

УДК 539.199

© З. З. Латыпов, О. Ф. Поздняков, Е. О. Попов

СТРУКТУРНО ОРГАНИЗОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

В целях получения структурно организованных полимерных нанокompозитов проведены оценки средних значений коэффициентов поляризации многослойных углеродных нанотрубок на базе известных значений коэффициентов для однослойных нанотрубок (CNT). Обсуждены условия получения нанокompозитов как эффективных материалов для полевой эмиссии электронов. Проведены экспериментальные исследования свойств полевой эмиссии неорганизованных нанокompозитных пленок, указывающие на возможность получения токов эмиссии, по крайней мере не меньших, чем при использовании структурно организованных массивов из CNT.

Кл. сл.: углеродные нанотрубки, поляризация, нанокompозиты, полевая эмиссия электронов

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно ведутся работы по методам получения и исследованиям полимерных композитов. Полимерные композиты, содержащие углеродные нанотрубки (CNT), обладают ценными физико-механическими свойствами, уникальной комбинацией электрических, оптических, механических и сорбционных свойств, представляя собой материалы, необходимые для применения в различных областях техники, приборостроения, экологии. Свойства этих нанокompозитов зависят от концентрации наночастиц в матрице и от свойств компонентов композита, поэтому в зависимости от цели применения конечного материала свойствами этих материалов можно управлять в процессе его получения. Свойства нанокompозитов могут быть существенно усилены, если ансамбль наночастиц в матрице является структурно организованным. К настоящему времени рассматриваются различные способы упорядочения наночастиц в матрице методами ориентации наночастиц: воздействием на них внешним однородным или неоднородным электрическими полями, а также внешним магнитным полем [1–3].

В работе [4] проведены исследования по получению структурно организованных полимерных композитов, содержащих многослойные нанотрубки (MWCNT) как эффективных материалов для полевой эмиссии электронов (FE), и изучение их свойств. Вначале методом химического осаждения паров Ferrocene и Xylene на поверхности субстрата SiO₂/Si выращивали MWCNT, ориентированные перпендикулярно к поверхности. Эта

архитектура заливалась жидким раствором полидиметилсилоксана (PDMS), далее термическим воздействием вызывалось отверждение PDMS и на конечном этапе с поверхности снималась тонкая пленка нанокompозита.

В работе [5] нами разработан способ получения структурно организованных полимерных нанокompозитных пленок, в которых наполнителями являются углеродные нанотрубки. Первой стадией получения нанокompозита является приготовление устойчивой однородной суспензии нанотрубок (SWCNT) или MWCNT с концентрацией в диапазоне ~ 0.1–5 % по весу в исходной жидкой (при ~ 100 °C) постполимеризующейся среде. Полученная суспензия наносится равномерным слоем на поверхность металлического субстрата — нижнего электрода. На верхний электрод подается электрический потенциал, обеспечивающий необходимую по величине напряженность электрического поля между электродами, оцененную в работе [5, (1)]. Длительность воздействия поля ~ 5 мин. На последней стадии тепловым воздействием вызывается отверждение слоя преполимера для получения нанокompозитной пленки.

В [5] проведено определение необходимых условий по получению полимерных мембран, включающих ориентированный ансамбль CNT в электрическом поле. Для устойчивой ориентации нанотрубок необходимо создать однородное электрическое поле, величина которого удовлетворяет условию

$$E \geq \sqrt{4kT \ln |\operatorname{tg} \theta| / \varepsilon_0 \alpha} / \theta, \quad (1)$$

где α — коэффициент поляризуемости нанотрубок, ε_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, θ — угол поворота нанотрубки в преполимере, T — температура преполимера в кельвинах.

В работе [6] углеродные нанотрубки рассматриваются как перспективные материалы для холодных эмиттеров электронов из-за их высокого аспектного отношения и хороших электрических свойств. Важной характеристикой полевого эмиттера на основе CNT, определяющей его рабочие свойства, является коэффициент усиления электрического поля. Эта величина приблизительно равна аспектному отношению $\beta \approx l / d$, где l — длина, d — диаметр CNT. Необходимо также минимизировать эффект экранировки поля соседними трубками. Это обеспечивается выбором оптимального расстояния между CNT или оптимальной концентрации трубок в композите. По оценкам в [6], оптимальное расстояние близко к средней длине CNT в массиве. Соблюдение этих условий позволяет получать значительные токи эмиссии с катодов при умеренных напряжениях на электродах катод—анод, создающих поле.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе проведены исследования по получению полимерных композитов, содержащих MWCNT, для создания эффективных полевых эмиттеров электронов. Исследованы их свойства. Рассмотрим возможности получения полимерных пленок, включающих упорядоченную структуру MWCNT. К настоящему времени в литературе отсутствуют данные по величинам коэффициентов поляризуемости многослойных углеродных нанотрубок, поэтому в настоящей работе проведены оценки этих величин для нанотрубок, обладающих полупроводниковыми свойствами.

