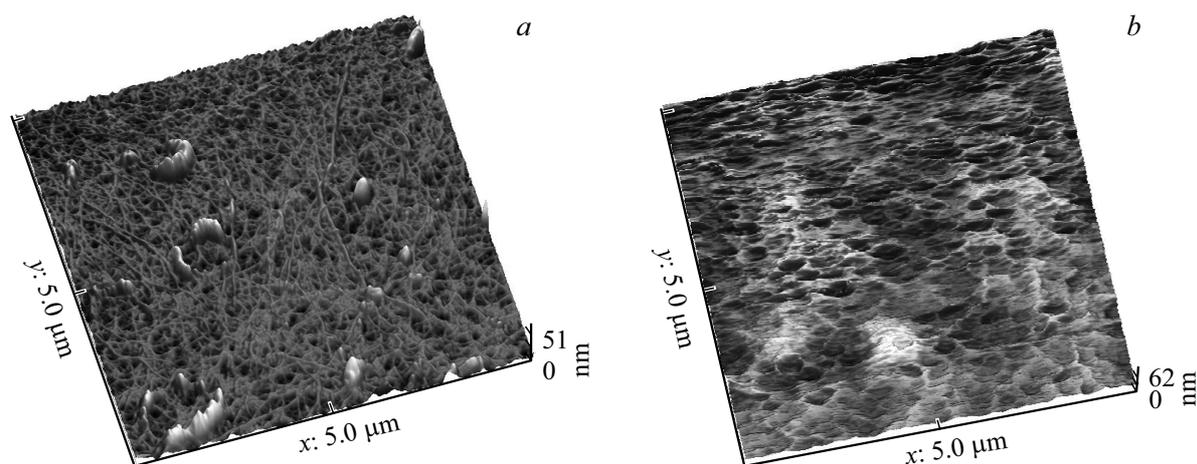


Рис. 1. Изображение поверхности тонкой ОУНТ-пленки с толщиной 11 ± 3 (a) и 157 ± 18 (b) nm, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии.

3ω -метод является достаточно точным методом измерения коэффициента теплопроводности в тонких пленках. В нашем случае, относительная ошибка измерения составляет $\leq 5\%$. Главный вклад в ошибку измерения вносит ошибка определения температурного коэффициента электрического сопротивления золотой полоски и ошибка определения наклона экспериментальной зависимости $U_{3\omega}$ от $\ln(2\omega)$. Авторы работ [13–15] также отмечали, что относительная ошибка измерения коэффициента теплопроводности с помощью 3ω -метода была не более 2%.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Поверхность тонкой пленки на основе одностенных углеродных нанотрубок с толщиной 11 ± 3 и 157 ± 18 nm представлена на рис. 1, a и b соответственно.

На поверхности тонкой ОУНТ-пленки с толщиной 11 ± 3 nm различимы отдельные нанотрубки. Также, наблюдается более пористая поверхность по сравнению с 157 ± 18 nm ОУНТ-пленкой.

На рис. 2 представлена зависимость ΔT от $\ln(2\omega)$ для 5 образцов тонких ОУНТ-пленок, а также для стеклянной подложки.

Как видно из рис. 2, только зависимости ΔT от $\ln(2\omega)$ тонких ОУНТ пленок с толщиной 11 ± 3 и 34 ± 12 nm параллельны относительно зависимости подложки. Это означает, что тепловой поток от золотой полоски проходит через тонкую ОУНТ пленку в подложку. В этом случае коэффициент теплопроводности рассчитывается согласно формуле (2). Интересный эффект наблюдается, когда толщина ОУНТ-пленки составляет 49 ± 8 nm. На рис. 2. показано, что зависимость ΔT от $\ln(2\omega)$ резко меняет наклон относительно зависимости для подложки. Физически эту ситуацию можно объяснять тем, что

