

11;12

Масс-спектрометрическая диагностика работы пленочного автоэлектронного эмиттера, изготовленного из композиции „полимер—углеродные нанотрубки“

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

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

Поступило в Редакцию 10 марта 2009 г.

Предложено использовать метод масс-спектрометрии для анализа макромолекулярных реакций, сопровождающих автоэлектронный процесс в эмиттерах, изготовленных на базе композиции „полимер—углеродные нанотрубки“.

PACS: 61.25.hk, 62.23.Pq, 64.70.km, 79.60.Fr, 78.67.Ch, 79.70.+q

Композиционный материал „полимер—углеродные нанотрубки“ (ПУНТ) оказался перспективным наноструктурированным материалом для создания полевых эмиссионных катодов с высокими значениями тока автоэлектронной (АЭ) эмиссии. Интерес к проблеме создания катодов на основе ПУНТ остается высоким [1–5]. Однако детального описания молекулярных механизмов функционирования углеродной нанотрубки (УНТ), находящейся в окружении полимерной матрицы, явно недостаточно, что сдерживает создание более эффективных АЭ-катодов. Здесь следует выделить один из ключевых аспектов, касающийся функции полимерной матрицы. В некоторых работах матрице отводится в основном роль „фиксатора“ пространственного положения трубок в композиционном эмиттере [1]. Не отрицая важности этой роли, мы полагаем, что функции полимерной матрицы значительно шире. В [2], например, показано, что для ПУНТ типа ПММА (полиметилметакрилат)/УНТ теплопроводность композита увеличивается более чем в 2 раза при 10 wt.% наполнителя. В [3] детально рассматриваются надмолекулярные модели электрической и реологической перколяции для нанокомпозита ПС/УНТ. Роль упорядоченности макромолекул на

границе раздела „полимер–УНТ“ в улучшении механических свойств композита анализируется в [4]. В [5] формулируются принципы создания и возможные применения полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками. Настоящая работа посвящена выяснению молекулярных механизмов функционирования УНТ в полимерной матрице в режиме АЭ-эмиссии.

В нашем экспериментальном комплексе [6], включающем в себя времяпролетный масс-спектрометр (МС) и АЭ-модуль, возможен анализ широкого круга молекулярных механизмов и кинетики процессов, развивающихся в материале катода в режиме эмиссии с одновременной регистрацией вольт-амперных характеристик (ВАХ). К таким возможностям следует, прежде всего, отнести реакцию полимерной матрицы (в настоящей работе — многослойные УНТ в полистирольной (ПС) матрице) на повышение температуры УНТ в ходе работы. Технология приготовления пленочного эмиттера из композиции ПУНТ и схема установки описаны в [7]. Толщина пленок наших эмиттеров лежит обычно в пределах $15 \pm 2 \mu\text{m}$, весовая доля УНТ в матрице ПС составляет 10%.

В работах [8,9] показано, что тепло, выделяющееся при работе эмиттера, изготовленного из индивидуальных УНТ, при плотностях тока порядка $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ разогревает трубку до температуры порядка 2000 К. В настоящей работе приводится способ МС оценки температуры работающей трубки, так называемой „температуры в точке эмиссии“, которая привязана к началу термической деструкции прилегающих непосредственно к трубке полимерных молекул. Как известно, МС-регистрация потока нейтральных летучих продуктов (ЛП) осуществляется с высокой чувствительностью. В нашем случае чувствительность МС к потоку молекул составляла 10^{13} s^{-1} . Вакуум в установке перед опытом был не хуже $1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Вольт-амперные характеристики эмиттера регистрировались в классической диодной конструкции с плоскими электродами. Площадь эмитирующей поверхности ограничена тонкой диафрагмой из нержавеющей стали с отверстием диаметром 5 mm. Расстояние между поверхностью эмиттера и анодом $700 \mu\text{m}$. Диаметр танталового анода 10 mm.