В работе [7] приведены результаты теоретических исследований поведения однослойных углеродных нанотрубок в электрических полях. Показано наличие эффекта экранировки внешних полей, сравнимого с экранировкой полей металлическими проводниками. Индуцированная же внешним полем поляризация нанотрубки является результатом смещения нелокализованных π -электронов углеродной структуры к одному концу нанотрубки, т. е. увеличения поверхностной плотности зарядов в этой области. При этом на внутренней стороне трубки заметных изменений не происходит.

В работе [8] исследованы тензоры статической электрической поляризуемости однослойных углеродных полупроводниковых нанотрубок. Показано, что поляризуемость в направлении оси нанотрубки превосходит эту величину в направле-

нии, перпендикулярном к оси. Поэтому при расположении случайно ориентированного электрического поля нанотрубки приобретают дипольные моменты в основном в направлении оси трубок.

Приведенные результаты вычислений статической поляризуемости α_{zz} в направлении оси трубок на единицу длины нанотрубок различных радиусов можно использовать для оценок величин поляризуемости MWCNT. Для этого необходимо экстраполяцией величин α_{zz} , приведенных в [8] для различных радиусов трубок SWCNT, найти величину α_{zz} для радиуса рассматриваемой MWCNT и умножить ее на длину MWCNT.

Производимые многослойные трубки имеют следующие характерные размеры: длина трубок находится в диапазоне $100 \text{ нм} < L < 100 \text{ мкм}$, внешний диаметр $5 < D < 50 \text{ нм}$. Исследованные нами в данной работе образцы углеродных наночастиц (производства фирмы "Arkema") представляют собой смесь различных многослойных нанотрубок. Поэтому для проведения оценок средней поляризуемости образца были выбраны средние значения размеров: $L \approx 5 \text{ мкм}$, $D \approx 10 \text{ нм}$. Путем экстраполяции данных работы [7] мы получили для трубок радиусом $R \approx 5 \text{ нм}$ величину $\alpha_{zz} \approx 4800 \text{ \AA}^2$.

Следовательно, средняя поляризуемость нанотрубок исследуемого образца составит величину $\alpha = \alpha_{zz} L \approx 2.4 \cdot 10^8 \text{ \AA}^3$. Отсюда следует, что для устойчивой ориентации ансамбля многослойных нанотрубок в соответствии с выражением (1) потребуются электрические поля на порядок слабее, чем для ориентации SWCNT — $E \sim 10^4 \text{ В/см}$.

Известно, что свойства нанокompозитов сильно зависят от концентрации наночастиц в матрице и от свойств компонентов композита. В зависимости от цели применения конечного материала свойствами этого материала можно управлять в процессе его получения. В данной работе проведены исследования по получению полимерных нанокompозитов, содержащих MWCNT, в качестве эффективных материалов для полевой эмиссии электронов.

Для получения таких нанокompозитов необходимо обеспечить величину объемной концентрации нанотрубок в матрице около $C \sim 100 R^2 / L^2 \%$. При этом расстояние между нанотрубками будет порядка длины нанотрубок, и эффект взаимной экранировки полей в ансамбле нанотрубок будет подавлен. В нашем случае величина "предельной" концентрации составляет $C \sim 2.5 \cdot 10^{-3} \%$ по объему (для наиболее вероятной длины $L \sim 1 \text{ мкм}$).

В работе использовался композит "полистирол—многослойные углеродные нанотрубки" (PS-MWCNT). Полевой эмиттер, построенный нами на основе указанного нанокompозита, представляет собой нанокompозиционную пленку, нанесенную на поверхность плоской металлической подложки диаметром $\sim 10 \text{ мм}$. Толщина пленки нанокompо-

зита (в нашем случае ~ 15 мкм) для осуществления перколяционной проводимости не должна существенно превышать максимальную длину MWCNT. Для исследования полевых эмиссионных свойств нанокompозитных пленок была разработана и изготовлена экспериментальная установка [9].

Проведенные экспериментальные исследования свойств полевой эмиссии неструктурированных полимерных пленок с MWCNT показали возможности получения больших электронных эмиссионных токов, не уступающих по величине и плотности по сравнению с применяемыми в настоящее время эмиттерами на основе массивов из ориентированных SWCNT. Величины измеренных токов эмиссии составляли свыше 10 мА при амплитуде поля 4–6 В/мкм.

