

12.2;13.3

Влияние энергии электронного пучка на характеристики зарядки полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок

© Е.А. Воробьева^{1,2}, А.П. Евсеев^{1,3}, А.А. Татаринцев³, Д.О. Пешнина¹, А.А. Шемухин^{1,3}¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия³ Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: vorkate89@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 марта 2023 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2023 г.

Принято к публикации 29 апреля 2023 г.

Изучена возможность использования полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол с включением углеродных нанотрубок в качестве покрытий с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. Получены четыре типа образцов: полимер на основе эпоксидных смол, полимерные композиты с наполнителями (неориентированные и ориентированные углеродные нанотрубки, углеродная сажа). Показано, что выход вторичной электронной эмиссии зависит от структуры внедряемой углеродной примеси, причем полимерные композиты с ориентированными нанотрубками проявляют антидинаatronные свойства.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, нанокompозиты, электронный пучок, вторичная электронная эмиссия.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55572.19556

Нанокompозиты представляют собой новый тип дисперсных материалов на основе мелких наноразмерных частиц вещества, введенных в объем матрицы. В таких материалах матрица определяет механические свойства, а функциональные свойства (оптические, полупроводниковые, абсорбционные) определяются нанокompонентами. Недавние публикации затрагивают вопросы разработки полимерных нанокompозитов с включением углеродных нанотрубок (УНТ) [1,2]. Интерес к УНТ в качестве наполнителя связан во многом с их высокой тепло- и электропроводностью, механическими свойствами, а также химической и термической стабильностью [3]. Такие композиты могут применяться в качестве полупроводниковых материалов [4,5], материалов для аэрокосмической отрасли [6,7], различных датчиков [8], сенсорных материалов для самодиагностики [9], антибактериальных покрытий [10].

В настоящей работе рассмотрено применение полимерных композитов с включением многостенных УНТ (МУНТ) в качестве покрытий с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. При попадании электронного пучка на поверхности материалов возникает вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ), зачастую являющаяся нежелательной для ряда приложений. Например, в высокоэнергетических коллайдерах, накопительных и демпфирующих кольцах ВЭЭ приводит к образованию электронных облаков, ограничивающих их работу. Для решения этой проблемы исследователи из ЦЕРН предложили использовать тонкие пленки аморфного углерода с низким выходом вторичных электронов [11], прототипы которых уже установлены в ускорителе. Для энергии 1.8 keV такие углеродные покрытия обеспечи-

вают коэффициент ВЭЭ около 0.8, в то время как для нержавеющей стали при той же энергии коэффициент составляет 1.4. Такие антидинаatronные покрытия могут также применяться в электронных спектрометрах, коллекторах вторичных электронов после микроканальных пластинок [12] и прочих регистрирующих ионный или электронный токи устройствах. Покрытия с низкой ВЭЭ востребованы в аппаратуре дистанционного зондирования Земли в космических полетах, где происходит возникновение резонансного радиочастотного разряда в вакууме, поддерживаемого вторичной электронной эмиссией со стенок высокочастотных приборов. Вторичные электроны, испускаемые поверхностями, приводят к возникновению электронной лавины. Для предотвращения этого эффекта необходимы покрытия с коэффициентом ВЭЭ ниже 1 во всем диапазоне энергий первичных электронов [13].

Для определения коэффициентов ВЭЭ в настоящей работе были синтезированы и исследованы следующие образцы: полимерные композитные материалы на основе эпоксидных смол с процентным содержанием по массе углеродных нанотрубок 0.9 и 2.7%; полимерные композитные материалы на основе эпоксидных смол с процентным содержанием по массе сажи 0.9 и 2.7%; полимерный композитный материал на основе эпоксидных смол с ориентированными МУНТ (две партии).

