PACS: 65.80.-g, 68.35.-p, 68.65.-k

Ю.М. Николаенко, Ю.Е. Кузовлев, Ю.В. Медведев, А.Б. Мухин, А.М. Прудников

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МНОГОСЛОЙНОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2012 года

Представлены результаты экспериментального исследования поперечной теплопроводности многослойной пленочной структуры. Изучена возможность существенно изменять коэффициент теплопередачи между пленкой и подложкой за счет использования серии промежуточных нанотолщинных подслоев. Для макроскопических приложений полученный результат дает возможность создать твердотельный теплоизоляционный материал экстравысокого качества. Он также демонстрирует один из подходов к созданию функционального элемента тепловой нанотехнологии.

Ключевые слова: пленочная технология, магнетронное распыление мишени, многослойная пленочная структура, тепловое сопротивление интерфейса пленка-подложка, нестационарный метод измерений тепловых кинетических коэффициентов

Изучение теплопроводности границ раздела двух сред имеет давнюю историю, начиная от экспериментов П.Л. Капицы, который ввел этот параметр для описания процессов теплообмена на границе твердого тела со сверхтекучим гелием. Данный параметр очень важен для современной микроэлектроники и для всех приборов, работающих с тепловыделением. Основной технологической задачей является получение максимальной теплопроводности через интерфейс двух разнородных твердотельных сред. Обзор результатов, относящихся к этой теме, приведен в работе [1].

Альтернативной технологической задачей является создание большого теплового сопротивления на интерфейсе пленка–подложка. Идея технического применения структур с большим тепловым барьером на интерфейсе ранее высказывалась применительно к пленочным болометрам, работающим в области температур 77–300 К [2–4]. В настоящее время в связи с развитием возможностей микро- и нанотехнологии появляется интерес к исследованиям явлений теплообмена в наноразмерных объектах. В перспективе это должно привести к созданию приборов нового поколения с использованием пространственного разделения тепловых потоков в интегрированных системах и к существенному улучшению параметров активных тепловых приборов, например так называемых тепловых насосов. Среди недавних находок в этой области следует отметить теоретическую разработку теплового ректифаера [5] и его макроскопическую экспериментальную реализацию [6]. Функциональное действие ректифаера аналогично электронному диоду. Он обеспечивает разную теплопроводность в прямом и обратном направлениях.

Прямое отношение к созданию элементной базы тепловой нанотехнологии могут иметь и пленочные структуры, например, для создания твердотельного теплоизолятора с микроскопической толщиной. Одна из продуктивных идей заключается в использовании теплового сопротивления на интерфейсе пленка-подложка. Для эпитаксиальных оксидных пленок La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} (LSMO) на монокристаллических подложках SrTiO₃ и LaAlO₃ толщину плохо структурированного «мертвого» слоя, который образуется из-за рассогласования кристаллических параметров и шероховатости подложки, можно оценить величиной порядка 1 nm. Нормированное на площадь (удельное) тепловое сопротивление материалов пленки или подложки с такой толщиной и невысоким коэффициентом теплопроводности 1 W/(m \cdot K) должно быть на уровне $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$. Тем не менее экспериментальные значения теплового сопротивления интерфейса могут на несколько порядков превышать это значение [1-4,7,8].

Отметим, что добавка, связанная с тепловым сопротивлением интерфейса, проявляется при температурах выше 30 К, когда длина превалирующих фононов становится короче 1 nm [2]. В этом случае модель акустического рассогласования сред, естественно, не работает, и для подходящего теоретического рассмотрения необходимо предварительно сформировать набор наиболее важных экспериментально контролируемых характеристик. Наличие неидеального интерфейса приводит к диффузному распространению фононов через тепловой барьер на границе раздела материалов. Дальнейшие практические продвижения могут быть связаны с выяснением ряда вопросов. Можно ли на пути распространения фононов создать несколько барьеров; какая минимальная толщина промежуточного слоя достаточна для того, чтобы на следующем интерфейсе также образовался аналогичный тепловой барьер; каковы требования к кристаллической структуре промежуточного слоя; можно ли получить существенно различающуюся теплопроводность вдоль и поперек слоев гетероструктуры? В этой работе мы сообщаем об исследовании с помощью нестационарного метода [4] коэффициента теплопередачи между измерительной пленкой и подложкой через многослойные структуры с разным количеством промежуточных слоев толщиной около 20 nm. Полученные результаты для чередующихся слоев разнородных материалов LSMO и CN_x свидетельствуют о наличии такой возможности для выбранных нами условий.

