

## ЭЛЕКТРОННО-ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА САМОСОБИРАЮЩИХСЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОАЛМАЗ–ПОЛИМЕР

© 2019 г. П. В. Лебедев-Степанов<sup>1,2,\*</sup>, А. Т. Дидейкин<sup>3</sup>, С. Н. Чвалун<sup>4</sup>, А. Л. Васильев<sup>1,4</sup>,  
Т. Е. Григорьев<sup>4</sup>, А. Н. Коровин<sup>4</sup>, С. И. Белоусов<sup>4</sup>, С. П. Молчанов<sup>5</sup>, Г. А. Юрасик<sup>1</sup>, А. Я. Вуль<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>5</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: petrls@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2018 г.

После доработки 27.12.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Исследованы процессы формирования тонкопленочных покрытий из суспензий детонационных наноалмазов (ДНА) на проводящих подложках с атомным упорядочением (Ni–W) в процессах самосборки в испаряющемся водном растворе по технологии центрифугирования. В отсутствие полимерной матрицы распределение ДНА по подложке было неоднородным; адгезия к подложке – слабая, что не позволяло добиться однородности и стабильности эмиссионного тока. Применение покрытий ДНА–водорастворимый полимер (полисахариды хитозан и каррагинан, полиакриловая кислота, сульфированный полианилин (СПАНИ)) позволило улучшить адгезию пленок к подложке и обеспечить дезагрегированное состояние нанокристаллитов. Наилучшие эмиссионные характеристики показали покрытия ДНА–СПАНИ. На основе анализа эмиссионных характеристик предложена новая модель эмиссионного центра в системе “ДНА–полимер–подложка”.

DOI: 10.1134/S0023476119050138

### ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние исследований и разработок в сфере функциональных материалов и устройств на гибкой основе, ключевыми функциональными элементами которых являются упорядоченные массивы из наноструктур, характеризуется интенсивными усилиями различных научных центров и фирм развитых стран как в области фундаментальных исследований, так и прикладных разработок, что обусловлено значительной наукоемкостью и высокими потенциальными перспективами применения таких материалов в практических областях.

Одним из перспективных направлений является создание однородных тонкопленочных наноконкомпозитных покрытий ДНА–полимер. Внешние электрические поля, необходимые для полевой эмиссии в этих структурах, значительно меньше, чем в металлах. Такие системы исследуются для создания нового поколения покрытий автоэлектронных катодов для вакуумной техники [1–4].

Частицы детонационных наноалмазов (ДНА) образуются из атомов углерода, входящих в состав взрывчатых веществ, в неокислительной сре-

де (жидкой или газообразной) с отрицательным кислородным балансом. Графитовая смесь, взорванная в специальной камере ( $P \geq 10$  ГПа,  $T \geq 3000$  К), образует детонационную сажу, содержащую до 75% алмаза и примеси, основными компонентами которых являются неалмазные фазы углерода и металлы [5–8]. На поверхности частиц ДНА имеются функциональные группы, характер и поверхностная плотность которых зависят от условий химической обработки, применяемой с использованием сильных окислителей, для удаления примесей металлов и неалмазных фаз углерода.

Было установлено [9], что технология нанесения тонких пленок из раствора центрифугированием при выборе надлежащего режима позволяет получать на подложках монокристаллического низкоомного Si и высокоориентированного Ni–W-сплава одиночные кристаллиты ДНА в неагрегированном виде и исследовать их свойства. В [3] приведены результаты исследований процессов формирования тонкопленочных наноконкомпозитов “детонационный наноалмаз–полимер” и проанализированы эмиссионные характери-