Для изготовления образцов использовались полимерное связующее из эпоксидной смолы L и отвердитель 285 (LBA Epoxy resin L 285). В матрицу полимера замешивались углеродные нанотрубки „Таунит“ или сажа. Для равномерного распределения УНТ в полимерной матрице проводилась обработка ультразву-

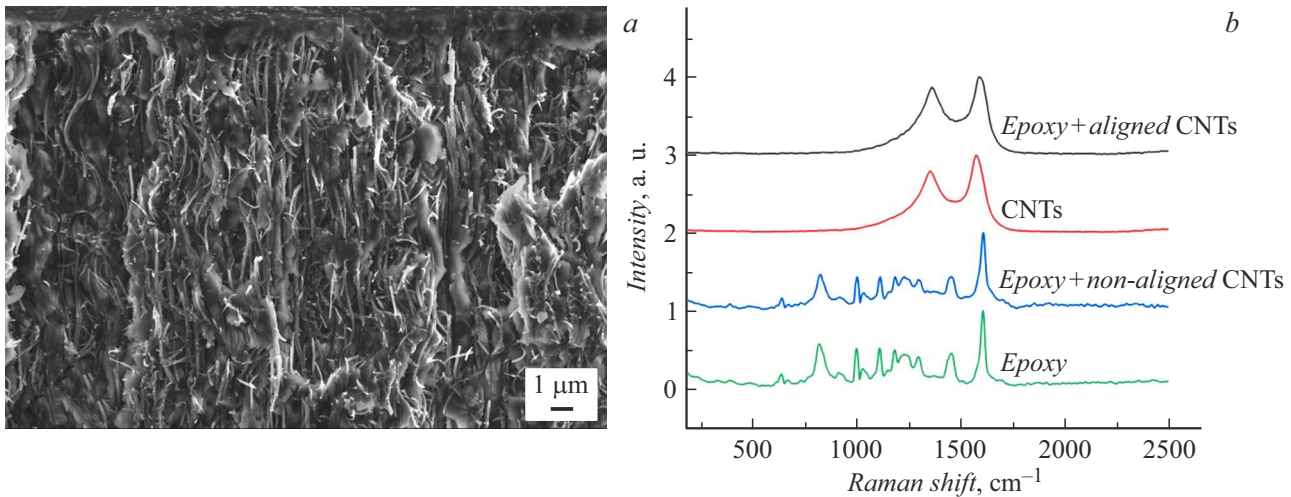


Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение полимерного композита на основе эпоксидных смол с включением ориентированных углеродных нанотрубок. *b* — КРС-спектры полимера, УНТ и полимерного композита с ориентированными и неориентированными УНТ.

ком. Из полученного композита формировались тонкие диски, которые полимеризовались в течение 24 h при комнатной температуре. Были изготовлены образцы с процентным содержанием УНТ или сажи по массе 0.9 и 2.7%. Образцы с ориентированными УНТ были получены путем пиролитического газофазного осаждения. Образец представлял собой массив МУНТ, ориентированных перпендикулярно подложке. Полимер наносился на поверхность образца небольшими каплями, после полимеризации в течение 24 h композит отслаивался от подложки кремния, затем верхний слой полимера без нанотрубок снимался до композита с углеродными нанотрубками с помощью шлифовального алмазного бруска. С учетом среднего диаметра ориентированных УНТ 40 nm и расстояния между центрами 200 nm объемная доля УНТ составляет около 3%.

Полученные образцы были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), которая оказывается эффективной для обнаружения УНТ в концентрации от 0.5% в нанокompозитах [14]. Ранее было показано, что увеличение концентрации нанокomпонентов в композите увеличивает функциональные свойства образца [15].