Технология приготовления пленочных структур и метод измерений

Основу наших экспериментов составляет технология производства пленок на основе твердых растворов манганита методом магнетронного распыления

мишени [9]. Выбор материала обусловлен прежде всего требованием измерительной методики. В нашем нестационарном методе контроля тепловых кинетических коэффициентов [4] пленка является термометром, и возможность измерений прямо зависит от температурного коэффициента электрического сопротивления. Благодаря наличию магнитного фазового перехода температурная зависимость электрического сопротивления в La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}-пленках имеет вид широкого пика, и в довольно широком интервале температур величина d(lg*R*)/d*T* достигает нескольких процентов на градус. Для исследуемого LSMO (т.е. при x = 0.3) температура фазового перехода имеет величину около 360 K и быстро убывает при понижении кислородного содержания [10,11]. Величину кислородного индекса можно регулировать путем термообработки пленочной структуры в газовой атмосфере.

Вторая важная особенность LSMO-пленок заключается в специфическом поляронном механизме проводимости, при котором отсутствует неболометрический отклик на импульсное микроволновое или инфракрасное облучение, характерный для полупроводников и ВТСП, что упрощает анализ результатов измерения [4].

На рис. 1 приведено SEM-изображение (под углом) одиночного эпитаксиального слоя LSMO-пленки толщиной около 30 nm на монокристаллической подложке SrTiO₃ (100). Оно дает представление о качестве покрытия поверхности использованных подложек тонкой пленкой. Отметим, что более ранние исследования [9,10] показали хорошую кристаллическую структуру эпитаксиальных слоев получаемых нами пленок и достаточно высокую равнотолщинность (вариация толщины меньше 10% на площади 1 cm²). Необходимым условием для эпитаксиального роста атомных слоев пленки является нагрев подложки до температуры 600–700°С, когда высокая поверхностная диффузия, стимулированная дополнительно потоком электронов в рабочей камере магнетрона, обеспечивает формирование атомного порядка в поверхностном слое пленки.



Рис. 1. SEM-изображение бокового скола и участка поверхности слоя LSMOпленки (30 nm) на подложке LaAlO₃ (*a*) и пленки CN_x на стеклянной кварцевой подложке (δ)

Наш первый опыт показал, что этот же механизм может быть причиной, не позволяющей сформировать четкий интерфейс со следующим пленочным слоем, в частности из окиси титана (TiO₂). Возможно, это связано с неудачным выбором именно титана, который легко внедряется в LSMO [12]. В то же время ясно, что создание технологии формирования четкого интерфейса при росте пленки на горячей подложке – это отдельная задача. Существенное понижение температуры подложки приводит к формированию аморфной или поликристаллической структуры LSMO-пленок [9]. Аморфные LSMO-пленки являются диэлектрическими, что не позволяет использовать их в качестве термометра. Поэтому для получения разных слоев гетероструктуры мы использовали разные варианты технологии. Промежуточные слои CN_x выращивали безкаталитическим методом путем магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере азота с добавлением 0.5–1% кислорода для активизации процесса стравливания аморфного углерода. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W.