Однако простая оценка показывает, что эти величины увеличатся в более чем 50 раз при ориентации нанотрубок. Рассмотрим случай, когда функционирует небольшая часть нанотрубок, расположенных вертикально (перпендикулярно к поверхности пленки) или под малыми углами к вертикали. Грубая оценка этой доли показывает, что если учесть нанотрубки, ориентированные в диапазоне телесных углов $0 < \alpha < 45^\circ$, то эта доля составит величину $0.5(2 - 2\cos\alpha - \sin^2\alpha) \approx 0.05$. Учет взаимной экранировки электрического поля вблизи концов трубок и подавления эмиссии приведет к дальнейшему уменьшению этой величины. Поэтому можно ожидать, что структурно организованные эмиттеры позволят получать токи ~ 400 – 600 мА. Эти величины близки к теоретически предсказанным в работах [10, 11].

В наших экспериментах [12] получены некоторые результаты, по которым можно судить о механической прочности композита на основе MWNT в электрических полях. Мы провели оценку величины сил, действующих со стороны электрического поля на многостенные углеродные нанотрубки, в соответствии с аналитическим выражением

$$S_t = 2\varepsilon_0\alpha_{zz}V^2 / \pi R^2\Delta^2, \quad (2)$$

где S_t — "давление" (на растяжение), действующее на нанотрубку; $\alpha_{zz} \sim 4800 \text{ \AA}^2$ — оцененная нами поляризуемость для средних по размерам MWCNT; V — разность потенциалов, приложенных к электродам установки; Δ — величина зазора между электродами (700 мкм); $R \sim 5$ нм — радиус MWCNT. В результате получена величина $S_t \sim 2 \cdot 10^7$ Па. В работе [13] приводится значение прочности на разрыв различных MWCNT, как величины, находящейся в диапазоне $10^{10} < S < 6 \cdot 10^{10}$ Па. Видно, что величины действующих сил недостаточно для разрушения MWCNT.

Действительно, при однополярном питании

(минус на катоде) методами времяпролетной масс-спектрометрии мы не наблюдали следов полимера, который может быть вызван переносом нанокompозиционного материала на анод даже при достаточно больших токах эмиссии (свыше 40 мА, $E \sim 8$ В/мкм). Другая картина наблюдается в биполярном режиме работы при прикладывании высоковольтного напряжения синусоидальной формы частотой 50 Гц. В работе [14] мы обнаружили, что биполярное питание системы существенно влияет на свойства эмиттера и может формировать эмиссионную структуру на аноде. Согласно данным работы [15], эмиссионный ток величиной более 1 мА приводит к значительному переносу материала на поверхность анода. По оценкам авторов, этот "материал" представляет собой MWCNT или их фрагменты.

В наших опытах также наблюдается значительный перенос вещества эмиттера на противоположный электрод при токах от 1 мА и выше. Эти данные подтверждаются как вольтамперными характеристиками, так и масс-спектрометрическим анализом следов нанокompозита на поверхности анода. Природа переноса вещества преимущественно в биполярном режиме высоковольтного питания пока не выяснена и требует дальнейших исследований.

На основе этих результатов можно построить метод определения прочности нанотрубок в зависимости от температуры (субстрата) и разности потенциалов на электродах, основанный на регистрации появления осколков нанокompозита на поверхности анода.

Вопрос стабильности нанокompозиционных пленок как полевых эмиттеров играет первостепенную роль во всей проблеме и требует более основательного исследования. С этой целью нами разработаны масс-спектрометрическая экспериментальная установка и установка для диагностики полевой эмиссии полимерных нанокompозитов [16]. Проведены исследования как эмиссионных свойств нанокompозитов, так и устойчивости к термодеструкции (TD) в ходе эксплуатации этих эмиттеров. Установка позволяет исследовать масс-спектры нейтральных молекул (мономеров) эмиттеров полимерных нанокompозитов как в ходе, так и после FE-экспериментов. Последние выполняются масс-спектрометрической методикой исследования распада полимеров при их термической десорбции [17].

Применение техники MS и FE позволили выяснить некоторые аспекты термического разложения нанокompозитных эмиттеров в ходе полевой эмиссии. Так, исследования кинетики термического разложения полимеров позволяют оценить температуру поверхности эмиттера, и в частности определить температуру эмиттирующих наноструктур [18].

Как показано в [18], ТД-спектры чувствительны к влиянию природы полимера на проводимость углеродных нанотрубок в композитах в ходе ФЕ-экспериментов. Можно предположить, что ТД-спектры будут также чувствительны к поляризации наночастиц в полимере, которая приведет к изменению химической активности углеродных нанотрубок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены оценки средних значений коэффициентов поляризации многослойных углеродных нанотрубок для выяснения условий получения структурно организованных наноконкомпозитов. Обсуждены условия получения наноконкомпозитов как материалов для полевой эмиссии электронов. Для исследований эмиссионных свойств наноконкомпозитных пленок, а также их стабильности в ходе эксплуатации разработаны и изготовлены экспериментальные установки. Проведены исследования свойств полевой эмиссии неорганизованных наноконкомпозитных пленок, указывающие на возможность получения токов эмиссии, не меньших чем при использовании структурно организованных пленок. Определены условия эксплуатации указанных наноконкомпозитов как полевых эмиттеров.