Основной компонент выделяющихся ЛП — молекулы стирола (продукт деполимеризации макромолекул ПС). Кроме этого, в пленке эмиттера были обнаружены следы орто-ксилола–растворителя ПС. Зная поведение тонкой пленки исходного ПС при нагревании, можно

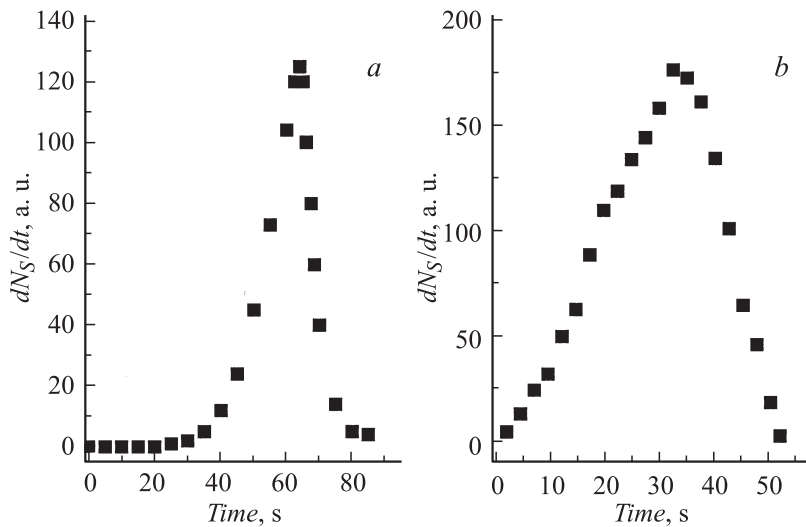


Рис. 1. Зависимость от времени скорости образования стирола в режиме полевой эмиссии при токе 10 мА (а) и 40 мА (b).

оценить температуру поверхности эмитирующих трубок по началу выделения стирола. По нашим измерениям значение этой температуры соответствует $\sim 350^\circ\text{C}$ [10].

Опыт показал, что критический ток АЭ-эмиссии, который с учетом теплоотвода в матрицу не вызывает нагревания УНТ до температуры начала термодеструкции ПС, составляет (10 ± 2) мА для различных образцов одной и той же технологии получения композиции. Вместе с тем интегральная температура катода-эмиттера, измеренная термопарой в ходе опыта даже при больших токах эмиссии (до 40 мА) не превышает $\sim 50^\circ\text{C}$. Такие температуры существенно ниже температуры стеклования ПС, $T_c = 110^\circ\text{C}$, что не может существенно повлиять на свойства ПС-матрицы.

Иная ситуация складывается с локальной температурой полимера в зоне его контакта с поверхностью эмитирующей трубки и теми последствиями, которые эта температура вызывает. На рис. 1, а, б приведены в качестве примера два характерных вида кинетики выделения стирола (зависимость скорости выделения стирола dN_s/dt от времени) для

токов эмиссии 10 мА (*a*) и 40 мА (*b*) соответственно. Первый вид (10 мА) — относительно простой и понятный, второй — усложненный. На рис. 1, *a* в точке, соответствующей началу координат, было включено высокое напряжение для получения тока эмиссии 10 мА. Спустя ~ 25 s регистрируется начало образования стирола. Таким образом, время нагревания УНТ от комнатной (25°C) до температуры начала термодеструкции ПС (350°C) составляет 25 s (инкубационный период). Это означает, что средняя скорость нагревания трубки на первой стадии работы, до момента начала термической деструкции ПС, равна $\beta_1 = 13 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Скорость нагревания окружающих трубку молекул полимера на второй стадии эмиссии должна быть другой, меньшей, из-за появления дополнительного канала отвода тепловой энергии от эмитирующей трубки, поскольку термическая деструкция полимеров обычно является эндотермической реакцией.

