

On materials, containing nanofibers

Yu. V. Korniyushin

Maître Jean Brunschvig Research Unit, Chalet Shalva, Randogne, CH-3975, Switzerland
Email: jacqie@bluewin.ch

Abstract—Some electric properties of materials, containing nanofibers, are discussed. It is shown that the electric field in the vicinity of the end of a fiber is proportional to the external applied field and to the fiber length, whilst it is inversely proportional to the fiber diameter. Specific electrostatic energy of a fiber in a sample under the action of external applied field is calculated. This energy appeared to be negative and proportional to the ratio of the fiber length to its diameter. This means that longer fibers are more stable than the shorter ones.

It is well known that materials, containing nanofibers possess many interesting and useful properties. Here we shall consider some of the electric properties of such materials. In [1] samples, containing parallel bundles of nanowires, submersed in a nonconductive media, were studied. External electric field, parallel to the bundles, had been applied. The high intensity of the field-induced electron emission and its low threshold were observed. These experimental data were considered by the authors to be the consequences of a small individual wire diameter and a long bundle length. Here we suggest more specific explanation. In [2] the average value of the electric field in a nonconductive matrix, acting upon metallic fibers, E_m , is discussed. It is shown in [2] that the average value mentioned is described by the following relation:

$$E_m = \langle E \rangle / (1 - f). \quad (1)$$

Here $\langle E \rangle$ denotes the uniformly applied in the direction of the fibers external field, and f is the ratio of the volume of all the fibers in a sample to the volume of a whole sample.

Eq. (1) follows from the definition of the average field in a sample, $\langle E \rangle = fE_i + (1 - f)E_m$ (here E_i denotes the average field in the inclusions), and a well known fact, that an electric field in an isolated conductor is equal to zero, when the only external action on the conductor is an application of the external electric field. At f close to 1 (to my best knowledge such samples were studied in [1]) electric field, acting on the fibers (see Eq. (1)), is essentially larger than the external applied one.

There is something else. As in [1] the external field was applied along the fibers, the charges $\pm q$, giving rise to the electric field, which compensates that inside the fibers, occur only at the fiber ends, where a well known concentration of the electric field in the vicinity of sharp objects takes place [3]. As the length of the fiber l in [1] is much larger than its diameter d , the capacity of both fiber ends C could be approximated as d/π [4]. In [4] a fiber with flat ends (nanotube) was studied. Electrostatic potentials of the field, produced by the charges $\pm q$, at the fiber ends could be estimated as $\varphi_{1,2} = \pm\pi q/\varepsilon d$ (here ε is the dielectric constant of the matrix), and local electric field in the vicinity of the ends as $E_b = \pm 2\pi q/\varepsilon d^2$. Potential difference between the potentials on the two fiber ends could be approximated as $\delta\varphi = 2\pi q/\varepsilon d$. From the other hand the value of this potential difference is lE_m , so that the total potentials at both ends are equal. From this follows that $q = \varepsilon d l E_m / 2\pi = \varepsilon d l \langle E \rangle / 2\pi(1 - f)$, and that the local concentrated field in the vicinity of the fiber ends is as follows:

$$E_b = \pm l E_m / d = \pm l \langle E \rangle / d(1 - f). \quad (2)$$

Here Eq. (1) was taken into account. When f is comparable with unity, Eq. (2) is rather rough an approximation. These calculations show, that the electric field in the vicinity of the conductive fiber ends is $l/d(1-f)$ times larger than the external applied field $\langle E \rangle$, but average field in the matrix is only $1/(1-f)$ times larger than $\langle E \rangle$. Thus, the threshold of the field-induced electron emission is achieved already at relatively low external applied field. In such a way the experimental data, obtained in [1] can be readily explained.

Charges at the fiber ends possess electrostatic energy. This energy consists of the intrinsic energy of these charges, $2 \times 0,5q^2/\varepsilon C = \varepsilon(dl^2/4\pi)[\langle E \rangle/(1-f)]^2 = \varepsilon\nu(l/d)[\langle E \rangle/\pi(1-f)]^2$ (here $\nu = 0.25\pi d^2 l$ – the fiber volume), interaction energy of the charges with electrostatic field in the matrix, $-2\varepsilon\nu(l/d)[\langle E \rangle/\pi(1-f)]^2$, and electrostatic energy of the interaction of these two positive and negative charges situated on the fiber ends, $-\varepsilon(\nu/\pi)[\langle E \rangle/\pi(1-f)]^2$. Total electrostatic energy per unit volume of the fiber (that is the specific electrostatic energy) in the adopted in this paper approximation is as follows:

$$(U/\nu) = -\varepsilon[(l/d) + (1/\pi)][\langle E \rangle/\pi(1-f)]^2. \quad (3)$$

It is worthwhile to note that specific electrostatic energy of the fiber contains a factor $\varepsilon(l/d)\langle E \rangle^2$. The value of the factor $\varepsilon(l/d)$ is essentially larger than unity.