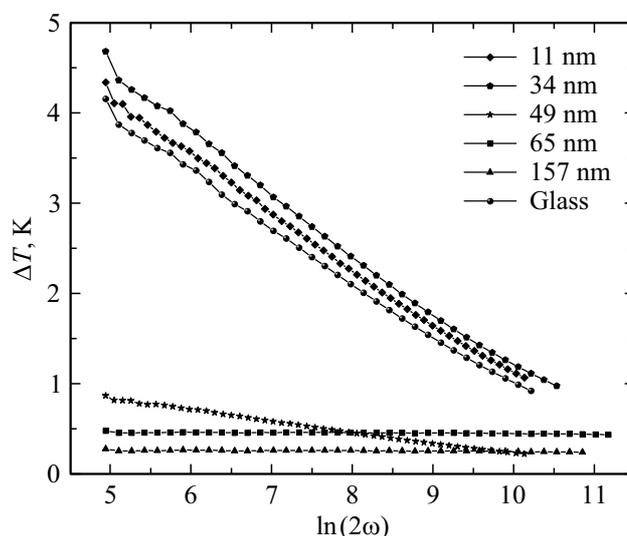


Рис. 2. Зависимость ΔT от $\ln(2\omega)$ для стеклянной подложки и тонких ОУНТ-пленок с толщиной 11, 34, 49, 65 и 157 nm, полученных с помощью вакуумной фильтрации.

тепловой поток эффективно растекается в плоскость пленки. Исследуемая тонкая ОУНТ-пленка является системой уложенных в плоскость одностенных углеродных нанотрубок. В экспериментальной работе [16] было показано, что коэффициент теплопроводности индивидуальной одностенной углеродной нанотрубки достигает $3500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. В конечном счете, система из таких нанотрубок может распределять тепловой поток в плоскость пленки. Однако часть теплового потока может пойти до подложки. Этот случай является самым сложным с точки зрения расчета коэффициента теплопроводности тонкой ОУНТ-пленки, поскольку неизвестно соотношение пройденного теплового потока в подложку к распределенному тепловому потоку в плоскости. При толщинах 65 ± 4 и 157 ± 18 nm наклоны зависимостей ΔT

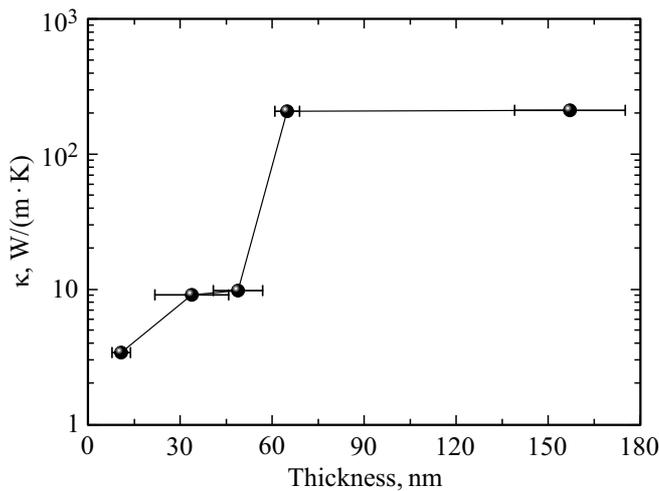


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности от толщины пленки при комнатной температуре.

от $\text{Ln}(2\omega)$ полностью не совпадают с зависимостью для подложки. В этой ситуации тепловой поток полностью растекается в плоскость тонкой ОУНТ-пленки и не проходит через границу пленка/подложка. Таким образом, для расчета коэффициента теплопроводности в тонких ОУНТ-пленках с толщиной 11 ± 3 и 34 ± 12 nm использовалась формула 2, а для пленок с толщиной 49 ± 8 , 65 ± 4 и 157 ± 18 nm использовалась формула 3.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента теплопроводности от толщины для тонких ОУНТ-пленок.

Из рис. 3 видно, что коэффициент теплопроводности сильно зависит от толщины пленки. При толщине пленки 11 ± 3 nm коэффициент теплопроводности составлял $3.42 \pm 0.17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Однако, при толщине 65 ± 4 nm коэффициент теплопроводности достигал $208 \pm 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Отношение коэффициента теплопроводности для 65 ± 4 nm к 11 ± 3 nm пленке составило ~ 60 . Дальнейшее увеличение толщины пленки практически не влияет на значение коэффициента теплопроводности. Так, для 157 ± 18 nm пленки коэффициент теплопроводности был $211 \pm 11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Нами было найдено всего несколько работ [17,18], в которых было показано, что коэффициент теплопроводности зависит от толщины пленки. В данных работах было обнаружено, что коэффициент теплопроводности увеличивается при увеличении толщины пленки. Однако нами не было обнаружено в научных работах такой сильной зависимости коэффициента теплопроводности от толщины. Возможно, что при малых толщинах тонкие ОУНТ-пленки формируются с большими порами по сравнению с толстыми пленками. Вероятно, что это приводит к снижению коэффициента теплопроводности. Здесь стоит отметить, что для тонкой пленки с толщиной 49 ± 8 nm значение коэффициента теплопроводности является заниженным, поскольку часть теплового

потока доходит до подложки. При этом расчет проводился по формуле 3 для массивных образцов. Тем не менее, впервые было обнаружено, что критической толщиной тонких ОУНТ-пленок, при которой тепловой поток эффективно растекается в плоскость пленки, и нет зависимости от подложки, является 49 ± 8 nm.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности представлена на рис. 4.

