

Исследование теплопроводящих свойств мультиграфена

Ф.К. Ильясов, М.Ф. Булатов

Астраханский государственный университет, физико-технический факультет,
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, ilyasov@aspu.ru

Кремний, наиболее распространенный электронный материал, имеет не очень хорошие тепловые свойства (его коэффициент теплопроводности $K = 149$ Вт/м·К). В настоящее время в качестве теплоотводов в полупроводниковых приборах рассматриваются различные аллотропные модификации углерода, включая алмаз, графит и углеродные нанотрубки, которые обладают высокой теплопроводностью. Проведенные недавно исследования свободно подвешенного листа графена показали, что эта модификация углерода имеет $K = 4840-5300$ Вт/м·К [1], это значительно выше, чем у изотопически чистого алмаза (3320 Вт/м·К) и однослойных углеродных нанотрубок (3500 Вт/м·К [2]). В то же время, было выявлено значительное снижение коэффициента теплопроводности графена с увеличением количества слоёв, но даже в случае свободного четырёхслойного графена значения K остаются на уровне 1300 Вт/м·К [3]). Благодаря своим уникальным тепловым свойствам, графен можно будет использовать в некоторых специфических целях, таких как теплоизоляционные материалы, интерфейс для чипов и электроды в фотоэлектрических солнечных элементах [4].

Наиболее вероятно, что в будущем электронные устройства будут изготавливаться на основе графеновых слоёв, выращенных на различных подложках [5, 6]. В то же время недавние исследования показали, что контакт с материалом подложки приводит к значительному уменьшению теплопроводящих свойств графена. Авторами работы [7] было обнаружено резкое падение его теплопроводности в присутствии SiO_2 подложки до $K = 600$ Вт/м·К. Разработанная ими теоретическая модель показывает, что внеплоскостные моды колебаний кристаллической решетки дают большой вклад в высокую теплопроводность свободного графена и подавляются при контакте графенового листа с другим материалом. Было сделано предположение, что увеличение теплопроводности материала в целом будет возможно, если использовать мультиграфен. В этом случае влияние подложки на верхний слой графена будет слабее, чем на нижележащие слои.

Таким образом, исследования, посвященные изучению влияния выбора подложки и количества слоёв мультиграфена на его тепловые свойства, имеют особое значение и открывают новые возможности в целенаправленном влиянии на свойства этого уникального материала.

Синтез мультиграфена проводился методом *CVD*. Подложкой – катализатором для проведения *CVD*-процесса была тонкая Ni пленка толщиной $d = 300$ нм, полученная методом плазменного напыления на Si пластину $d = 0,5$ мм, покрытую SiO_2 $d = 1$ мкм, планарные размеры образца были 12x12 мм. Синтез осуществлялся в среде пропилена при температуре 400°C, в вакуумной камере при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., время протекания процесса 4 мин., с последующим быстрым охлаждением образцов до 25°C со скоростью 15°C/мин. Для определения параметра решетки Ni и ориентации монокристаллов подложки-катализатора в работе использовалась рентгеновская дифрактометрия. Параметры образцов определялись на рентгеновском дифрактометре *STOE STADI-P* (CuK_α -излучение), при комнатной температуре, в интервале углов 2θ : $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Погрешность определения параметров решетки составляла $\pm 0,0001$ нм.

Согласно данным рентгенографического исследования параметр решетки Ni был равен $a = 0,3511$ нм, ориентация (111). Такой выбор подложки позволил достигнуть наименьших рассогласований между ее кристаллической структурой и структурой наноуглеродной пленки на ее поверхности (параметр решетки графена $a = 0,246$ нм [8]).

В работе коэффициент поверхностной теплопроводности K определялся методом «Горячего Диска» на установке *Hot Disk Thermal Conductivity Analyser TPS2500S*. Ошибка измерений: $\pm 2\%$ [9].

Метод основан на измерении зависимости электрического сопротивления датчика от теплопроводящих свойств окружающей среды. Никелевый датчик, выполненный в форме тонкого диска, размещался между двумя частями объекта, проходящего испытания. Диск действовал одновременно как источник тепла и как динамический датчик температуры. Постоянный электрический ток нагревал диск, и изменение температуры датчик регистрировал как функцию времени.

Среднее увеличение температуры T датчика пропорционально безразмерной функции $D(\tau)$, которая довольно сложным образом зависит от параметра времени τ [10].

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\theta}}, \quad \theta = \frac{a^2}{k} \quad (1)$$

где a – радиус диска (м), k – коэффициент тепловой диффузии.

Повышение температуры по всей поверхности датчика рассчитано путем отслеживания изменения общего сопротивления диска при нагревании.

$$R(t) = R(0)[1 + \alpha\Delta T(t)] \quad (2)$$

где R – общее электрическое сопротивление в момент времени t , $R(0)$ – начальное сопротивление при $t = 0$, α – температурный коэффициент сопротивления никеля.

Уравнение (2) позволяет найти T как функцию времени. Используя отношение (1) между t и τ , можно выразить линейную зависимость между T и функцией $D(\tau)$. Зная тангенс угла наклона α этой прямой, можно определить коэффициент теплопроводности K .

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{P}{\pi^{1.5} a K} \quad (3)$$

где P – мощность.

Истинное значение τ , как правило, неизвестно. Поэтому, для расчета коэффициента теплопроводности необходимо экспериментально добиться линейной зависимости $D(\tau)$ от T , проведя выборку для диапазона значений K [10]. Этот процесс оптимизирован посредством программного обеспечения установки.

Согласно проведенным нами исследованиям, коэффициент поверхностной теплопроводности нашего образца составил 84 Вт/м·К при $T = 300$ К.

Механизм теплопроводности графена связан с распространением фононов: с длиной их пробега, с рассеянием на дефектах и с фонон-фононным взаимодействием. Если указанная длина пробега превышает размер образца, то имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы проскакивают сквозь графен, не испытывая рассеяния, что обуславливает его колоссальную теплопроводность.

В нашем случае, мультиграфен состоял из 5-10 монослоев, отстоящих друг от друга на расстояние около 0.35 нм, которые оказывали огромное влияние на перенос фононов вдоль отдельного графенового слоя. Взаимодействие фононов с соседними слоями и с никелевой подложкой привело к образованию дополнительного канала рассеяния, и соответственно к значительному снижению коэффициента теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balandin A. A., Ghosh S., et.al. // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8 (3). – P. 902 – 907.
2. Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. & Dai, H. // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – P. 96 – 100.
3. Balandin A. A., Bao W. et.al. // *Nature Materials.* – 2010. – V. 9. – P. 555 – 558.
4. Choi W., Lahiri I., R. Seelaboyina and Soo Y. // *Critical Rev.* – 2010. – V. 35. – P.5271.
5. Phillip N. First, Walt A. de Heer et. al. // *MRS Bulletin.* – 2010. – V. 35. – P. 296 – 305.

6. Xuesong Li, Weiwei Cai, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff. // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9(12). – P. 4268 – 4272.
7. Jae Hun Seol, Li Shi1 et. al. // *Science.* – 2010. – V. 328. – P. 213 – 216.
8. Wallace P. R. // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71. – P. 622 – 634.
9. Gustavsson M., Karawacki E. and Gustafsson S.E. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1994. – V. 65 (12). – P. 3856 – 3859.
10. Gustafsson S.E. // *Rev. Sci. Instrum.* – 1991. – V. 62(3). – P. 797-804.