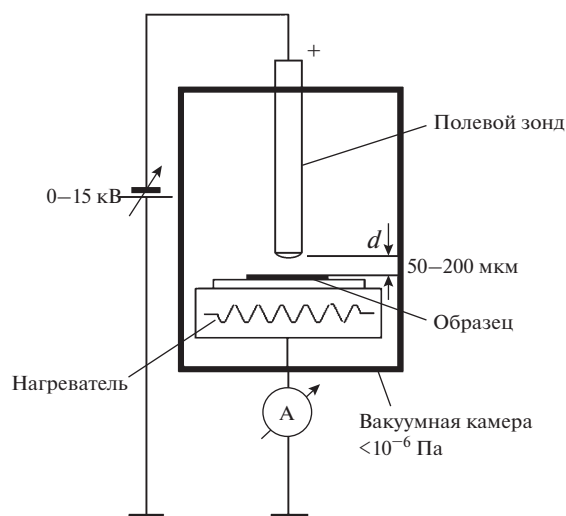


Рис. 1. Схема установки для измерения эмиссионного тока.

ки, достигнутые в нанокompозитных пленках ДНА–сульфированный полианилин (СПАНИ) и показавшие, что свойства покрытий оптимальны в отношении как механической прочности при наложении поля, так и стабильности эмиссионного тока.

В данной работе проведено комплексное сравнение морфологии и эмиссионных свойств образцов покрытий разного типа (хитозан, каррагинан, полиакриловая кислота (ПАК), СПАНИ). На основе анализа эмиссионных характеристик предложена новая модель эмиссионного центра в системе “ДНА–полимер–подложка”. Показаны пути дальнейшей оптимизации таких покрытий.

В научной печати практически отсутствуют публикации об исследовании свойств нанокompозитных систем (ДНА–ПАК, ДНА–каррагинан, ДНА–хитозан, ДНА–СПАНИ), а также об исследовании их свойств при нанесении по технологии центрифугирования.

## ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовались гидрозолы ДНА (дзета-потенциал составил 50 мВ при рН в диапазоне 2–10). Детали методики приготовления гидрозолей приведены в [10]. Распределение кристаллитов ДНА по размеру в воде определено методом динамического светорассеяния на установке Zetasizer ZS 3600 (Malvern, Великобритания). Максимум распределения отвечает диаметру частиц 4.0 нм, среднее квадратичное отклонение – 1.2 нм.

Для предотвращения агрегации ДНА и усиления адгезии частиц к подложке в гидрозолы добавляли водорастворимые полимеры как неэлектропроводные: сульфохитозан (молярная масса  $M =$

$= 2 \times 10^5$  г/моль) и к-каррагинан ( $M = 2 \times 10^5$  г/моль), ПАК ( $M = 1.25 \times 10^6$  г/моль), так и электропроводящие – СПАНИ ( $M = 6500$  г/моль). Данные полимеры при отжиге способны карбонизироваться, что позволяет создать дополнительный проводящий слой, контактирующий с частицами и подложкой. Были подобраны оптимальные концентрации полимеров и проведена оценка коагуляционной стабильности полученных гибридных частиц в растворе.

Нанесение пленки на подложку проводили на установке Spincoater P6700 производства Specialty Coating Systems (США) с модулем расширения Dispenser D6004. Использовали подложки RABITS с ориентированной поверхностью из сплава Ni–5 ат. %W, морфология которых представлена в [3]. Перед нанесением раствора подложку очищали в плазме в течение 2 ч. Объем наносимой капли раствора составлял 30 мкл.

Токи полевой эмиссии исследовали в вакуумной камере при величине остаточного давления  $4.3 \times 10^{-7}$  Па (рис. 1) [3]. Образцы полевых катодов в виде плоскопараллельных пластинок размещались горизонтально на проводящем столике, снабженном нагревателем. Система стабилизации температуры позволяла поддерживать постоянную температуру столика в диапазоне 20–480°C. Напряжение прикладывалось к аноду, расположенному параллельно поверхности образца. Площадь анода составляла  $8 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>. Расстояние между катодом и анодом задавалось механическим перемещением столика в вертикальном направлении. Расстояние  $d = 100$  мкм контролировали оптическим методом. В ходе измерений полевых зависимостей токов эмиссии диапазон изменения напряженности электрического поля в зазоре катод–анод составлял  $0 \leq E \leq 100$  В/мкм. Измерение плотности тока полевой эмиссии проводили в режиме постоянного тока с использованием электрометрического усилителя в режиме преобразования ток–напряжение. Регистрировали токи в диапазоне  $10^{-13}$ – $10^{-2}$  А. Высокое напряжение (0–10 кВ) прикладывалось к аноду. Отжиг образцов проводили непосредственно в вакуумной камере установки с помощью нагревателя столика. Температура отжига составляла 120, 190, 260 и 450°C, время выдержки – 60 мин.