Следует отметить две особенности CN_x -пленок. При достаточно большой (1 µm) толщине они имеют колоновидную структуру (рис. 1,*б*), которую мы изначально рассматривали как положительный фактор, снижающий требования к согласованию температурных коэффициентов расширения подложки и пленочных слоев. В нашей мультиструктуре самой прочной является монокристаллическая подложка SrTiO₃, на которой получаются высококачественные однослойные LSMO-пленки с хорошей адгезией в широком интервале температур – от температуры жидкого азота до 900°С. То, что многослойная структура также обладает достаточно хорошей адгезией в нужном интервале температур 20–650°С, по-видимому, объясняется структурной спецификой CN_x -слоев. Она позволяет избежать возникновения разрушающих механических напряжений в LSMO-слоях. Толщину слоев контролировали по времени напыления. Промежуточные LSMO-слои наносили на подложку с температурой $T_s = 300°$ С, а затем 150 nm при T = 650°С.

Тепловое сопротивление интерфейса пленка-подложка

Основой для оценки теплопроводности является наш нестационарный метод контроля набора тепловых кинетических коэффициентов однослойных пленочных структур [4]. Пленка в этом методе выполняет функции нагревателя и термометра. Для импульсного нагрева пленки используется микроволновая или ИК-мощность. Мы регистрируем временную зависимость нагрева пленки $\Delta T_f(t)$ с помощью быстродействующего аналого-цифрового контроллера и получаем набор кинетических коэффициентов путем параллельного компьютерного расчета функции $\Delta T_f(t)$.

Значение удельного теплового сопротивления на единицу площади *S* определяется как отношение разности температур ΔT на интерфейсе к джоулевой мощности P_J : $R_{fs} = \Delta T/(SP_J)$. Минимальная величина R_{fs} для тонкого (1–10 nm) слоя подложки, как нетрудно оценить, имеет порядок величины $10^{-9}-10^{-8}$ m²·K/W. Для оксидных ВТСП-пленок экспериментально оцененные значения теплового сопротивления лежат в широком интервале $10^{-8}-10^{-3}$ m²·K/W [2]. Типичная величина $R_{\rm fs}$ для эпитаксиальных пленок LSMO на стандартной SrTiO₃-подложке имеет порядок величины 10^{-7} m²·K/W [4]. Для LSMO-пленки на LaAlO₃-подложке величина $R_{\rm fs}$ оказалась почти на два порядка больше. Отметим также, что максимальная величина $R_{\rm fs}$, в 250 раз превышающая это значение, была получена нами для тонкой наноструктурированной FeCoCu-пленки [8,9]. Конечно, речь идет о пленках с хорошей адгезией и временной стабильностью свойств.

Расчет временной зависимости температуры пленки проводили в рамках модели одномерного распространения теплового потока от пленки через подложку в термостат и идеальных интерфейсов (с нулевой толщиной) на границах раздела пленка-подложка и подложка-термостат. Возможность однозначного вычисления величин полного набора тепловых кинетических коэффициентов пленочной структуры обеспечивается различием временных масштабов процесса распространения теплового потока через интерфейс пленка–подложка τ_1 , по толщине подложки τ_2 и через интерфейс подложка– термостат тз. Последний параметр можно изменять при подготовке эксперимента, что позволяет обеспечить достаточное различие между значениями τ₂ и τ₃. При этом грубую оценку часто можно получить с помощью приближенных соотношений [4], а компьютерный расчет уточняет параметры. Особую ценность компьютерный вариант метода представляет в случае недостатка экспериментальных данных в масштабе времени τ_1 . Возможность достаточно точной оценки теплового сопротивления интерфейса пленкаподложка в этом случае продемонстрирована в работе [7].



Рис. 2. Схема многослойной пленочной структуры

На рис. 2 приведена схема многослойной гетероструктуры. Для характеристики теплообмена между пленкой и подложкой в многослойной структуре при наличии промежуточных слоев конечной толщины следует использовать коэффициент удельной теплопередачи между пленкой и подложкой. В случае однослойной структуры в рамках подхода идеального интерфейса он является обратной величиной теплового сопротивления $\lambda_{\rm fs} = \left(R_{\rm fs}\right)^{-1}$. Для многослойной структуры $\lambda_{\rm fs} = S^{-1} (\Sigma R_i)^{-1} + \lambda_p$, где $\Sigma R_i - \Sigma R_i$ сумма тепловых сопротивлений (не удельных) всех тонких промежуточных слоев и всех интерфейсов, S – площадь пленки, λ_p – теплопроводность дополнительного канала утечки тепла вне пленочной структуры.