Для тока эмиссии 10 мА наблюдается экспоненциальная зависимость от времени скорости выделения стирола. Другими словами, на начальной стадии выделения стирола проявляется, что естественно, температурная зависимость Аррениуса для скорости химической реакции: $dN_S/dt = k_0 \exp(-E/RT)$, где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации деструкции, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная. Текущие значения локальной температуры эмитирующей трубки неизвестны. Однако они могут быть надежно рассчитаны. Для этого, оставляя на второй стадии линейный характер скорости нагревания, было подобрано такое значение β_2 , чтобы энергия активации термической деструкции составляла 200 kJ/mol [10]. Обработка данных показала, что наиболее точная линейная аппроксимация зависимости $\ln(dN_S/dt) = f(10^3/T)$ достигается для скорости нагревания $\beta_2 \sim 3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ (рис. 2). Обработка данных с использованием других значений скорости нагревания, и больших и меньших, дает существенно отклоняющиеся от 200 kJ/mol величины энергии активации термодеструкции ПС.

Обратим внимание, что скорости роста температуры на первой и второй стадии оказались различными: β_1 больше β_2 в несколько раз, что является важным выводом, например, для анализа тепловых эффектов, развивающихся вокруг эмитирующей УНТ в различных по свойствам полимерных матрицах.

На 65-й секунде (рис. 1, *a*) в точке максимальной скорости деструкции высокое напряжение было отключено и начался быстрый, также

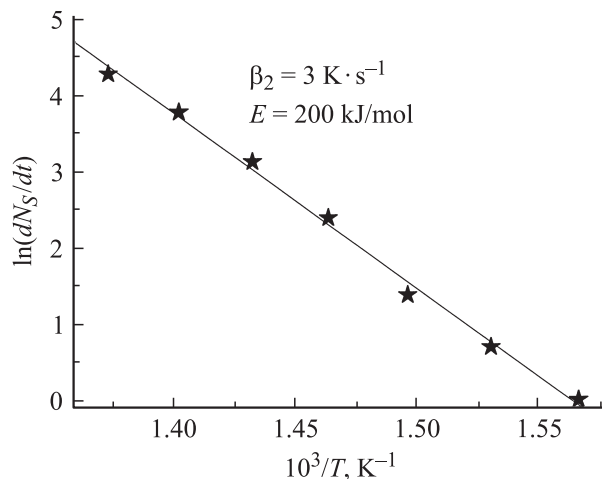


Рис. 2. Зависимость логарифма измеренных скоростей образования стирола от обратной температуры для значения $\beta_2 = 3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ и $E = 200 \text{ kJ/mol}$.

экспоненциальный, спад скорости выделения стирола, обусловленный охлаждением трубок. Расчет величины E на этом участке кривой (при той же скорости охлаждения $3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) дает близкое к стандартному значение энергии активации ($\sim 198 \text{ kJ/mol}$). Это дополнительно указывает на надежность нашего подхода к оценке температуры в „эмиссионном центре“.

Сравнение вида кинетических кривых, приведенных на рис. 1, *a* и *b*, показывает, что они существенно различаются. Для тока эмиссии 40 mA временная зависимость dN_S/dt практически линейная на подъеме и спаде интенсивности. Инкубационный период для 40 mA составляет всего несколько секунд. Это означает, что в зону деструкционных температур вовлекается большее число макромолекул, окружающих трубку, растет глубина, с которой происходит диффузия молекул стирола из пленки эмиттера в вакуум. И как следствие, открывается возможность перехода процесса из кинетической в диффузионную область (лимитирование скорости выделения стирола процессом его диффузии в матрице). Целесообразно дальнейшее развитие исследований роли перечисленных факторов, что открывает перспективу углубленного понимания

деградационных механизмов, лежащих в основе функционирования АЭ-эмиттеров и более точного прогнозирования их эксплуатационных свойств.

Следует отметить, что для работы реального АЭ-узла важным параметром является уровень тока эмиссии на аноде, так как при работе происходит его существенный разогрев. Так, для токов в 30–40 мА температура анода в нашей конструкции узла может достигать 250°С.