Исследование микроструктуры поверхности с композитом проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Bio (ND-MDT, Россия) в полуконтактном режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Максимально равномерное распределение дезагрегированных наноалмазов по поверхности проводящей подложки – ключевой фактор для

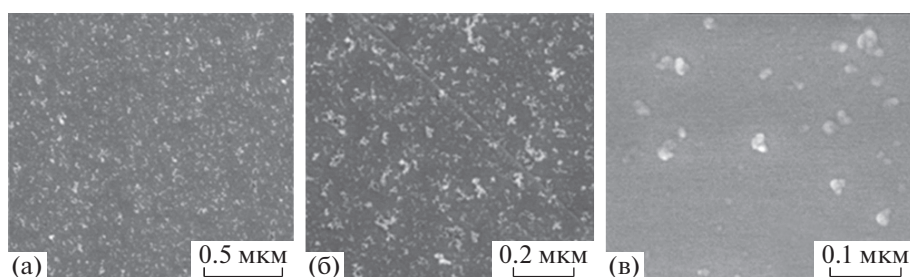


Рис. 2. Типичные АСМ-изображения пленок ДНА без полимера на Ni–W-подложке.

достижения эмиссионного тока, не сопровождающегося осцилляциями и шумами.

Типичные АСМ-изображения пленок, полученных из водного раствора ДНА без полимера, представлены в различной детализации на рис. 2а–2в. Группы нанокристаллитов ДНА выглядят как участки со светлым оттенком.

На рис. 3 представлены АСМ-изображения композитных пленок с двумя типами неэлектропроводных полимеров: сульфохитозан–ДНА (рис. 3а) и ПАК–ДНА (рис. 3б).

В обоих случаях ДНА в исходном растворе имел концентрацию  $7.2 \times 10^{-3}$  мас. %. Нанесение происходило при вращении подложки со скоростью 8000 об./мин. Из рисунка видно, что морфологии обеих пленок похожи. Пленки состоят из отдельных композитных фрагментов. Размер фрагментов и расстояние между ними зависят от режима нанесения. Морфология пленки каррагенана имеет приблизительно тот же вид.

АСМ-исследование неоднородностей толщины профиля показывает, что перепады высот на пленке имеют порядок 4 нм, т.е. одного кристаллита ДНА. Полимеры всех трех указанных выше типов имеют хорошее сродство к кристаллитам ДНА и обеспечивают прочность покрытия при нанесении электрического поля  $\leq 100$  В/мкм.

Морфология пленки ДНА–СПАНИ была подробно рассмотрена в [3] и практически не отличалась по структуре от пленок с непроводящими полимерами.

Результаты измерений токов полевой эмиссии в пленках чистого ДНА и в полимерной матрице представлены на рис. 4а–4г. На рис. 4а, 4б изображены графики для непроводящих полимеров трех типов: 1 – ДНА–каррагенан, 2 – ДНА–сульфохитозан (морфология пленки изображена на рис. 3а), 3 – ДНА–ПАК (морфология пленки изображена на рис. 3б).

В рамках проведенных экспериментов впервые экспериментально измерен ток эмиссии, создаваемый отдельным (деагрегированным) кристаллитом ДНА. Эффективную работу выхода определяли по вольт-амперным характеристикам

(формула Фаулера). Исследования полевой электронной эмиссии показали, что величина наблюдаемого порогового напряжения превышает типичные значения для других нанокристаллических структур [11, 12] более чем в 10 раз, в то же время она примерно в 10 раз меньше работы выхода из макроскопического алмаза или графита. Измеренная эффективная работа выхода из нанокристаллита ДНА составила  $\Phi = 0.339$  эВ (найденная по рис. 4г при прямом измерении работы выхода из макроскопического образца методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии  $\Phi = 3.72$  эВ).