Пока величина λ_p , связанная с тепловым излучением и теплопроводностью электрических проводников, остается много меньше λ_{fs} , можно использовать приближение одномерного потока тепла в пленочной структуре. Распространение тепла по толщине пленки мы не учитываем, поскольку соответствующий масштаб времени технически недоступен для нашего контроля. Распространение фронта теплового потока через тонкие промежуточные слои между измерительной пленкой и подложкой на временной зависимости температуры нагрева пленки проявляется интегрально. По этой причине на основе экспериментальных данных не представляется возможным отдельно оценить теплоемкость слоев и значения теплового сопротивления отдельных интерфейсов. Единственная возможность характеризовать теплообмен между пленкой и подложкой заключается во введении эффективного коэффициента теплопередачи многослойной структуры λ_{fs}^* , определяемого из эксперимента фактически в рамках модели идеального интерфейса.

На рис. 3 приведен набор теоретических и двух экспериментальных зависимостей температуры нагрева измерительной пленки. Экспериментальные данные соответствуют многослойной структуре с тремя и пятью промежуточными слоями CN_x . В масштабе относительно больших времен (t > 0.2 s) они мало различаются, что объясняется близкими геометрическими размерами и величинами теплового сопротивления на интерфейсе подложка-термостат. В интервале 10^{-2} – 10^{-4} s различие существенное, и, как следует из сопоставления экспериментальных данных с расчетными кривыми на рис. 3, вызвано оно разным коэффициентом теплопередачи между измерительной пленкой и подложкой.

На рис. 4 показаны результаты оценки коэффициента теплопередачи в зависимости от количества промежуточных слоев для двух типов гетероструктур. Для наглядности на рисунке приведена зависимость обратной величины коэффициента теплопередачи, имеющей размерность удельного теплового сопротивления. Как видно, для структуры LSMO/CN_x наблюдается почти линейный рост величины λ_{fs}^{-1} в зависимости от количества промежуточных слоев. Этот факт можно рассматривать как свидетельство наличия тепловых барьеров на интерфейсах тонких пленочных слоев LSMO/CN_x.

Эксперименты с промежуточными слоями TiO_2 с точки зрения создания тепловых барьеров являются неудачными, но полезными для общего понимания проблемы. По данным работы [12], окись титана не создает химическое соединение с манганитом, но легко проникает в материал, особенно в межгранульное пространство поликристаллических образцов. В наших экспериментах влияние окиси титана проявилось в резком ухудшении проводящих свойств наиболее толстого (200 nm) измерительного LSMO-слоя, что является прямым свидетельством высокой диффузионной подвижности. Порядок чередования тонких слоев на подложке SrTiO₃ начинается с LSMO, и величина теплового сопротивления на интерфейсе пленка–подложка должна иметь порядок 10^{-7} m²·K/W.



Рис. 3. Временные зависимости температуры нагрева измерительного пленочного слоя: сплошные линии – расчет, кружки и звездочки – эксперимент. Расчетные кривые l-8 отличаются величиной теплопроводности интерфейса пленка–подложка: $\lambda_{\rm fs} = 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 1, 2, 10, 100 (10^5 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}))$

Рис. 4. Обратная величина коэффициента теплопередачи между пленкой и подложкой (LAO – LaAlO₃, STO – SrTiO₃), нормированного на единицу площади, при различном количестве промежуточных слоев: \Rightarrow – LSMO (STO), \circ – LSMO (LAO), \Box – FeCoCu (SiO₂/Si), ● – LSMO/CN_x (STO), \Rightarrow – LSMO/TiO₂ (STO)