Работа выполнена при поддержке гранта ОФН РАН в рамках программы "Физика новых материалов и структур".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang M.W., Hsu T.C., Weng C.H. Alignment of MWNTs in polymer composites by dielectrophoresis // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 42. P. 241–246.
2. Casavant M.J., Walters D.A., Schmidt J.J., Smalley R.E. Neat macroscopic membranes of aligned carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, N 4. P. 2153–2156.
3. Asokan S.B., Jawert L., Carroll R.L., Cheney R.E., Washburn S., Superfine R. Two dimensional manipulation and orientation of Actin-Myosin systems with dielectrophoresis // *Nano Lett.* 2003. V. 3, N 4. P. 431–437.
4. Jung Y.J., Kar S., Talapatra S., et al. Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications. // *Nano Lett.* 2006. V. 6, N 3. P. 413–418.
5. Латыпов З.З., Поздняков О.Ф. Определение условий получения полимерных пленок, содержащих упорядоченную структуру углеродных нанотрубок и вышших фуллеренов // *Письма ЖТФ.* 2006. Т. 32, № 9. С. 28–33.
6. Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J. // *ЖТФ.* 2010. Т. 80, № 1. С. 130–137.
7. Lou L., Nordlander P., Smalley R. Fullerene nanotubes in electric fields // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52, N 3.

8. Benedict X., Louie S.G., Chen M.L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev.* 1995. V. 5, N 11. P. 8451–8549.
9. Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z. Same peculiarities of high emission current from CNT-polymer composite // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2008. V. 100. (052090). P. 4.
10. Minoux E., Groening O., Teo K.B.K., et al. Achieving high-current carbon nanotube emitters // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 2135–2138.
11. Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L., et al. Microwave devices : carbon nanotubes as cold cathodes // *Nature.* 2005. V. 437. P. 968–972.
12. Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pashkevich A.A., et al. Application of mass spectrometry to the field emission property investigation for polymer-carbon nanoparticle composite film // Program and abstracts, 51st International Field Emission Symposium, IFES'08, Rouen, France, June 29–July 4, 2008, TU-HFN1. P. 45–46.
13. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. // *Nanocomposite Science and Technology.* Weinheim: WILEY-VCH, 2003. P. 823.
14. Popov E.O., Pashkevich A.A. The field emission in the alternative electric fields // *Ultramicroscopy.* 2007. V. 107, N 9. P. 838–843.
15. Chen Y., Liu C., Tzeng Y. Electrical contacts between carbon-nanotube coated electrodes // *Diam. Rel. Mat.* 2003. V. 12. P. 774–779.
16. Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z. Temperature evaluation of field points for polymer-carbon composite using time-of-flight mass spectrometry // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. V. 28, N 2. P. C2A28, 5 pages.
17. Fullerene research advances / Ed. C.N. Kramer. NY.: Nova Science Pub., 2007. (Chapter 4: A.O. Pozdnyakov. Mass spectrometric research of polymer-fullerene composites. P. 89–105).
18. Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Поздняков А.О. Со- поставление эффективности работы автоэлектронных пленочных эмиттеров, изготовленных из полимерных композитов с различными матрицами, наполненными углеродными нанотрубками // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37, № 5. С. 49–56.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Латыпов З.З.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Поздняков О.Ф., Попов Е.О.)

Контакты: Латыпов Зайдель Зарифович, Zeidel@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 14.01.2011.

STRUCTURALLY ORGANIZED POLYMER NANOCOMPOSITES INCLUDING THE MULTI-LAYER CARBON NANOTUBES

Z. Z. Latypov¹, O. F. Pozdnyakov², E. O. Popov²

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

²*Ioffe Physico-Technical Institute RAS, Saint-Petersburg*

For the purpose of getting the estimations of the average meanings for the polarization coefficients of the multi-layer carbon nanotubes (MWCNT) on the basis of the well-known coefficient meanings for the single-layered nanotubes are carried out. The conditions for getting of nanocomposites as the effective materials for the field emission of electrons are discussed.

The experimental investigations of the characteristics of the field emission for the non-organized nanocomposite films, indicating to the possibility for getting of emission currents, at least, not less than the structurally organized arrays from carbon nanotube (CNT) are used.

Keywords: carbon nanotubes, polarizability, nanocomposites, field electron emission