Коэффициент теплопроводности, как видно из рис. 4, для пленок с толщиной 11 ± 3 и 34 ± 12 nm относительно слабо зависит от температуры. Начиная с толщины 49 ± 8 nm коэффициент теплопроводности начинает увеличиваться с 375 K. При температуре 450 K коэффициент теплопроводности имел значение $12.6 \pm 0.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Сильный температурный эффект наблюдался при толщинах 65 ± 4 и 157 ± 18 nm. При увеличении температуры коэффициент теплопроводности резко начал уменьшаться с $211 \pm 11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 300 K до $27.5 \pm 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 450 K. Изменение составило ~ 8 раз. Стоит отметить, что значение $211 \pm 11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 300 K хорошо коррелирует со значением коэффициента теплопроводности для 5 μm пленки ОУНТ [19]. В научной литературе было найдено несколько работ, в которых коэффициент теплопроводности тонких ОУНТ-пленок был измерен при температуре выше комнатной [20,21]. В целом можно отметить схожую температурную зависимость коэффициента теплопроводности для тонких ОУНТ-пленок. Однако, такого сильного температурного эффекта как для 65 ± 4 и 157 ± 18 nm пленок не было обнаружено. Одним из возможных объяснений такой температурной зависимости коэффициента теплопроводности может быть большое фоновое рассеяние на границе между нанотрубками [20].

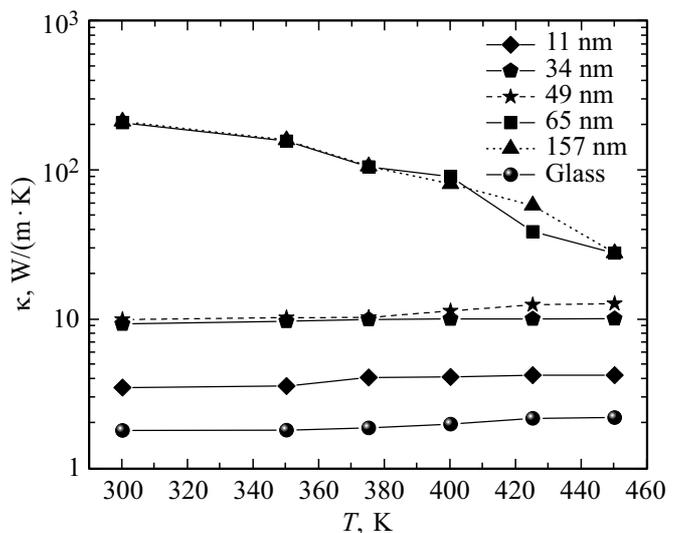


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для тонких ОУНТ-пленок с толщиной 11, 34, 49, 65 и 157 nm.

Таким образом, полученные в настоящей работе зависимости коэффициента теплопроводности от толщины и температуры могут быть полезны для разработки гибкой электроники и термоэлектрических преобразователей на основе ОУНТ.