При изучении структур с одиночным подслоем TiO₂ выяснилось, что факт наличия промежуточного слоя приводит к уменьшению коэффициента теплопередачи в 30-80 раз. Тогда следовало бы ожидать, что в многослойной структуре с 10 промежуточными слоями TiO2 коэффициент теплопередачи должен уменьшиться в 300-800 раз. Но экспериментальная проверка продемонстрировала уменьшение λ_{fs} только в 120 раз, что не намного превышает эффект одиночного слоя. Такого же уменьшения по порядку величины λ_{fs} можно достигнуть и без использования промежуточных слоев (см. значение λ_{fs} на рис. 4 для пленочной структуры LSMO/LaAlO₃). Отсюда следует сделать два вывода. Во-первых, размытые по толщине интерфейсы LSMO/TiO₂ не характеризуются достаточно большим тепловым сопротивлением в масштабе 10^{-5} m²·K/W. Во-вторых, тепловое сопротивление на первом интерфейсе слоя LSMO (20 nm) с подложкой SrTiO₃ существенно изменяется (возрастает) из-за диффузии TiO₂ в окрестность этого интерфейса. Диффузия происходит во время как нанесения слоев, так и термообработки готовой структуры при 900°С, которая использовалась для корректировки кислородного содержания в измерительном слое пленки LSMO. Разброс значений λ_{fs} для четырех структур с одиночным подслоем (см. рис. 4) вызван в том числе разной продолжительностью термообработки структур.

В отношении структур LSMO/CN_x проблемы с проникновением углерода в LSMO-слои не возникает, поскольку аморфный углерод во время нанесения LSMO-слоев в кислородсодержащей атмосфере аргона легко стравливается при 300°С и выводится из камеры в газообразном виде. Соответственно, при нанесении CN_x диффузионная подвижность атомов в LSMO-слоях остается стабильной благодаря относительно невысокой температуре 300°С. В качестве основного вывода следует отметить, что полученные результаты полностью соответствуют концепции теплового сопротивления на интерфейсе пленка–подложка и показывают возможность существенно уменьшать коэффициент теплопередачи между пленкой и подложкой за счет использования серии нанотолщинных промежуточных слоев. Действительно, для одиночного подслоя CN_x (два интерфейса) величина коэффициента теплопередачи получается $\lambda_{fs} = 10^5$ W/(m²·K) (в расчете на один интерфейс $R_{fs} = 5 \cdot 10^{-6}$ m²·K/W). А для гетероструктуры с пятью промежуточными слоями λ_{fs} близок по величине к $2 \cdot 10^4$ W/(m²·K), что эквивалентно сложению 10 тепловых сопротивлений на интерфейсах LSMO/CN_x. В заключение отметим, что поперечная теплопроводность многослойной структуры характеризуется величиной $4 \cdot 10^{-3}$ W/(m·K), что соответствует теплоизоляционному материалу экстравысокого качества.

- 1. D.G. Cahil, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, A. Majumdar, H.J. Maris, R. Merin, S.R. Phillpot, Appl. Phys. Rev. 93, 793 (2003).
- 2. Z.M. Zang, A. Frenkel, J. Supercond. 7, 871 (1994).
- 3. R.S. Prasher, P.E. Phelan, J. Supercond. 10, 473 (1997).
- Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, A.M. Grishin, S.I. Khartsev, Technical Physics 47, 114 (2002).
- 5. *M. Peyrard*, Europhys. Lett. **76**, 49 (2006).
- 6. W. Kobayashi, Y. Teraoka, I. Terasaki, Appl. Phys. Lett. 95, 171905 (2009).
- 7. Yu.M. Nikolaenko, Yu.V. Medvedev, M. Ghafari, H. Hahn, I.N. Chukanova, Technical Physics Lett. **32**, 904 (2006).
- 8. Yu.M. Nikolaenko, Yu.V. Medvedev, Yu.A. Genenko, M. Ghafari, H. Hahn, Phys. Status Solidi C3, 1343 (2006).
- 9. Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, V.A. Chaika, and V.V. Burkhovetski, Technical Physics 55, 1189 (2010).
- 10. V.N. Varyukhin, Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko et al., Technical Physics Lett. 35, 912 (2009).
- 11. Yu.M. Nikolaenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, and A.A. Tikhii, Optimum oxygen content in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films, ArXiv: 1111.7180 (2011).
- 12. A. Gaur and G.D. Varma, Cryst. Res. Technol. 42, 164 (2007).