Также исследовали эмиссионные свойства полимерных покрытий (всех четырех типов рассматриваемых полимеров), не содержащих ДНА и прошедших после нанесения термическую обработку отжигом при температуре 300–400°C. Эксперимент показал отсутствие эмиссионного тока, что свидетельствует о ключевой роли нанокристаллита ДНА в функционировании эмиссионного центра “ДНА–полимер”. При этом морфология чисто полимерных пленок практически не отличается от таковой для системы “ДНА–полимер”.

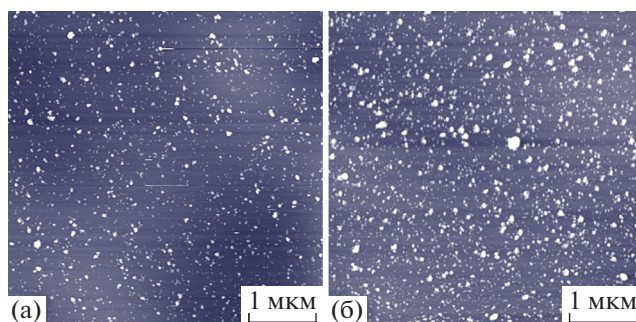
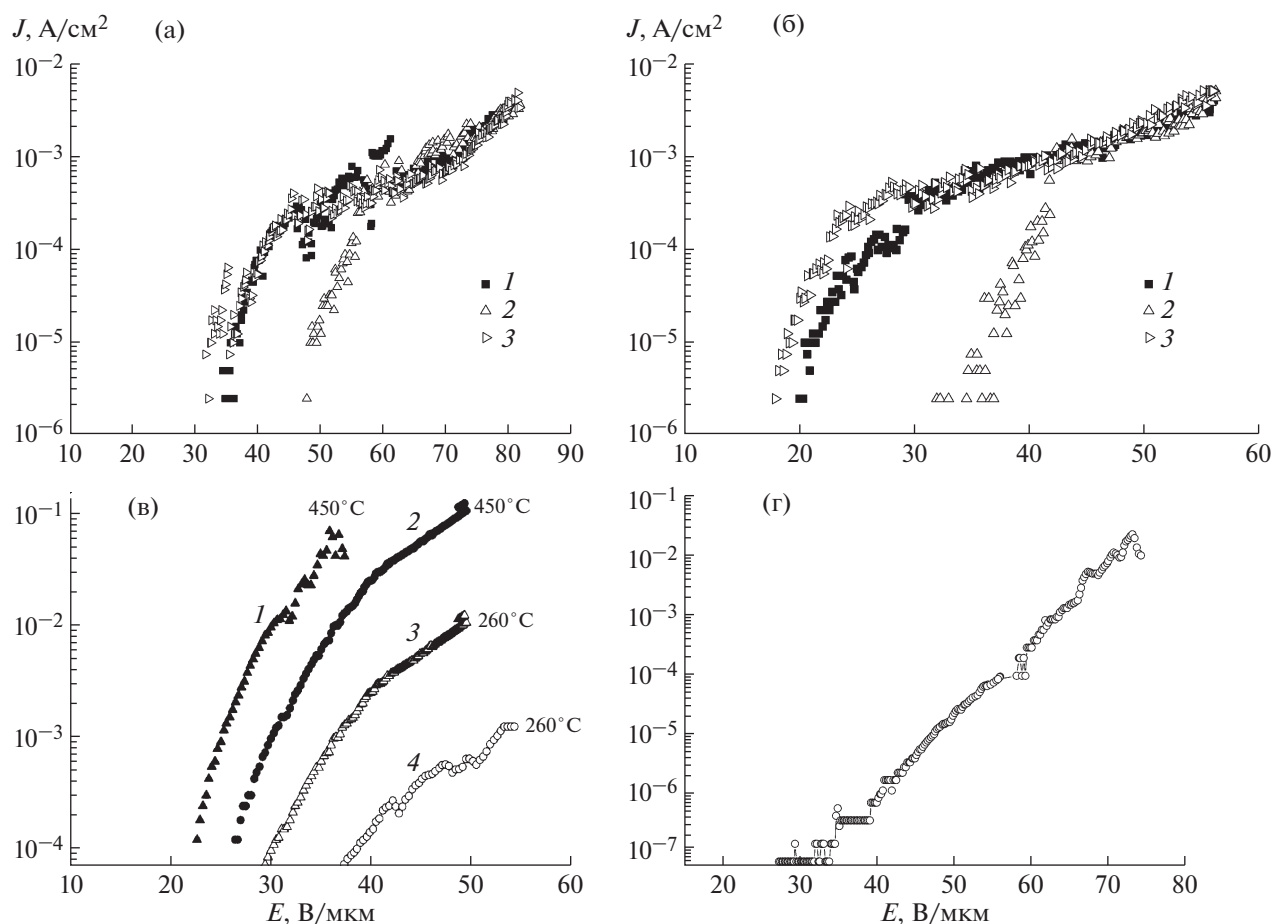