Выше [8,9] мы приводили данные о джоулевом разогреве нанотрубок током эмиссии. При таком нагреве сами УНТ становятся более эластичными [11,12]. Кроме того, на межфазных границах нанокompозита усиливается эффект скольжения УНТ в полимерной матрице за счет роста локальной подвижности макромолекул. Следовательно, нанотрубки способны активно двигаться в определенных пределах под действием электрического поля. На этом базируется наш подход получения структурно-организованных нанокompозитных пленок. Он включает два этапа „активации“ ПУНТ-эмиттеров. Первый этап — тренировка эмиттера при повышенных токах эмиссии (соответственно повышенных локальных температурах и локальных подвижностях в системе). На втором этапе, при практически полном снятии электрического поля, но при сохранении достаточной его величины с целью поддержания приобретенной на первой стадии ориентации УНТ, происходит охлаждение трубок и окружающих макромолекул. Опыт показывает, что при последующей эксплуатации такой эмиттер демонстрирует существенное снижение необходимого уровня электрического поля для получения того же значения тока эмиссии, что и до тренировки.

На рис. 3, *a* приведены вольт-амперные характеристики типичного образца эмиттера. Здесь уместно напомнить, что исследование нанокompозитного эмиттера в работе проводилось по методике, предложенной ранее в работах [13,14]. Она заключается в медленном сканировании эмиттера высоковольтным гармоническим напряжением (50 Hz). По сравнению с классическим методом снятия ВАХ по точкам, преимуществом нашей методики является статистическая достоверность получаемых данных токового канала и канала напряжения и снижение скорости нарастания тепловых эффектов на электродах. Важная особенность методики — возможность детального исследования эволюции структуры ВАХ как в течение одного периода сканирования, так и при анализе дрейфа характеристики во времени, а также возможность определения изменений угла наклона и уровня „отсечки“ для зависимостей, построенных в координатах Фаулера–Нордгейма.

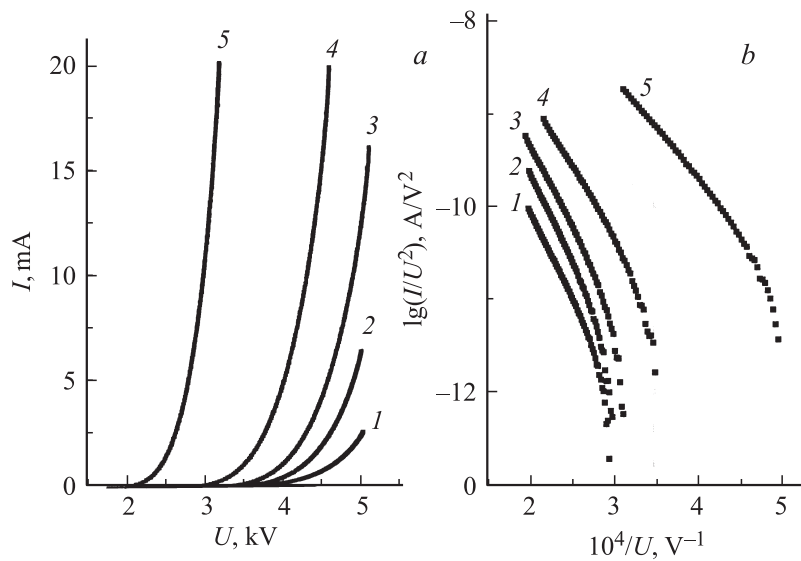


Рис. 3. Семейство вольт-амперных характеристик эмиттера (кривые 1–5): *a* — при последовательном увеличении амплитудных значений приложенного напряжения, *b* — те же зависимости в координатах Фаулера–Нордгейма.

При последовательном повышении амплитуды приложенного напряжения наблюдается значительная перестройка ВАХ: от высоких значений порогового напряжения (кривая 1) до высоких значений эмиссионного тока при значительном снижении порогового напряжения (кривая 5). На рис. 3 показаны лишь несколько отдельных ВАХ, хотя их число значительно больше — это фактически непрерывный набор эволюционирующих во времени характеристик.

