

05;11

Сопоставление эффективности работы автоэлектронных пленочных эмиттеров, изготовленных из полимерных композитов с различными матрицами, наполненными углеродными нанотрубками

© О.Ф. Поздняков, Е.О. Попов, А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: of.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2010 г.

Исследования полевой электронной эмиссии из полимерных композиционных эмиттеров с нанотрубками в качестве наполнителя развиваются весьма активно. При этом на передний план выступает вопрос о влиянии свойств макромолекул матрицы на параметры эмиссии. Сопоставлены характеристики автоэлектронных пленочных эмиттеров, изготовленных на основе различных полимерных матриц. Впервые получены сведения о влиянии жесткости и полярности макромолекул на эмиссионные свойства наноконпозиционных эмиттеров.

Несмотря на интенсивные исследования полевой эмиссии полимерных композиционных эмиттеров, много важных аспектов их изготовления и работы остаются не ясными. К таким вопросам следует отнести влияние природы макромолекул матрицы на свойства эмиттеров. Для получения целостного представления о ключевых процессах, определяющих эффективное функционирование полимерных наноконпозиционных эмиттеров, необходимо иметь подходящий набор экспериментальных методов. Для этого, в частности, был ранее предложен метод масс-спектрометрии, непосредственно объединенный с автоэмиссионным узлом [1–3]. Метод продемонстрировал свою высокую информативность.

Для изготовления пленочных автоэлектронных эмиттеров из наноконпозиционных материалов типа „полимерная матрица–многостенные

углеродные нанотрубки (MWCNT)“ пока применяли в основном такие полимеры, как полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) [2,3]. В настоящей работе в качестве матрицы мы намеренно использовали нитратцеллюлозу (НЦ).

Макромолекулы НЦ существенно отличаются от гибкоцепных молекул ПС и ПММА не только функциональными группами. Во-первых, НЦ — сильно полярный жесткоцепной полимер (сегмент Куна для НЦ — 20 nm, ПММА и ПС 1.5–2 nm), причем температура стеклования НЦ лежит выше температуры его разложения [4]. Во-вторых, существенно различаются молекулярные механизмы их термической деструкции (ТД). Так, если ПММА и ПС склонны к практически полной деполимеризации после разрыва цепи макромолекулы, то тепловой распад НЦ начинается с отрыва боковых групп ($-\text{NO}_2$) от цепи с сохранением до определенных температур скелета исходной макромолекулы [5,6]. Температура начала разложения НЦ ниже, чем у ПС и ПММА. Учитывая эти отличительные особенности свойств НЦ, в работе предпринято измерение автоэмиссионных характеристик пленочных эмиттеров, изготовленных из композиции НЦ-MWCNT, их сопоставление с эмиттерами на базе ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT с целью выяснения возможной роли природы полимерной матрицы в управлении эмиссионными свойствами композиционных эмиттеров.

Эмиттеры из пленок НЦ-MWCNT изготавливались по той же технологии, что и эмиттеры ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT [3]. Порошок НЦ (содержание азота N — 11.9 at.%) растворяли в ацетоне (ЧДА). MWCNT (фирмы „Arkema“) подвергались ультразвуковой обработке также в ацетоне в течение 20 min. Затем полученную суспензию объединяли с раствором НЦ и вновь подвергали ультразвуковой обработке. С помощью метода „вращающегося столика“ (spin-coating) пленка композита наносилась непосредственно на металлический электрод (катод). Ее толщина обычно составляла около 15 μm . Величина зазора катод-анод 700 μm . Общая схема измерений параметров эмиссии изложена в [1,3].

Несмотря на то что термическая стабильность НЦ давно находится в поле внимания исследователей [6], важно подчеркнуть зависимость теплового поведения НЦ от условий проведения эксперимента [7,8]. Поэтому мы исследовали состав летучих продуктов и кинетику их выделения при термодеструкции пленок композиции НЦ-MWCNT в наших условиях опыта.