Рис. 3. АСМ-изображения нанокompозитных пленок: а – ДНА–сульфохитозан (концентрация  $4.0 \times 10^{-4}$  мас. % в исходном растворе); б – ДНА–ПАК с концентрацией в растворе  $3.1 \times 10^{-4}$  мас. %, нанесенный на Ni–W-подложку.



**Рис. 4.** Зависимости плотности эмиссионного тока  $J$  от напряженности электрического поля  $E$  для образцов покрытий на Ni-W-подложке: 1 – ДНА–каррагенан (концентрации в исходном растворе: ДНА –  $7.2 \times 10^{-3}$  мас. %, каррагенан –  $2.5 \times 10^{-4}$  мас. %), 2 – ДНА–сульфохинозан (полимер –  $4.0 \times 10^{-4}$  мас. %, ДНА –  $7.2 \times 10^{-3}$  мас. %), 3 – ДНА–ПАК (полимер –  $3.1 \times 10^{-4}$  мас. %, ДНА –  $7.2 \times 10^{-3}$  мас. %), температура отжига  $290^\circ\text{C}$  (а); ДНА–непроводящие полимеры (те же, что выше, при тех же исходных пропорциях), температура отжига  $350^\circ\text{C}$  (б); ДНА–СПАНИ; концентрации ДНА:  $2.0 \times 10^{-4}$  мас. % (1, 3),  $3.1 \times 10^{-4}$  мас. % (2, 4), концентрация СПАНИ  $7.1 \times 10^{-3}$  мас. % (1, 2, 3, 4) (в); чистый ДНА (концентрация  $3.6 \times 10^{-3}$  мас. %, температура отжига  $250^\circ\text{C}$  (г).

## ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования методом светорассеяния, раствор нанокмозитов содержит наноразмерные клубки молекул полимера, взаимодействующие с кристаллитами ДНА или их агломератами. Такого рода композитные наночастицы имеют разную стехиометрию, что проявляется при изменении соотношения компонентов в растворе [3].

При нанесении раствора на подложку композитные наночастицы присоединяются к ней преимущественно со стороны полимера так, что кристаллиты ДНА не контактируют непосредственно с подложкой или такой контакт статистически редок либо мал. Это связано с тем, что полимер имеет лучшую адгезию к подложке, и его преимущественное присоединение непосредственно к подложке энергетически более выгодно. Эффек-

тивная адгезия ДНА к подложке в составе такого комплекса возрастает по сравнению с адгезией не связанного с полимером ДНА.

