

Физико-химические основы создания теплопроводящих паст, основанных на перколяционных эффектах. Состояние и перспективы

Д. Г. Радайкин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина);

АО «НИТИ» Авангард»

dima19980219@gmail.com

Аннотация. Представлены результаты разработки высокоэффективных теплопроводящих композитных паст на основе наномодифицированного оксида цинка (ZnO), допированного серебром. Исследование фокусируется на управлении транспортными свойствами материала за счет формирования перколяционных кластеров и оптимизации межфазных взаимодействий в системе «наполнитель-полимерная матрица». Установлено, что введение плазмонных наночастиц (0,2–2 масс.%) обеспечивает синергетический эффект, повышающий теплопроводность с 1 до 5 Вт/(м·К) благодаря образованию проводящих мостиков и усилению переноса энергии. Результаты работы открывают перспективы создания адаптивных композитов с управляемой перколяционной архитектурой для микроэлектроники и энергоэффективных систем.

Ключевые слова: теплопроводящие пасты, теория перколяции, оксид цинка, серебряные наночастицы

I. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] рассмотрены состояние и перспективы разработки новых образцов современных теплопроводящих паст (ТП). Так как пасты являются композиционными материалами при их разработке необходимо учитывать закономерности образования перколяционных кластеров, изменяющих проводимость и теплопроводность при превышении некоторых предельных значений [2].

Физико-химические аспекты формирования нанокompозитов, включая критерии применимости теории перколяции и теории эффективной среды, детально проанализированы в работах [3–4]. В [5–6] была разработана модель чувствительных слоев со «встроенной» структурой перколяционного кластера вблизи порога протекания. Рассмотрены особенности изменения импедансного отклика вблизи порога протекания на воздухе и при воздействии восстанавливающих газов.

Разрабатываемые композитные слои, хотя и соответствуют классической модели фрактально-перколяционных кластеров, демонстрируют уникальные физические свойства, обусловленные сложными электронными процессами на межфазных границах. Ключевой особенностью является перераспределение зарядов на стыке контактирующих материалов, возникающее из-за различия их электронного средства.

Например, при контакте полупроводникового оксида цинка (ZnO) с металлическими наночастицами серебра (Ag) возникает градиент работы выхода, что приводит к формированию локальных дипольных слоев и изменению зонной структуры в приграничной области. Это явление сопровождается переносом электронов через интерфейс, что существенно модифицирует концентрацию носителей заряда в каждом компоненте наноархитектоники:

- в ZnO (n-тип) наблюдается обеднение электронами в приповерхностном слое, что увеличивает сопротивление;
- в Ag-кластерах, напротив, происходит накопление электронной плотности, усиливающее туннелирование между частицами.

Например, в работах [7–8] из-за перераспределения зарядов на интерфейсе контактирующих сред проводимость композита изменялась на несколько порядков. Так в [8] благодаря нанесению тонкого слоя Al_2O_3 на наностержни ZnO было достигнуто увеличение электропроводности системы ZnO/Al_2O_3 в 10^5 раз из-за электронных процессов на межфазной границе. На интерфейсе ZnO/Al_2O_3 возникает потенциальная яма для электронов, обусловленная разницей в работе выхода материалов (3.8 эВ для ZnO и 3.2 эВ для Al_2O_3). Это приводит к накоплению электронов в приграничной зоне ZnO.

Для оптимизации функциональности нанокompозитных систем ключевым подходом является введение допированных добавок. Эти добавки не только усиливают электро- и теплопроводность, но и создают синергетические эффекты, расширяя область применения материала. Рассмотрим основные аспекты такой модификации:

- Плазмонные металлические наночастицы (Ag, Au, Cu и перовскиты [9]). Наночастицы металлов формируют проводящие сети в матрице основного материала, снижая сопротивление композита. Также металлы повышают теплопроводность системы ($Ag \approx 430$ Вт/(м·К)).
- Графеноподобные материалы (графен, углеродные нанотрубки). Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой электропроводностью и

теплопроводностью (≈ 3000 Вт/(м·К)). Графен улучшает теплопроводность (≈ 5000 Вт/(м·К)) и создает двумерные проводящие каналы.