Совместный анализ ВАХ и масс-спектрометрических измерений образования стирола указывает на существование трех основных областей в эмиссионных характеристиках: первая, область малых токов, до ~ 8 mA (кривая 1), в которой наблюдаются стабильные вольт-амперные характеристики в отсутствие термодеструкции ПС; вторая, область токов до ~ 15 mA (кривые 2, 3), в которой наблюдается дрейф ВАХ в течение длительного времени (десятки минут) при низкой скорости деструкции ПС; третья область (кривые 4, 5), когда наблюдается

интенсивная перестройка эмиссионной характеристики и развивается деструкция полимера. Таким образом, третья температурная область эксплуатации эмиттера фактически ограничивается термической стабильностью полимерной матрицы. Заметим, что ПС далеко не самый термостойкий из имеющихся в наличии полимеров.

Дополнительная информация о свойствах эмиттера может быть получена из анализа семейства характеристик на графике Фаулера–Нордгейма. Так, на рис. 3, *b* отчетливо видно уменьшение угла наклона (кривые 2–5) в режиме больших токов, что может дополнительно свидетельствовать о термополевой перестройке структуры эмиттера (например, „вытягивании“ и разрыве УНТ, разворачивании петель нанотрубок и т. п.). Таким образом, наблюдаемая эволюция ВАХ отражает глубокие изменения поверхностной структуры полимерного наноконпозиционного эмиттера в ходе эксплуатации в режиме больших токов. Особенности и специфика его поведения требуют дальнейших детальных исследований.

Таким образом, предложенный методический подход позволяет оценивать температуру эмитирующих УНТ, устанавливать корреляционные зависимости между током эмиссии, природой полимерной матрицы и фактической температурой „работающих“ УНТ, а в перспективе — подбирать полимерную матрицу с учетом ее термической стабильности, режимов функционирования и продолжительности эксплуатации эмиттера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“ и гранта РФФИ 09-08-01076-а.

Список литературы

- [1] *Watts P.C.P., Lyth S.M., Mendoza E., Silva S.R.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 103113. P. 1–3.
- [2] *Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. N 24. P. 9048–9055.
- [3] *Kota A.K., Cipriano B.H., Duesterberg M.K., Gershon A.L., Powell D., Raghavan S.R., Bruck H.A.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. N 20. P. 7400–7406.
- [4] *Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nagy J.B., Blau W.J., Ferreira M.S.* // *Polymer.* 2006. V. 47. N 26. P. 8556–8561.

- [5] *Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L.* // Nanotechnology Research Advances / Ed. V.B. King. NY: Nova Science Pub, 2007. P. 101.
- [6] *Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. V. 26. N 2. P. 745–750.
- [7] *Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z.* // Program and abstracts. IFES'08. Rouen, France, 2008. P. 45–46.
- [8] *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2006. С. 293.
- [9] *Wei W., Wei W., Liu Y., Wei Y., Jiang K., Peng L.-M., Fan Sh.* // Nano Letters. 2007. V. 7. N 1. P. 64–68.
- [10] *Pozdnyakov A.O.* // Fullerene Research Advances / Ed. C.N. Kramer. NY: Nova Science Pub, 2007. P. 97.
- [11] *Huang J.Y., Chen S., Wang Z.Q., Kempa K., Jo S.H., Ren Z.F., Wang Y.M., Chen G., Dresselhaus M.S.* // Nature. 2006. V. 439. P. 281.
- [12] *Suhr J., Zhang W., Ajayan P.M., Koratkar N.A.* // Nano Letters. 2006. V. 6. N 2. P. 219–223.
- [13] *Коровин О.П., Каратецкий С.С., Попов Е.О., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 39–44.
- [14] *Popov E.O., Pashkevich A.A.* // Ultramicroscopy. 2007. V. 107. N 9. P. 838–843.