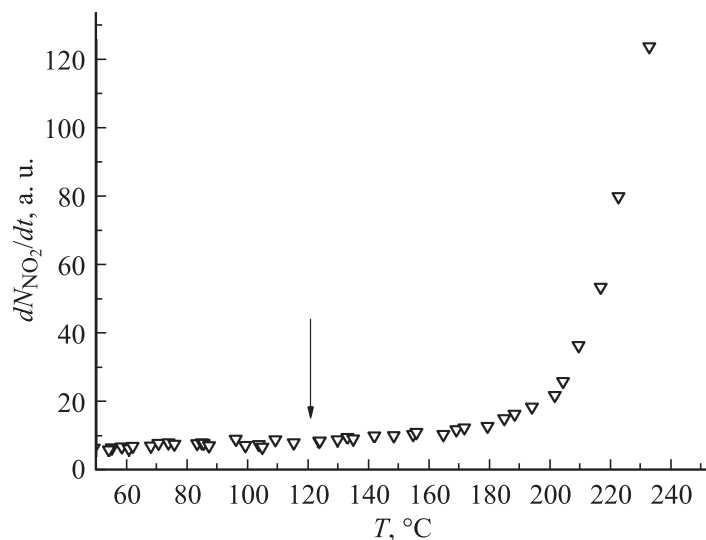


Рис. 1. Зависимость от температуры скорости выделения NO_2 на начальной стадии ТД композитной пленки НЦ-MWCNT.

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости выделения ключевого, характерного для НЦ, летучего продукта (двуоксида азота NO_2) из композитной пленки толщиной $1 \mu\text{m}$ при скорости нагрева $\beta = 5 \text{ K/s}$ в вакууме $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Из рисунка видно, что выделение NO_2 начинается с температуры $\sim 120^\circ\text{C}$ (напомним, деструкция ПС и ПММА начинается примерно с 350 и 250°C соответственно [9]). Энергия активации ТД для НЦ, измеренная нами по температурной зависимости скорости выделения NO_2 , составила 155 kJ/mol , что хорошо согласуется с литературными данными [10].

На рис. 2 приведены синхронно зарегистрированные зависимости от времени: напряженности приложенного электрического поля (*a*) и тока эмиссии (*b*). Видно, что кривые тока и напряжения, относящиеся к НЦ-MWCNT, имеют меньшее из трех эмиттеров время токовой реакции на приложенное напряжение (время нарастания переходной характеристики). Они наиболее стабильны по сравнению с ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT, демонстрируют постоянство во времени отношения величины тока эмиссии к приложенному напряжению при относительно низкой

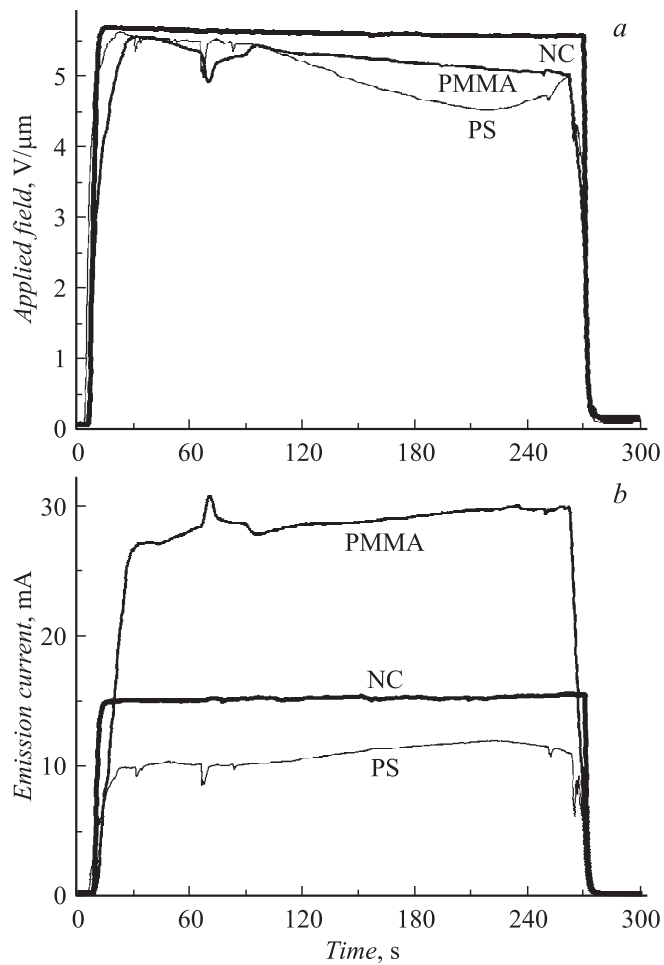


Рис. 2. Зависимости от времени напряженности приложенного электрического поля (а) и тока эмиссии (б) для трех композиционных эмиттеров с матрицами: НЦ, ПММА, ПС.