In [5] electric conductivity of PVC films was studied. Spontaneous reversible transitions between the two states of the films, with high and low conductivity, were detected. It is reported in [5] that studied PVC films have a complex micro- and macromolecular structure and contain microscopic quasicrystalline and amorphous domains. Such a complex structure of the films allows authors to suggest (with a view to understanding the experimental results, obtained by the authors) the presence of domains with relatively high conductivity.

It is worthwhile to note that negative specific electrostatic energy of domains discussed in the present paper, as one can see from Eq. (3), contributes to the domain stability at its elongation, as its specific electrostatic energy is decreased essentially during the elongation. Conductivity jumps reported in [5] could occur as a result of growing of some number of high conductivity fibers through the film, or overlapping of the fibers, leading to the percolation process. Decrease in the electrostatic energy in the course of these processes contributes to their advance. One cannot also exclude the contribution of the field-induced electron emission to the observed increase in the electric conductivity of the samples, the same way as it was also found in [1].

Observed and reported in [5] transitions could be a manifestation of some first-order phase transformation. In this case one can expect that the direct transition takes place at a greater value of the external applied field compared with the value of the field at which the reverse transition occurs. Unfortunately, the phenomenon of the presence or absence of hysteresis mentioned here is not discussed in [5].

REFERENCES

1. E. B. Gordon, A. V. Karabulin, V. I. Matyushenko, V. D. Sizov, and I. I. Khodos, *LTP*, **36**, 590 (2010).
2. Yu. V. Korniyushin, *Technical Physics Letters*, **36**, 415 (2010).
3. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Electrodynamics of Continuous Medium* (Pergamon Press, Oxford, 1997).
4. Yu. Korniyushin, *LTP*, **34**, 838 (2008).
5. D. V. Vlasov, L. A. Apresyan, T. V. Vlasova, V. I. Krysh Tob, *Technical Physics Letters*, **36**, 923 (2010).

О материалах, содержащих нановолокна

Ю.В. Корнюшин

Maître Jean Brunshvig Research Unit, Chalet Shalva, Randogne,

CH-3975, Switzerland

Email: jacqie@bluewin.ch

Рассматриваются некоторые электрические свойства материалов, содержащих нановолокна. Показано, что электрическое поле вблизи торцов волокна пропорционально внешнему приложенному полю, длине волокна и обратно пропорционально диаметру волокна. Рассчитана удельная электростатическая энергия волокна в образце, находящемся под действием внешнего однородного электрического поля. Эта энергия оказалась отрицательной, пропорциональной отношению длины волокна к его диаметру. Это значит, что устойчивость волокна возрастает при его удлинении.

Известно, что материалы, содержащие нановолокна, обладают многими интересными и полезными свойствами. Здесь мы рассмотрим некоторые электрические свойства подобных материалов. В работе [1] изучались образцы, состоящие из параллельных пучков нанопроволок помещённых в непроводящую среду. Параллельно пучкам однородно прикладывалось внешнее электрическое поле. Измерена высокая интенсивность полевой эмиссии электронов и её низкий порог. Эти экспериментальные данные приписываются малому радиусу индивидуальных проволок и большой длине пучка. Попытаемся объяснить более конкретно эти экспериментальные данные. В работе [2] обсуждается величина среднего значения электрического поля в непроводящей матрице, E_m , действующего на металлические волокна, находящиеся в этой матрице. В [2] выведена формула для этого среднего поля, которое действует на металлические волокна:

$$E_m = \langle E \rangle / (1 - f). \quad (1)$$

Здесь $\langle E \rangle$ обозначает внешнее однородно приложенное в направлении волокон электрическое поле, а f – отношение объёма волокон к объёму всего образца.

Формула (1) следует из определения среднего поля в образце, $\langle E \rangle = fE_i + (1 - f)E_m$ (здесь E_i обозначает среднее поле во включениях), и общеизвестного факта, заключающегося в том, что электрическое поле в изолированном, не подвергающемся другим (кроме однородного приложения внешнего электрического поля) внешним воздействиям, проводнике равно нулю. При f близких к 1 (насколько мне известно, именно такие образцы изучались в [1]) электрическое поле (1), действующее на волокна, значительно превосходит внешнее приложенное поле.