На СЭМ-изображении, представленном на рис. 1, *a*, видно, что нанотрубки выходят на поверхность композита. На рис. 1, *b* приведены спектры комбинационного рассеяния многостенных углеродных нанотрубок, полимера и полимерного композита с УНТ. КРС-спектр эпоксидной смолы имеет множество невыраженных пиков, что характерно для полимеров [16]. Спектр чистых УНТ характеризуется наличием пиков *D* (в диапазоне около 1350 cm^{-1}), появление которых объясняется наличием дефектов и разупорядочением в графитоподобных материалах, а также пиков *G* (в диапазоне около $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$). В графите пик на частоте

1582 cm^{-1} соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода. Интенсивность *G*-пика считается показателем графитизации образца. Данные пики УНТ частично перекрываются с пиками эпоксидной смолы. Спектр композита с включением неориентированных УНТ проявляет множество невыраженных пиков, по форме и положению схожих с присутствующими в спектре эпоксидной смолы. Композит с включением ориентированных УНТ проявляет схожие с наблюдаемыми для чистых УНТ пики *D* и *G*, однако их положения смещены. Таким образом, можно сделать вывод о наличии концов углеродных нанотрубок на поверхности композита. Сдвиг частоты колебаний углерода в композите с УНТ по сравнению со спектром чистых УНТ в сторону больших значений указывает на наличие деформации сжатия УНТ [17]. Так, например, авторы работы [18] по сдвигу пика *G'* МУНТ в эпоксидной смоле оценили модуль Юнга МУНТ.

Зарядка синтезированных образцов при электронном облучении исследовалась при помощи электроннозондового измерительного комплекса на базе электронного микроскопа (подробно данная методика описана в работах [19,20]) при токе первичного пучка 100 pA на площадку облучения размером $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}$, что дает плотность заряжающего тока $j_0 = 10^{-7}\text{ A/cm}^2$. При этом основной фокус был на измерении тока эмиссии I_σ при помощи полусферического коллектора электронов. Также при помощи наноамперметра контролировался ток с держателя образца, который является суммой тока смещения (аккумулированного заряда) и тока утечки I_{L+D} . Суммарно ток с полусферического коллектора I_σ электронов и ток I_{L+D} с держателя образца равнялся току падающего пучка $I_0 = I_\sigma + I_{L+D}$, поэтому динамика тока с подложки коррелирует с током эмиссии и является контрольной характеристикой. Эксперименты были проведены для энергий первичного пучка элек-