При разработке нанокомпозитных паст, таких как ZnO-Ag сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) становится незаменимым инструментом благодаря своей способности исследовать структуру, электронные и механические свойства на интерфейсе в нанобластях [10–12]:

- Высокое разрешение позволит визуализировать распределение наночастиц Ag и кластеров ZnO в композите. Исследование границ раздела ZnO-Ag позволит выделить дефекты и расслоения.
- Измерение тока растекания в наномасштабе позволит построить карту проводимости композита и выявить «горячие точки» с высокой проводимостью, связанные с сетями Ag.
- С помощью метода зонда Кельвина возможно провести измерение работы выхода на границах ZnO-Ag, что поможет оценить перенос заряда между компонентами, также данный метод поможет в анализе влияния плазмонных частиц на электронные свойства поверхности.

На данный момент имеется научный задел по получению и анализу различных наночастиц оксида цинка с добавками, модифицирующими свойства, включая использование плазмонного эффекта [13–17].

II. ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ ПАСТЫ НА ОСНОВЕ ZnO И Ag

Накопленный опыт исследований в области синтеза наночастиц серебра с контролируемыми плазмонными характеристиками [13–14, 17–18] был успешно применен для разработки модифицированных порошков оксида цинка (ZnO), допированных атомами Ag (0,2–2 масс.%). На рис. 1 представлены образцы модифицированных порошков оксида цинка.



Рис. 1. Образцы модифицированных порошков ZnO: а – Ag (0,2 масс.%), б – Ag (0,5 масс.%), в – Ag (2 масс.%)

Средний поперечный размер частиц составляет примерно 100 нм, однако вдоль частицы имеют размер 200–800 нм (рис. 2).

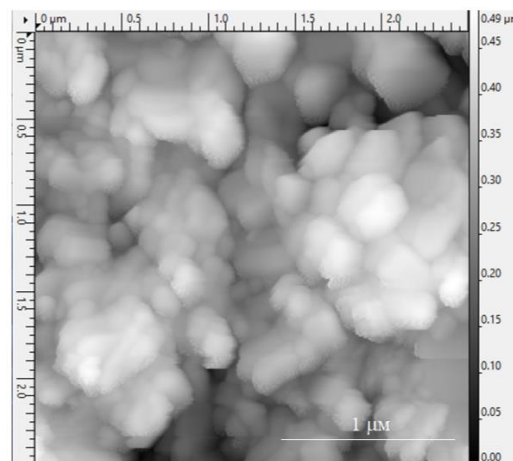


Рис. 2. Скан АСМ поверхности образца ZnO-Ag-2

Анализ композитных материалов с помощью EDS показал, что содержание оксида цинка и серебра примерно соответствует расчетным значениям:

- ZnO/Ag-0,2: Ag = 0,13 масс.%;
- ZnO/Ag-0,5: Ag = 0,35 масс.%;
- ZnO/Ag-2: Ag = 2,38 масс.%.

Элементное картирование помогло оценить равномерность осажденного серебра на поверхность оксида цинка (рис. 3).

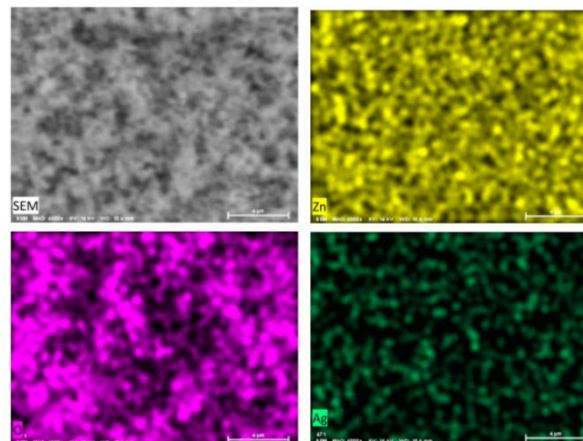


Рис. 3. Элементная карта ZnO/Ag-0,2: а) – СЭМ снимок поверхности; карта концентраций элементов: б) – Zn; в) – O; г) – Ag