Это позволяет предположить, как может схематически выглядеть эмиссионный центр “ДНА–полимер” на подложке. Массовое содержание ДНА в исследуемых суспензиях на порядок больше, чем полимера, а плотность алмаза ( $3.5 \text{ г/см}^3$ ) в 3–4 раза больше, чем плотность полимера. При этом объем полимера в составе нанокмозитной частицы “ДНА–полимер” в несколько раз меньше объема ДНА-фазы. Можно считать, что полимер является клейким связующим (адгезивом) между кристаллитами ДНА и подложкой, располагаясь в промежутке между ними. Конфигурация и форма этих составных частей эмиссионного центра могут варьироваться в связи с тем, что



благодаря стохастичности процесса формирования композитных наночастиц и процесса их нанесения на подложку из раствора количество отдельных нанокристаллитов (внутри агломерированного нанополикристалла ДНА) и объем полимерного связующего в каждом таком центре имеют статистическое распределение (рис. 5).

Таким образом, полимер сохраняет изолированное состояние отдельных частиц ДНА на стадии нанесения, механическую прочность после формирования пленки, а также электропроводность контакта с подложкой после отжига и графитизации с образованием омического контакта.

Предложенная модель позволяет качественно интерпретировать основные особенности эмиссионных характеристик, представленных на рис. 4. Точки, описывающие ток в пленках с тремя непроводящими полимерами (рис. 4а, 4б), обладают большим разбросом, а кривая, показывающая усреднение зависимости тока от напряжения, имеет характерную тенденцию к насыщению — уменьшение производной тока по напряжению по мере роста напряжения. При этом повышение температуры отжига с 290 до 350°С уменьшает ширину полосы разброса значений тока при разных напряжениях — это свидетельствует, что более интенсивный отжиг улучшает омический контакт нанокристаллита с подложкой.

Характеристика для пленки “ДНА–СПАНИ” (рис. 4в) выглядит более гладкой и улучшается с повышением температуры отжига по той же причине. График также имеет изгиб при больших напряжениях, отвечающих начальной стадии насыщения.

Такая особенность отсутствует на графике, полученном для пленки чистого ДНА (рис. 4г). Можно предположить, что насыщение на графиках для композитных пленок связано с нелинейностью сопротивления контакта ДНА–подложка, образованного графитизированным полимером. Наиболее вероятной причиной этой нелинейности является прогрев контакта джоулевым теплом, приводящий к росту температуры и падению проводимости контакта или частичному выгоранию контакта при сильных токах. Необходимы дополнительные исследования воспроизводимости эмиссионных характеристик и возможности наличия гистерезиса при циклическом повышении и понижении напряжения.

С функциональной точки зрения наилучшей из представленных на рис. 4в эмиссионных характеристик является кривая “ток–напряжение” для системы ДНА–СПАНИ (кривая 2). Она характеризуется сравнительной стабильностью и гладкостью по отношению к нанокомпозитным пленкам для неэлектропроводных полимеров (рис. 4а, 4б). Хотя при исследовании эмиссии все эти полимеры графитизированы, имеющиеся

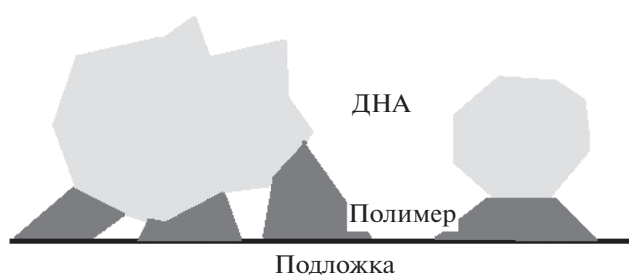


Рис. 5. Схема эмиссионного центра “ДНА–полимер”, закрепленного на проводящей подложке.

различия могут быть связаны с различием их свойств до отжига, проявившихся в процессе нанесения на подложку, поскольку электропроводящий полимер СПАНИ может обладать лучшим средством к электропроводящей подложке, обеспечивать лучшую адгезию и более плотный контакт, чем непроводящие полимеры. Эмиссионный ток отдельного кристаллита ДНА на подложке (рис. 4г) отвечает эксклюзивной точке на соответствующей пленке. Попытки получить устойчивый ток в соседних точках не увенчались успехом из-за плохой адгезии кристаллитов ДНА непосредственно к подложке. При этом пространственная однородность тока в композитных покрытиях ДНА–СПАНИ гораздо лучше, что говорит о наличии множества хорошо сорбированных центров.