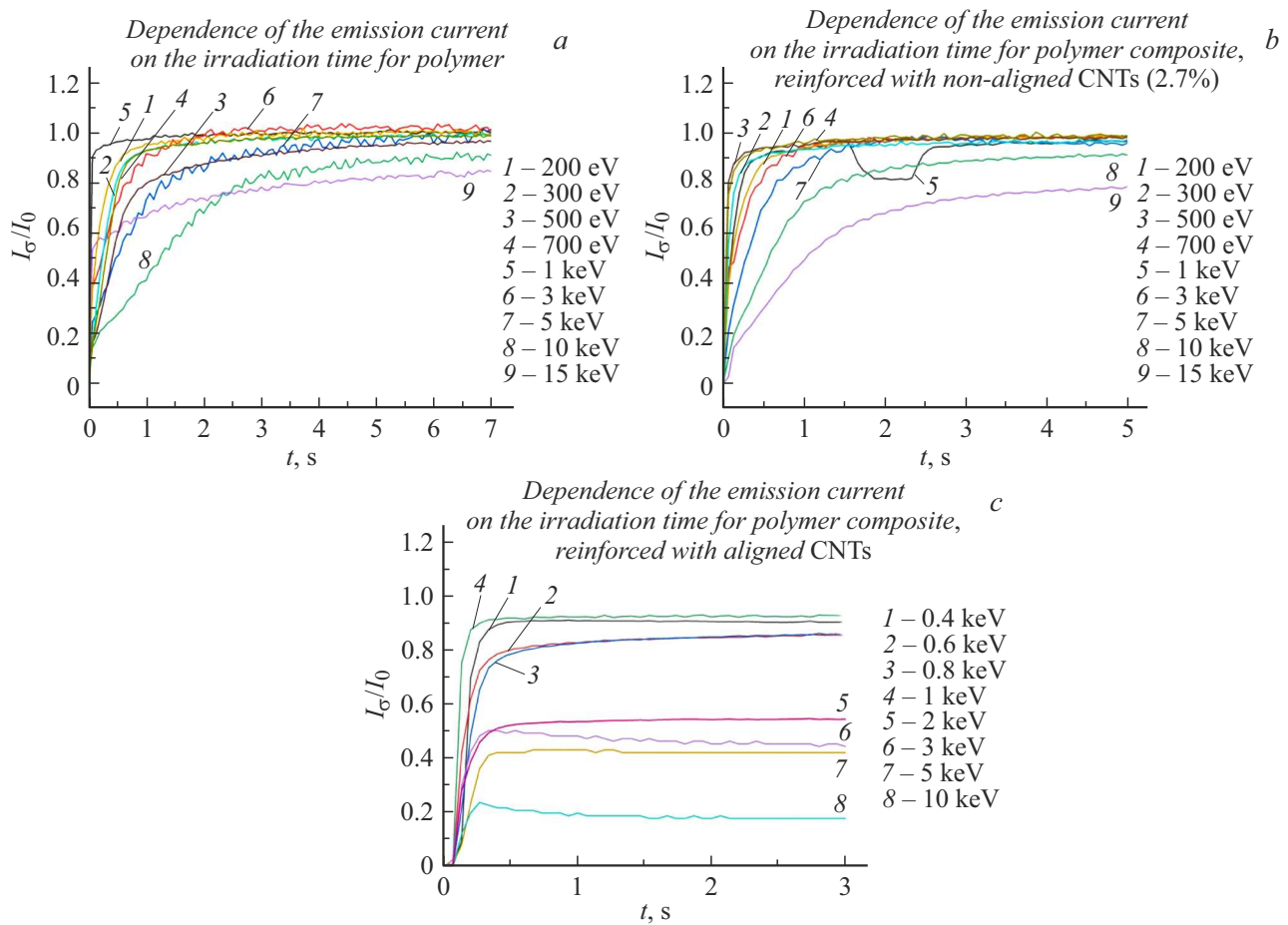


Рис. 2. Зависимость тока эмиссии I_σ/I_0 от времени облучения для диапазона значений энергии падающего пучка электронов 0.2-15 keV для полимера (a), полимерного композита с неориентированными (b) и ориентированными (c) УНТ.

тронов от 0.2 до 15 keV. Для исследования процесса зарядки были измерены зависимости тока вторичной электронной эмиссии I_σ и суммы тока смещения от времени в диапазоне энергий падающего пучка электронов от 0.2 до 15 keV. Чистый полимер без примесей при облучении во всем диапазоне энергий быстро заряжается (рис. 2, a), значение тока I_{L+D} за $\sim 10-15$ s достигает равновесного значения даже при сравнительно небольших плотностях тока. Ток ВЭЭ быстро достигает значения $I_\sigma = I_0 - I_{L+D} \approx 100$ pA, что является классическим в процессе зарядки диэлектриков случаем с результирующим коэффициентом ВЭЭ $\sigma \approx 1$.

При энергии электронов 15 keV полимерный композит с неориентированными УНТ начинает проявлять отличия в зарядке от чистого полимера: ток $I_{L+D} = 17$ pA для полимера с УНТ, а для чистого полимера ток равен 11 pA (рис. 2, b). Ток вторичной электронной эмиссии равен 70 pA для композита с процентным содержанием по массе УНТ 2.7%, 82 pA для композита с УНТ 0.9% и 85 pA для чистой смолы. Следует отметить, что увеличение процентного содержания по массе неориентированных углеродных нанотрубок в матрице полимера в 3 раза улучшает проявление антидинаatronных свойств

на 10%. Слабовыраженный антидинаatronный эффект при высоких энергиях электронного пучка наблюдался и в экспериментах с полимерными композитами с сажей в концентрации по массе 0.9 и 2.7%.