Исследование теплопроводящих паст в работе [1] проводилось на экспериментальной установке, разработанной на базе АО «НИТИ «Авангард» с применением оригинальной методики, использующей динамический метод измерения контактного теплового сопротивления (КТС). Основа методики – это выравнивание температур двух тел с высоким значением теплопроводности (двух медных шайб).

Испытания показали, что теплопроводные пасты на основе синтезированных порошков имели следующие значения коэффициента теплопроводности:

- $\lambda(\text{ZnO/Ag-0,2})$: 3,17–3,47 Вт/(м·К);
- $\lambda(\text{ZnO/Ag-0,5})$: 4,09–4,74 Вт/(м·К);
- $\lambda(\text{ZnO/Ag-2})$: 5,32–5,49 Вт/(м·К).

Для сравнения была рассмотрена паста на основе чистого оксида цинка, коэффициент теплопроводности составил 1,03–1,06 Вт/(м·К).

В результате исследования теплопроводящих свойств паст была установлена закономерность увеличения теплопроводности в соответствии с ростом количества серебра в порошках (рис. 4). Получены теплопроводящие пасты со значением теплопроводности в 3–5 раз больше по сравнению с КПП-8.

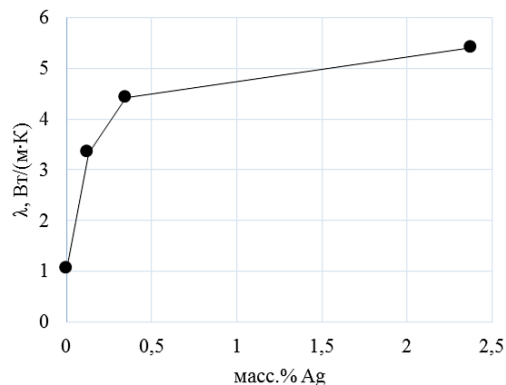


Рис. 4. График зависимости теплопроводности пасты от содержания серебра

Проведенные исследования демонстрируют значительный потенциал композитных теплопроводных паст на основе оксида цинка, модифицированного наночастицами серебра. Установлено, что введение Ag в структуру ZnO приводит к формированию перколяционных кластеров, которые кардинально изменяют электронные и теплопроводные свойства материала.

В настоящее время проводятся эксперименты по замешиванию разработанных порошков с полимерной составляющей и загустителем. Работа выполняется с учетом достижения порога возникновения перколяционного кластера и анализа процессов, происходящих на интерфейсе. Рассматриваются вопросы введения дополнительных микродобавок для межфазного дизайна.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены порошки ZnO с контролируемым содержанием Ag (0,2–2 масс.%), где наночастицы серебра равномерно распределены на поверхности оксида цинка.

Введение дополнительных добавок (графен, углеродные нанотрубки) и плазмонных наночастиц (Au, Cu) может усилить синергетические эффекты, улучшив как теплопроводность, так и механическую стабильность паст. Требуется дальнейшее изучение влияния полимерной матрицы и загустителей на формирование перколяционных сетей, а также разработка методов управления межфазными взаимодействиями для минимизации теплового сопротивления.

Разработанные композитные пасты ZnO-Ag демонстрируют превосходные теплопроводные характеристики, обусловленные сочетанием перколяционных кластеров серебра и электронных модификаций на межфазных границах. Использование серебряных наночастиц в составе теплопроводящих паст позволило увеличить их коэффициент теплопроводности почти в 5 раз, что является неплохим показателем по сравнению с другими пастами.