температуре в „точке эмиссии“ [1], что естественно обеспечивает более длительную эксплуатацию эмиттера при достаточно высоких значениях тока.

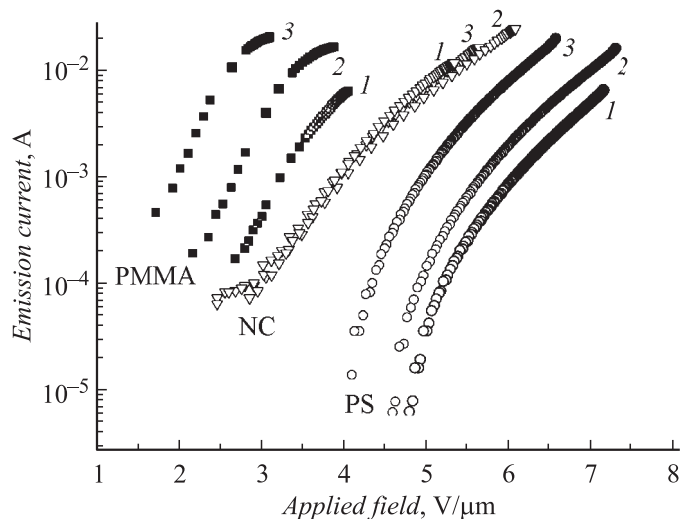


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для трех эмиттеров: НЦ-MWCNT, ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT. Цифры в каждом семействе ВАХ указывают на последовательность снятия соответствующих характеристик.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) для трех эмиттеров. Важно отметить, что ВАХ для НЦ-MWCNT практически не дрейфуют со временем работы и удовлетворительно воспроизводятся после перерывов в работе в отличие от эмиттеров на основе композиций ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT [3] (см. соответствующую нумерацию ВАХ). Такое их поведение, наиболее вероятно, обусловлено повышенной гибкостью цепей, сопутствующей перестройкой структуры эмиттера в процессе его работы, а также ростом концентрации эмиссионных центров.

Диапазон токов эмиссии трех эмиттеров практически одинаков (0.1–10 мА). Однако диапазоны прикладываемого электрического поля, в которых достигаются эти токи, различны: 1.7–4 (ПММА); 2.5–5.7 (НЦ) и 4–7 V/μm (ПС). Т.е. один и тот же ток, например, 10 мА получаем при напряженностях поля 2.7, 4.5 и 6.5 V/μm соответственно.

Механизм процессов, развивающихся в композитных эмиттерах, до конца не выяснен. Однако следует принять во внимание два

существенных, на наш взгляд, фактора, проясняющих этот механизм. Во-первых, высокая жесткость цепей НЦ (см. выше) обеспечивает стабильность надмолекулярной структуры композита в целом, во-вторых, значительная полярность НЦ макромолекул. Последняя, по-видимому, не менее существенна, так как в принципе может играть роль донора электронов в отношении MWCNT, повышая их проводимость в матрице по сравнению с исходным состоянием. Аналогичная возможность была, в частности, продемонстрирована экспериментально для одностенных углеродных нанотрубок при адсорбции на их поверхность различных газов [11]. И все-таки детализация этого механизма для композитов типа полимер-MWCNT требует дальнейших исследований на модельных полимерных матрицах с целью возможного разделения вкладов от этих двух факторов.