Рассмотрим зарядку полимерного композита с ориентированными УНТ (рис. 2, c). В этом случае для высоких энергий зарядки практически не происходит. Спектр вторичных электронов ведет себя аналогично спектру металлических образцов: смещения спектра нет. При этом регистрируется близкий к 85% от тока падающего пучка ток с подложки I_{L+D} для энергии первичного пучка электронов 15 keV. Оставшаяся часть электронов — отраженные электроны и вторичные электроны. Для низких энергий первичного пучка электронов (до 1 keV) композит заряжается. Однако для энергий первичного пучка электронов 3 и 5 keV ток с подложки составляет уже около 60% от первичного. Такая зависимость характерна для спектра ВЭЭ диэлектриков. Для партии 2 полимерных композитов с включением ориентированных УНТ были проведены аналогичные эксперименты. Из рис. 3 отчетливо видно, что лучший результат в уменьшении коэффициента вторичной электронной эмиссии демонстрируют полимерные нанокомпозиты с

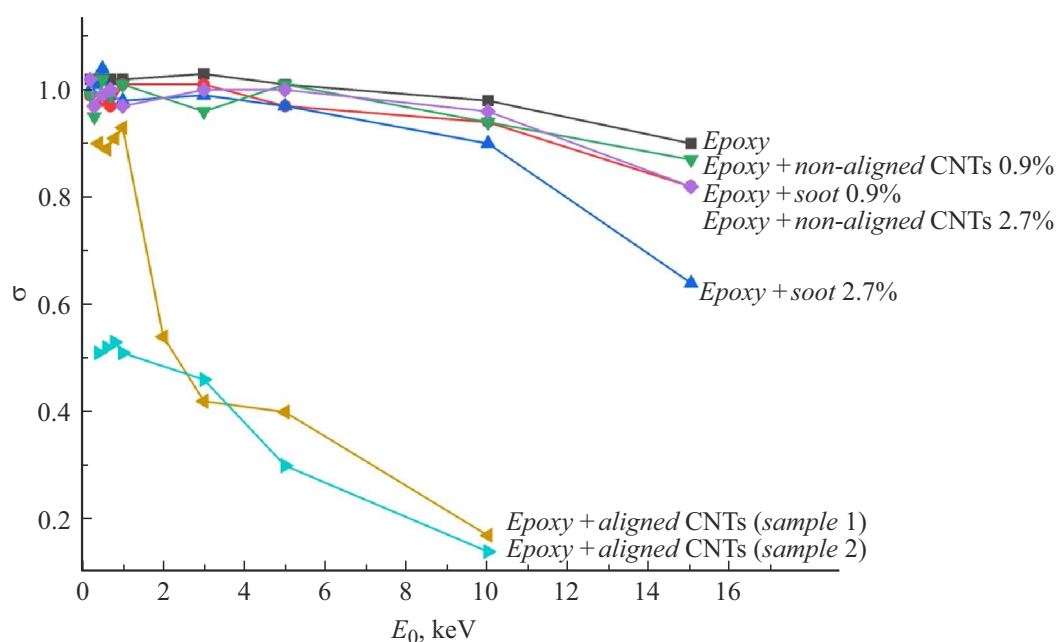


Рис. 3. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии падающего пучка электронов для полимера, полимерного композита с включением неориентированных УНТ 0.9%, полимерного композита с включением сажи 0.9%, полимерного композита с включением неориентированных УНТ 2.7%, полимерного композита с включением сажи 2.7%, полимерного композита с включением ориентированных УНТ (образцы партий 1 и 2).

включением ориентированных УНТ: для высоких энергий коэффициент ВЭЭ составляет 0.1–0.3.