Полученные результаты открывают путь к созданию материалов для высокоэффективных термоинтерфейсов в микроэлектронике, энергетике и гибридных устройствах, что важно в рамках реализации программы импортозамещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Алексеев С., Лукьянов В., Радайкин Д. [и др.] «Разработка новых образцов современных теплопроводных паст для отечественной промышленности путем модифицирования нанопорошков» // *Полупроводниковая светотехника*. 2024. № 3. С. 42–46.
- [2] Тарасевич Ю.Ю. *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы*. Москва: Едиториал УРСС, 2002. 112 с.
- [3] Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. *Основы золь-гель-технологии нанокompозитов*. 2-е изд. Санкт-Петербург: Элмор, 2008. 255 с.
- [4] Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. *Золь-гель технология микро- и нанокompозитов*. Санкт-Петербург: Лань, 2013. 304 с.
- [5] Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. «Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур» // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48. № 11. С. 1535–1539.
- [6] Moshnikov V.A., Nalimova S.S., Seleznev B.I. «Gas-sensitive layers based on fractal-percolation structures» // *Semiconductors*. 2014. Vol. 48. No. 11. P. 1499–1503.
- [7] Патент РФ № 2825297 C1 / Козодаев Д.А., Яковлева А.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Мошников В.А., Корепанов О.А. Способ изготовления проводящего покрытия на поверхности зонда для атомно-силовой микроскопии: заявл. 13.11.2023; опубл. 23.08.2024.
- [8] Рябко А.А., Мазинг Д.С., Бобков А.А., Максимов А.И., Левицкий В.С., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. «Эффект интерфейсного легирования системы наностержней оксида цинка» // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 11. С. 1681–1689.
- [9] Буй К.Д., Налимова С.С., Мошников В.А., Нгуен Д.Т., Нгуен В.Т.А. «Подходы к синтезу G-C3N4 для межфазного молекулярного дизайна в перовскитных солнечных элементах» // *Нано- и микросистемная техника*. 2024. Т. 26. № 3. С. 136–144.
- [10] Мошников В.А., Спивак Ю.М. *Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики*: учеб. пособие. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.
- [11] Мошников В.А., Федотов А.А., Румянцева А.И. *Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро- и нанoeлектронике*. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2003. 84 с.
- [12] Lashkova N.A., Maximov A. I., Matyushkin I. B., Moshnikov V.A., Ryabko A.A., Somov P.A., Tulenin S.S. «Local electrophysical properties of conductive ZnO films» // *Butlerov Communications*. 2015. Vol. 42. No. 6. P. 48–53.
- [13] Радайкин Д.Г. «Улучшение характеристик полупроводниковых материалов за счет явления наноплазмоники» // *Старт в науке* 2024: сб. ст. VI Междунар. науч.-исслед. конкурса. Пенза, 2024. С. 13–15.
- [14] Радайкин Д.Г., Бобков А.А. «Влияние плазмонного эффекта наночастиц серебра на каталитическую активность оксида цинка» // *Сенсорное Слияние - 2023*: докл. IV Всесоюз. конгр. по сенсорике и экономике. Санкт-Петербург, 2023. С. 153–157.
- [15] Абрашова Е.В., Аникина М.А., Бобков А.А. [и др.] *Наночастицы, наносистемы и их применение. Каталитические наносистемы*. Санкт-Петербург, 2022.
- [16] Бобков А.А., Радайкин Д.Г., Мошников В.А. «Наноархитектоника пористых иерархических структур для фотокатализа и сенсорики» // *Химическая термодинамика и кинетика*: сб. науч. тр. XII Междунар. науч. конф. Великий Новгород, 2022. С. 69–70.
- [17] Радайкин Д.Г. «Оценка эффекта осажденных наночастиц серебра на каталитическую активность ZnO» // *Химия и химическая технология: достижения и перспективы*: материалы VI Всерос. конф. Кемерово, 2022. С. 701.1–701.3.
- [18] Maraeva E., Radaykin D., Bobkov A., Permiakov N., Matveev V., Maximov A., Moshnikov V. «Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science» // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9. No. 4. P. 20229422.