

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Синтез полимерных композитов, армированных углеродными нанотрубками, и исследование их зарядки под пучком электроновЕ.А. Воробьева,^{1,2, а} Д.О. Пешнина,^{1,3} А.А. Татаринцев,^{1,3} А.П. Евсеев,^{1,3} А.А. Шемухин^{1,3}¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский

институт». Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

Поступила в редакцию 21.04.2022, после доработки 06.05.2022, принята к публикации 12.05.2022.

Многостенные углеродные нанотрубки были получены методом пиролизического газофазного осаждения, после чего были синтезированы композиты с эпоксидной смолой. Спектры комбинационного рассеяния демонстрируют характерные пики углеродных нанотрубок на образцах композитов с эпоксидной смолой. Зарядовые характеристики полученных образцов исследовали с помощью электронно-зондового измерительного комплекса. В образцах композитов на основе ориентированных нанотрубок с эпоксидной смолой зарядка под электронным пучком наблюдалась в значительно меньшей степени. Полученные данные демонстрируют возможность использования полимерного композита с ориентированными нанотрубками в качестве антидисторбционного покрытия.

Ключевые слова: ориентированные углеродные нанотрубки, полимерный композит, комбинационное рассеяние, зарядка электронным пучком.

УДК: 539.23, 538.971. PACS: 72.80.Tm.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты с проводящими наполнителями потенциально могут использоваться во многих областях, в том числе при разработке устройств, требующих таких свойств материалов, как эластичность, биоактивность, высокие электро- и теплопроводность [1, 2]. Особый интерес вызывают полимерные нанокompозиты, содержащие углеродные наноматериалы в связи с рядом их уникальных свойств. Например, углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой теплопроводностью и электропроводностью, химической и термической стабильностью, высокими механическими характеристиками [3, 4] (см. также статью Воробьевой Е.А. и др. в этом журнале № 1 за 2021 г).

УНТ-композиты с полимерной матрицей находят множество приложений, например, при создании газовых сенсоров [5], гибких полупроводниковых материалов [6], аэрокосмических материалов и конструкций [7]; такие композиты могут быть использованы в качестве противомикробных препаратов [8], эпоксидно-аминных нанопокровов для пищевой промышленности [9]. Электропроводящие композиты с углеродными нанотрубками показали высокую эффективность экранирования электромагнитных помех до 51.1 дБ в работе [10]. Отдельно стоит выделить потенциал применения УНТ-композитов в аддитивных технологиях. Например, исследование [11] демонстрирует возможность печати трехмерных объектов на основе акриловых фотоотверждаемых композитов, содержащих УНТ, с использованием немодифицированного коммерческого принтера. Условия печати были скорректированы

для получения трехмерных структур из композитов с содержанием до 0.3 мас.% УНТ. Измерения электропроводности, наблюдаемые на печатных образцах, показывают многообещающие результаты для использования такой методики при построении трехмерных структур с высокой электропроводностью. В работе [12] показано, что внедрение 1% многостенных УНТ (МУНТ) в полимерную матрицу АБС приводит к образованию электропроводящего нанополимера с оптимальными механическими свойствами при растяжении. Даже при более низких концентрациях, 0.5% МУНТ, полимеры являются электропроводящими. При концентрациях 0.75% и 1% полученный нанокompозит проявляет как структурное усиление, так и улучшенные свойства электропроводности.

Известно, что под действием динаatronного эффекта в вакуумных электроприборах может возникать нежелательный ток вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Для уменьшения этого эффекта могут использоваться специальные покрытия с низким коэффициентом ВЭЭ. В качестве таких покрытий хорошо подходят обладающие низкими коэффициентами ВЭЭ углеродные пленки [13]. Однако использование некоторых углеродных покрытий, например массивов ориентированных углеродных нанотрубок, осложнено хрупкостью материала: при слабом механическом воздействии он разъединяется на отдельные волокна из УНТ. В связи с этим более перспективным представляется использование полимера с нанотрубками, обладающего более высокими механическими характеристиками. Использование полимера с УНТ в электронных спектрометрах позволит, например, исключить вторичную электронную эмиссию с пластин спектрометров и, как следствие, улучшить соотношение сигнал/фон в такой аппаратуре. Кроме

^а E-mail: vorkate89@mail.ru

того, антидинаatronные покрытия могут быть использованы в различных коллекторах электронов, цилиндрах Фарадея и других устройствах, регистрирующих ионные или электронные токи, например для коллектора вторичных электронов, расположенного после микроканальных пластин [14].