## ВЫВОДЫ

Впервые исследованы принципы формирования и свойства тонкопленочных нанокомпозитов “ДНА–полимер”, обладающих уникальными электронными и механическими характеристиками.

Нанокристаллы ДНА размером 4 нм с поверхностью, имеющей  $sp^2$ -гибридизацию электронных оболочек, обеспечивают необходимые для эмиттера свойства (малую работу выхода электронов, стабильность и плотность эмиссионного тока), полимерная матрица — адгезию, прочность покрытия и дезагрегированность кристаллитов ДНА, наносимых из раствора, необходимые для стабильности и воспроизводимости свойств покрытия. Покрытия наносили на подложки с атомным упорядочением в процессах самосборки в испаряющемся водном растворе на основе технологии центрифугирования.

В качестве полимерного компонента были синтезированы и испытаны водорастворимые полимеры двух типов: I — неэлектропроводные (полиакриловая кислота, каррагенан и сульфохантозан), II — электропроводящие (сульфированный полианилин). Получены стабильные дисперсии “ДНА–полимер”, исследованы их эмиссионные характеристики.

Впервые экспериментально измерен ток эмиссии, создаваемый отдельным (дезагрегированным) ДНА в тонкопленочной полимерной матрице. Установлено, что важным фактором, определяющим стабильность и устойчивость эмиссионных токов в такой системе, следует считать температуру отжига покрытия в вакууме.

С функциональной точки зрения наилучшей из исследованных эмиссионных характеристик является кривая “ток–напряжение” для системы ДНА–СПАНИ. Она обладает сравнительной стабильностью и гладкостью по отношению к нанокompозитным пленкам для неэлектропроводных полимеров, а соответствующая плотность тока обладает наибольшей стабильностью и однородностью. Предложена модель эмиссионного центра “ДНА–полимер” на проводящей подложке. ДНА обладает большей механической прочностью и лучшим рассеянием тепла, что дает возможность получить большие плотности тока, чем при использовании других нанокompозитных эмиссионных центров.

Полученные результаты указывают на перспективность разработки однородных плоских полевых электронных эмиттеров на основе тонкослойного нанокompозитного покрытия ДНА–СПАНИ и наличие большого резерва по улучшению его свойств. С фундаментальной точки зрения большой интерес представляет развитие предложенной модели эмиссионного центра, позволяющей количественно объяснить понижение работы выхода электрона из таких центров по сравнению с макрообразцами.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в

рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, а также при частичной поддержке программы ПКС НИЯУ МИФИ. Работа А.Т. Дидейкина и А.Я. Вуля поддержана в рамках Государственного задания, тема № 0040-2014-0013.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vul' A., Reich K., Eidelman E. et al.* // Adv. Sci. Lett. 2010. V. 3. P. 110.
2. *Mochalin V.N., Neitzel I., Etzold B.J.M. et al.* // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 7494.
3. *Лебедев-Степанов П.В., Дидейкин А.Т., Чвалун С.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2018. № 2. С. 46.
4. *Terranova M.L., Orlanducci S., Rossi M. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 12. P. 5094.
5. *Жуков А.Н., Гареева Ф.Р., Алексенский А.Е. и др.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 5. С. 8.
6. *Лямкин А.И., Петров Е.А., Еришов А.П. и др.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 611.
7. *Greiner N.R., Philips D.S., Volk F.* // Nature. 1988. V. 333. P. 440.
8. *Dolmatov V.Yu.* // Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications / Eds. Shenderova O., Gruen D. New York: William Andrew Inc., 2007. P. 620.
9. *Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Васильев А.Л. и др.* // ЖТФ. 2016. № 3. С. 83.
10. *Dideikin A.T., Aleksenskii A.E. Baidakova M.V. et al.* // Carbon. 2017. V. 122. P. 737.
11. *Pyshkina O., Kim B., Korovin A.N. et al.* // Synthetic Metals. 2008. V. 158. № 21–24. P. 999.
12. *Shang N., Papakonstantinou P., Wang P. et al.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 4. P. 1032.