Количественным, хотя и косвенным, критерием оценки функциональных параметров композиционных эмиттеров может служить отношение температуры в „точке эмиссии“ $T_{TDstart}^*$, определяемой началом ТД полимерной матрицы, т.е. термостабильностью полимера к среднему значению измеряемого тока эмиссии: $\alpha = T_{TDstart}^*/I_{FE}$. Значения α для ПС-MWCNT, ПММА-MWCNT и НЦ-MWCNT соответственно следующие: 35, 9 и 8 К/мА. Из сопоставления величин этого параметра для композиций ПС-MWCNT, ПММА-MWCNT и НЦ-MWCNT можно делать предварительные выводы о роли указанных факторов. Так, близость значений параметра α для ПММА и НЦ на наш взгляд не случайна. Действительно, в структуру молекулы ПММА также входят полярные сложноэфирные боковые группы, однако молекулы ПММА относятся к гибкоцепным полимерам, не способным фиксировать структуру эмиттера в электрических полях при температуре выше температуры стеклования. Подобная комбинация свойств ПММА (полярность, гибкость цепей, склонность к полной деполимеризации цепей) хотя и демонстрирует значительные токи эмиссии, но лишь на фоне нестабильности характеристик (рис. 2, *a, b*).

Специфика поведения ПС-MWCNT эмиттера обусловлена комбинацией свойств ПС (ПС — гибкоцепной, но неполярный полимер). Сравнение параметров эмиттеров ПС-MWCNT и ПММА-MWCNT позволяет сделать вывод о важной роли полярности функциональных групп макромолекул в процессе функционирования эмиттера при практически одинаковой гибкости цепей ПС и ПММА.

При рассмотрении автоэмиссионных систем полимер-MWCNT следует также учитывать присутствие на поверхности реальных угле-

родных наночастиц широкого набора функциональных групп (обычно технологического происхождения) с различными донорно-ацепторными свойствами [12,13]. Это, в свою очередь, означает важность и необходимость в целях корректной интерпретации результатов эксперимента иметь сведения о концентрации и типе этих функциональных групп для конкретных, используемых в эксперименте MWCNT. Данные эксперименты позволяют оценить возможность возникновения сильного взаимодействия на интерфейсе полимер-наночастица [14], зависящего от свойств поверхностных функциональных групп частиц наполнителя полимерной матрицы.

Таким образом, присущая макромолекулам жесткость цепи фиксирует надмолекулярную структуру эмиттера и способствует обнаруженной в работе стабильности эмиссионных параметров композита, в частности на основе НЦ матрицы. Кроме того, эффективности функционирования данного эмиттера способствует высокая полярность макромолекул, приводящая в конечном счете к определенному снижению их нагрева при тех же значениях тока эмиссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“. Работа поддержана грантами РФФИ № 09-08-90410-УКР_ф_а, 09-08-01076-а и 10-08-90000-Бел_а.

Список литературы

- [1] Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Латыпов З.З., Поздняков А.О. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 15. С. 16–24.
- [2] Bagge-Hansen M., Outlaw R.A., Zhu M.Y. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27 (6). P. 2413–2419.
- [3] Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. 28 (2). P. C2A28–C2A32.
- [4] Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М: Химия, 1978. 168 с.
- [5] Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
- [6] Robertson R., Napper S.S. // J. Chem. Soc. 1907. V. 91. P. 764.
- [7] Андреев К.К., Самсонов Б.С. // Теория взрывчатых веществ: Сборник. 1967. С. 7–12.
- [8] Мальчевский В.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Фальковский М.Г. // ВМС. 1971. Т. 13А. В. 9. С. 2078–2085.
- [9] Pozdnyakov A.O. Fullerene Research Advances / Ed. Carl N. Kramer. Nova Science Pub., NY, 2007. Ch. № 4. P. 97–115.

- [10] *Корнилова Г.Е., Лурье Б.А., Светлов Б.С.* // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1969. В. 62. С. 62–67.
- [11] *Kong J., Franklin N.R., Zhou C. et al.* // Science. 2000. V. 287. P. 622–625.
- [12] *Коцеев А.П.* // РХЖ. 2008. Т. 52. В. 5. С. 88–96.
- [13] *Нечаев Ю.С.* // УФН. 2006. Т. 176. В. 6. С. 581–610.
- [14] *Pozdnyakov A.O., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Friedrich K.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. N 16. P. 471–474.