В работе продемонстрировано, что добавление в полимер ориентированных УНТ придает материалу антидинаatronные свойства: зарядки не происходит, а спектр вторичных электронов ведет себя аналогично спектру металлических образцов (смещения спектра нет). Таким образом, полимер с включением ориентированных УНТ может использоваться для создания покрытий с низким коэффициентом ВЭЭ. При этом коэффициент оказывается ниже, чем у известных из литературы покрытий из аморфного углерода, используемых для предотвращения образования электронных облаков в ускорителях частиц.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 21-79-00190.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Hosseinzadeh, S. Bidmeshkipour, Y. Abdi, E. Arzi, S. Mohajezadeh, *Appl. Surf. Sci.*, **448**, 71 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.099
- [2] L. Camilli, M. Passacantando, *Chemosensors*, **6**, 62 (2018). DOI: 10.3390/chemosensors6040062
- [3] S. Ren, P. Rong, Q. Yu, *Ceram. Int.*, **44**, 11940 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.089
- [4] F. Rigoni, C. Pintossi, G. Drera, S. Pagliara, G. Lanti, P. Castrucci, M. de Crescenzi, L. Sangaletti, *Sci. Rep.*, **7**, 44413 (2017). DOI: 10.1038/srep44413
- [5] A. di Bartolomeo, *Phys. Rep.*, **606**, 1 (2016). DOI: 10.1016/J.PHYSREP.2015.10.003
- [6] L. Vertuccio, F. De Santis, R. Pantani, K. Lafdi, L. Guadagno, *Composites B*, **162**, 600 (2019). DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.01.045
- [7] L. Gorbatikh, B.L. Wardle, S.V. Lomov, *MRS Bull.*, **41**, 672 (2016). DOI: 10.1557/mrs.2016.170
- [8] D. Wentzel, S. Miller, I. Sevostianov, *Int. J. Eng. Sci.*, **120**, 63 (2017). DOI: 10.1016/j.ijengsci.2017.06.013
- [9] F. Wang, S. Liu, L. Shu, X.M. Tao, *Carbon*, **121**, 353 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.006
- [10] M. Azizi-Lalabadi, H. Hashemi, J. Feng, S.M. Jafari, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **284**, 102250 (2020). DOI: 10.1016/J.CIS.2020.102250
- [11] C.Y. Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. Costa Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E. Shaposhnikova, M. Taborelli, *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, **14**, 071001 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.14.071001
- [12] A.T. Dideykin, E.D. Eidelman, A.Ya. Vul', *Solid State Commun.*, **126**, 495 (2003). DOI: 10.1016/S0038-1098(03)00253-9
- [13] I. Montero, L. Olano, L. Aguilera, M.E. Dávila, U. Wochner, D. Raboso, P. Martín-Iglesias, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **241**, 146822 (2020). DOI: 10.1016/J.ELSPE.2019.02.001

- [14] Y. Piao, V.N. Tondare, C.S. Davis, J.M. Gorham, E.J. Petersen, J.W. Gilman, K. Scott, A.E. Vladár, A.R. Hight Walker, *Compos. Sci. Technol.*, **208**, 108753 (2021). DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108753
- [15] J.-F. Brun, C. Binet, J.-F. Tahon, A. Addad, P. Tranchard, S. Barrau, *Synth. Met.*, **269**, 116525 (2020). DOI: 10.1016/j.synthmet.2020.116525
- [16] D. Griffin, S. Wood, I. Hamerton, *Composites B*, **200**, 108210 (2020). DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2020.108210
- [17] V.G. Hadjiev, G.L. Warren, L. Sun, D.C. Davis, D.C. Lagoudas, H.-J. Sue, *Carbon*, **48**, 1750 (2010). DOI: 10.1016/J.CARBON.2010.01.018
- [18] A. Aoki, T. Ogasawara, T. Aoki, Y. Ishida, Y. Shimamura, Y. Inoue, *Composites A*, **167**, 107448 (2023). DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2023.107448
- [19] Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, *ФТТ*, **63** (4), 483 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50713.246 [E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, *Phys. Solid State*, **63** (4), 628 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421040181].
- [20] A.A. Tatarintsev, K.E. Markovets, E.I. Rau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**, 115104 (2019). DOI: 10.1088/1361-6463/aafbf.