Кроме того, так как в [1] внешнее поле прикладывалось параллельно волокнам, заряды $\pm q$, приводящие к возникновению электрического поля, компенсирующего таковое внутри волокон, возникали только на их торцах, где и происходила известная концентрация электрического поля вблизи острых объектов [3]. Ввиду того, что длина волокна l в [1] намного превосходила его диаметр d , ёмкость каждого из торцов C можно считать равной d/π [4]. В [4] рассматривалось волокно с плоскими торцами (нанотрубка). Электростатические потенциалы, обусловленные зарядами $\pm q$, на торцах волокна можно оценить как $\phi_{1,2} = \pm \pi q / \epsilon d$ (здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость матрицы), а локальное электрическое поле вблизи торцов как $E_b = \pm 2\pi q / \epsilon d^2$. Разность потенциалов на двух торцах волокна можно оценить как $\delta\phi = 2\pi q / \epsilon d$. С другой стороны эта разность потенциалов равна по величине lE_m , так что-бы суммарные потенциалы на обоих торцах были равны

между собой. Отсюда следует, что $q = \varepsilon dlE_m/2\pi = \varepsilon dl\langle E \rangle/2\pi(1 - f)$, а локальное концентрированное поле вблизи торцов волокна выражается следующим соотношением:

$$E_b = \pm lE_m/d = \pm l\langle E \rangle/d(1 - f). \quad (2)$$

Здесь принято во внимание соотношение (1). Соотношение (2) в случае не малых f является довольно грубым приближением. Приведённые оценки показывают, что поле вблизи торца проводящего волокна больше внешнего приложенного поля $\langle E \rangle$ в $l/d(1 - f)$ раз, а в среднем только в $1/(1 - f)$ раз. Таким образом, порог полевой эмиссии электронов достигается при относительно низком внешнем приложенном поле. Таким образом можно конкретно объяснить экспериментальные данные, полученные в [1].

Заряды, возникающие на торцах рассматриваемого волокна, обладают электростатической энергией. Эта энергия состоит из их собственной энергии, $2 \times 0,5q^2/\varepsilon C = \varepsilon(dl^2/4\pi)[\langle E \rangle/(1 - f)]^2 = \varepsilon\nu(l/d)[\langle E \rangle/\pi(1 - f)]^2$ (здесь $\nu = 0,25\pi d^2 l$ – объём волокна), энергии взаимодействия этих зарядов с электростатическим потенциалом в матрице $-2\varepsilon\nu(l/d)[\langle E \rangle/\pi(1 - f)]^2$ и электростатической энергии взаимодействия двух противоположных зарядов на торцах волокна, $-\varepsilon(\nu/\pi)[\langle E \rangle/\pi(1 - f)]^2$. Полная электростатическая энергия в расчёте на единицу объёма волокна, то есть удельная электростатическая энергия, в принятом в настоящей статье приближении имеет вид

$$(U/\nu) = -\varepsilon[(l/d) + (1/\pi)][\langle E \rangle/\pi(1 - f)]^2. \quad (3)$$

Следует отметить, что удельная электростатическая энергия волокна содержит множитель $\varepsilon(l/d)\langle E \rangle^2$. Величина множителя $\varepsilon(l/d)$ значительно превышает единицу.

В работе [5] изучалась электропроводность поливинилхлоридных плёнок. Обнаружены спонтанные обратимые переходы между двумя состояниями плёнок, с высокой и низкой проводимостью. Отмечается что исследованные в [5] поливинилхлоридные плёнки имеют сложную микро- и макромолекулярную структуру и содержат микроскопические квазикристаллические и аморфные образования. Такое сложное строение плёнок позволяет авторам [5] предположить (с целью понимания полученных авторами экспериментальных результатов) наличие доменов, имеющих относительно высокую проводимость.

Следует отметить, что отрицательная удельная электростатическая энергия рассмотренных в настоящей статье доменов, как видно из (3), является фактором повышающим устойчивость домена при его удлинении, так как его удельная электростатическая энергия при этом существенно понижается. Скачки электропроводности, сообщённые в [5] могут происходить в результате сквозного проростания плёнки некоторым числом хорошо проводящих волокон, или перекрывания этих волокон, приводящего к явлению протекания. Эти процессы стимулируются понижающейся в ходе их протекания электростатической энергии. Нельзя также исключить вклад полевой эмиссии электронов в наблюдаемое увеличение электропроводности образцов, так же как и увеличение электропроводности образцов, сообщённое в [1].

Возможно, что наблюдаемые и сообщённые в [5] переходы связаны с происходящими в изучаемых плёнках фазовыми превращениями первого рода. В этом случае можно ожидать, что прямой переход происходит при большем значении внешнего приложенного поля по сравнению со значением поля при котором происходит обратный переход. К сожалению, явления наличия или отсутствия упомянутого здесь гистерезиса в [5] не обсуждаются.

Список литературы

- [1] *Гордон Е.Б., Карабулин А.В., Матюшенко В.И., Сизов В.Д. и Ходос И.И.* // ФНТ. 2010. Т. 36. С. 740.
- [2] *Корнюшин Ю.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 9. С. 50.
- [3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
- [4] *Kornyushin, Yu.* // ФНТ. 2008. Т. 34. С. 1063.
- [5] *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 19. С. 100.