Ю.М. Ніколаєнко, Ю.Є. Кузовльов, Ю.В. Медведєв, О.Б. Мухін, А.М. Прудніков

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ БАГАТОШАРОВОЇ ПЛІВКОВОЇ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Представлено результати експериментального дослідження поперечної теплопровідності багатошарової плівкової структури. Вивчено можливість суттєво змінювати коефіцієнт теплопередачі між плівкою та підкладкою за рахунок використання серії нанотовщинних проміжних шарів. Для макроскопічних використань отриманий результат дає можливість створити теплоізоляційний матеріал екстрависокої якості. Він також демонструє один з підходів до створення функціонального елемента теплової нанотехнології.

Ключові слова: плівкова технологія, магнетронне розпилювання мішені, багатошарова плівкова структура, тепловий опір інтерфейсу плівка–підкладка, нестаціонарний метод вимірювання теплових кінетичних коефіцієнтів

Yu.M. Nikolaenko, Yu.E. Kuzovlev, Yu.V. Medvedev, A.B. Muhin, A.M. Prudnikov

THERMAL CONDUCTANCE OF MULTILAYER FILM STRUCTURE ON THE BASIS OF LA_{0.7}SR_{0.3}MNO₃

The results of experimental investigations of transverse thermal conductivity of multilayer film structures are presented. The possibility of significant variation of the heat transfer coefficient between film and substrate by using a series of nanothick sublayers was investigated. The multilayer film structures were performed by method of magnetron sputtering of a ceramics target onto single crystal SrTiO₃ substrates. The upper layer of film structure is relatively thick (200 nm) and electrically conducting. It provides the possibility of measurement of transverse thermal conductivity by a non-stationary method using pulse IR heating of the film. The intermediate $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ layers with the thickness of 20 nm are separated by layers of the second material. For preparation of intermediate layers, the CN_x or TiO₂ materials were used. For epitaxial growth of the upper La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ layer, heating of substrate up to 600°C was used. The intermediate layers were performed at lower temperature. It was revealed, that the thermal boundary resistance at the interface of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and CN_x film layers is $R_{\rm fs} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$. For the film structures with several intermediate layers, the coefficient of thermal conductivity approximately corresponds to the sum of thermal resistance of intermediate interfaces. For macroscopic application, the obtained result gives the possibility to perform a thermal insulating solid material of extra high quality. The corresponding thermal conductivity is of $2 \cdot 10^{-4}$ W/(m²·K). It demonstrates also one of the approaches to development of the functional element of thermal nanotechnology.

Keywords: film technology, magnetron sputtering of the target, multilayer film structure, film–substrate interface thermal resistance, non-stationary method of thermal kinetic co-efficient measurements

Fig. 1. SEM image of the cross-section and surface fragment of the LSMO film (30 nm) on the LaAlO₃ substrate (*a*) and the CN_x film on the quartz glass substrate (δ)

Fig. 2. The scheme of a multilayer film structure

Fig. 3. Temporal dependences of the heating temperature of the measuring film layer: solid lines present computer calculation; open circles and stars present experimental data. Calculated curves I-8 correspond to different values of effective thermal conductivity coefficient of film–substrate interface: $\lambda_{fs} = 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 1, 2, 10, 100 (10^5 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}))$

Fig. 4. Reciprocal values of normalized to area heat transfer coefficient between the film and the substrate (LAO – LaAlO₃, STO – SrTiO₃) at different quantity of intermediate layers: \bigstar – LSMO (STO), \circ – LSMO (LAO), \Box – FeCoCu (SiO₂/Si), \bullet – LSMO/CN_x (STO), \bigstar – LSMO/TiO₂ (STO)