4. Заключение

В настоящей работе были сформированы тонкие ОУНТ-пленки толщиной 11 ± 3 , 34 ± 12 , 49 ± 8 , 65 ± 4 и 157 ± 18 нм с помощью вакуумной фильтрации. Для измерения коэффициента теплопроводности в тонких ОУНТ-пленках использовался 3ω -метод. Температурные измерения коэффициента теплопроводности были проведены в температурном диапазоне 300 ± 450 К. Впервые была обнаружена переходная толщина в области 49 нм для тонких ОУНТ-пленок, при которой коэффициент теплопроводности измерялся без учета подложки. Обнаружена сильная зависимость коэффициента теплопроводности от толщины. Изменение толщины с 11 ± 3 до 65 ± 4 нм приводило к увеличению коэффициента теплопроводности примерно в 60 раз. Сильный температурный эффект наблюдался для 65 ± 4 и 157 ± 18 нм пленок. Коэффициент теплопроводности 157 ± 18 нм пленки стремительно уменьшался с $211 \pm 11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 300 К до $27.5 \pm 1.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при 450 К. Изменение составило ~ 8 раз. Найденные зависимости коэффициента теплопроводности от толщины и температуры могут быть использованы при разработке гибкой электроники и термоэлектрических преобразователей на основе ОУНТ.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта: „Исследование коэффициента теплопроводности и структурных особенностей в тонких наноструктурированных оксидных пленках, перспективных для термоэлектрического применения“ (проект № 18-42-243010) и стипендии Президента Российской Федерации (СП-2235.2019.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Park, M. Vosguerichian, Z.A. Bao. *Nanoscale* **5**, 1727 (2013).
- [2] T. Cheng, Y.Z. Zhang, W.Y. Lai, W. Huang. *Adv. Mater.* **27**, 3349 (2015).
- [3] I.A. Tambasov, A.S. Voronin, N.P. Evsevskaya, M.N. Volochaev, Y.V. Fadeev, A.S. Krylov, A.S. Aleksandrovskii, A.V. Luk'yanenko, S.R. Abelyan, E.V. Tambasova. *Phys. Solid State* **60**, 2649 (2018).
- [4] J.L. Blackburn, A.J. Ferguson, C. Cho, J.C. Grunlan. *Adv. Mater.* **30**, 1704386 (2018).
- [5] A.V. Eletskii. *Phys. Usp.* **52**, 209 (2009).
- [6] E. Brown, L. Hao, J.C. Gallop, J.C. Macfarlane. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 023107 (2005).
- [7] A. Kamyshny, S. Magdassi. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1712 (2019).
- [8] B. Kumaneck, D. Janas. *J. Mater. Sci.* **54**, 7397 (2019).
- [9] A.D. Avery, B.H. Zhou, J. Lee, E.S. Lee, E.M. Miller, R. Ihly, D. Wesenberg, K.S. Mistry, S.L. Guillot, B.L. Zink, Y.H. Kim, J.L. Blackburn, A.J. Ferguson. *Nature Energy* **1**, 16033 (2016).
- [10] I.A. Tambasov, A.S. Voronin, N.P. Evsevskaya, M.N. Volochaev, Y.V. Fadeev, M.M. Simunin, A.S. Aleksandrovskiy, T.E. Smolyarova, S.R. Abelian, E.V. Tambasova, M.O. Gornakov, V.A. Eremina, Y.M. Kuznetsov, M.V. Dorokhin, E.D. Obratsova. *Physica E* **114**, 113619 (2019).
- [11] I.A. Tambasov, M.N. Volochaev, A.S. Voronin, N.P. Evsevskaya, A.N. Masyugin, A.S. Aleksandrovskii, T.E. Smolyarova, I.V. Nemtsev, S.A. Lyashchenko, G.N. Bondarenko, E.V. Tambasova. *Phys. Solid State* **61**, 1904 (2019).
- [12] D.G. Cahill, M. Katiyar, J.R. Abelson. *Phys. Rev. B* **50**, 6077 (1994).
- [13] D.G. Cahill. *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- [14] F. Chen, J. Shulman, Y. Xue, C.W. Chu, G.S. Nolas. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4578 (2004).
- [15] D.W. Oh, A. Jain, J.K. Eaton, K.E. Goodson, J.S. Lee. *Int. J. Heat Fluid Fl* **29**, 1456 (2008).
- [16] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K.E. Goodson, H.J. Dai. *Nano Lett.* **6**, 96 (2006).
- [17] S. Yoshida, Y. Feng, C. Delacou, T. Inoue, R. Xiang, R. Kometani, S. Chiashi, E.I. Kauppinen, S. Maruyama. *Nanotechnology* **28**, 185701 (2017).
- [18] Y. Feng, T. Inoue, M. Watanabe, S. Yoshida, Y. Qian, R. Xiang, E.I. Kauppinen, S. Chiashi, S. Maruyama. *Jpn J. Appl. Phys.* **57**, 075101 (2018).
- [19] J. Hone, M.C. Llaguno, N.M. Nemes, A.T. Johnson, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, R.E. Smalley. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666 (2000).
- [20] A. Duzynska, A. Taube, K.P. Korona, J. Judek, M. Zdrojek. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 183108 (2015).
- [21] M. Yarali, J. Hao, M. Khodadadi, H. Brahmii, S. Chen, V.G. Hadjiev, Y.J. Jung, A. Mavrokefalos. *Rsc Advances* **7**, 14078 (2017).

Редактор Д.В. Жуманов