В данной работе рассмотрено применение полимерных композитов, армированных УНТ, в качестве покрытий с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. Для этого были синтезированы полимерные композитные материалы с различным содержанием по массе УНТ в матрице полимера, а также композиты с ориентированными УНТ. Для сравнения также были исследованы нанокompозиты с сажей — другой аллотропной модификацией углерода. Изучены зарядовые характеристики полученных нанокompозитов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВО УНТ) были получены методом пиролитического газозафазного осаждения (ПГО). Установка для синтеза состоит из трубки из кварцевого стекла (внутренним диаметром 25 мм и длиной 1 м), помещенной в трубчатую лабораторную печь, которая обеспечивает стабильный нагрев образцов до температуры 1200°C, и системы подачи технического газа — азота (75 мл/мин) и системы подачи катализатора — ферроцена, растворенного в циклогексане (0.2 г на 50 мл), с помощью перистальтического насоса и химически устойчивых трубок с капилляром в зону испарения [15]. Синтез осуществлялся в течении 1.5 часов при температуре 860°C на кремниевой подложке.

Были синтезированы образцы нанокompозитов на основе эпоксидной смолы пониженной вязкости (менее 20 Па·с) с включением углеродной сажи (с концентрацией 0.9% и 2.7%), неориентированных многостенных углеродных нанотрубок (с концентрацией 0.9% и 2.7%) и вертикально ориентированных УНТ. Высота массива ориентированных углеродных нанотрубок достигает 1.2 мм, что позволяет синтезировать образцы композитов. Массив упорядоченно ориентированных УНТ пропитывался полимером с избытком; после полимеризации верхний слой, не содержащий УНТ, удаляли. Высота слоя леса измерялась с помощью опции на сканирующем электронном микроскопе, при шлифовании толщина образца контролировалась микрометром.

Композиты с неориентированными нанотрубками и сажей для улучшения распределения по полимерной матрице подвергали ультразвуковому воздействию при кратковременном нагреве для снижения вязкости смолы (до 20 мин до 60°C). Необходимо учитывать, что с повышением температуры скорость реакции отверждения эпоксидной смолы увеличивается в разы, и время работы со смолой резко уменьшается. Преимущество данного метода по сравнению с добавлением растворителей и ПАВ состоит в том, что после отверждения материал обладает теми же механическими характеристиками, что и без подогрева.

Эксперименты по зарядке образцов проводились при помощи электронно-зондового измерительного

комплекса на базе электронного микроскопа LEO 1455VP при токе первичного пучка 100 пА на площадку облучения $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, что дает плотность заряжающего тока $j_0 = 10^{-7} \text{ А/см}^2$. Ток эмиссии I_σ измерялся при помощи полусферического коллектора электронов при помощи наноамперметра Keithley 6485. Сумма тока смещения (аккумулированного заряда) и тока утечки I_{L+D} измерялась с подложки, на которой устанавливался образец, при помощи другого наноамперметра Keithley 6485.

Образцы были исследованы при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на базе АСМ фирмы НТ-МДТ «Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра» (НИИЯФ МГУ), который имеет приставку КРС. Использовался He-Ne лазер (633 нм) с максимальной эффективной мощностью 6.8 мВт, диаметр лазерного пятна на образце порядка 2 мкм.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования полимерных композитов с УНТ применяются методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В работе [16] была показана высокая эффективность методов спектроскопии КР и СЭМ для обнаружения УНТ в концентрации от 0.5% в нанокompозитах. В работе [17] было исследовано влияние концентрации УНТ в нанокompозитах на их функциональные свойства и показано, что увеличение концентрации нанокompонентов в композите увеличивает целевые свойства образца.

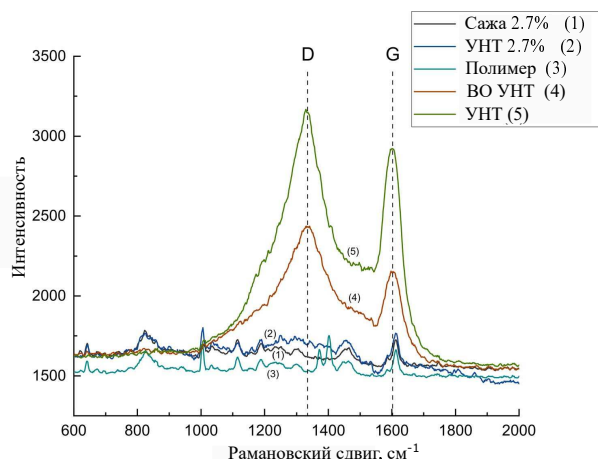


Рис. 1. КР-спектры от образцов чистой полимерной матрицы (Полимер), углеродных нанотрубок (УНТ), композитов с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками (ВО УНТ), с углеродными нанотрубками (УНТ 2.7%), сажей (сажа 2.7%)

Интерпретация экспериментальных спектров МУНТ обычно основывается на хорошо известных результатах, полученных для одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Типичный спектр ОУНТ имеет следующие особенности, проявляющиеся в спектрах МУНТ: группа пиков около 1350 см^{-1} — D-пики, их появление объясняется наличием дефектов и разупорядочения

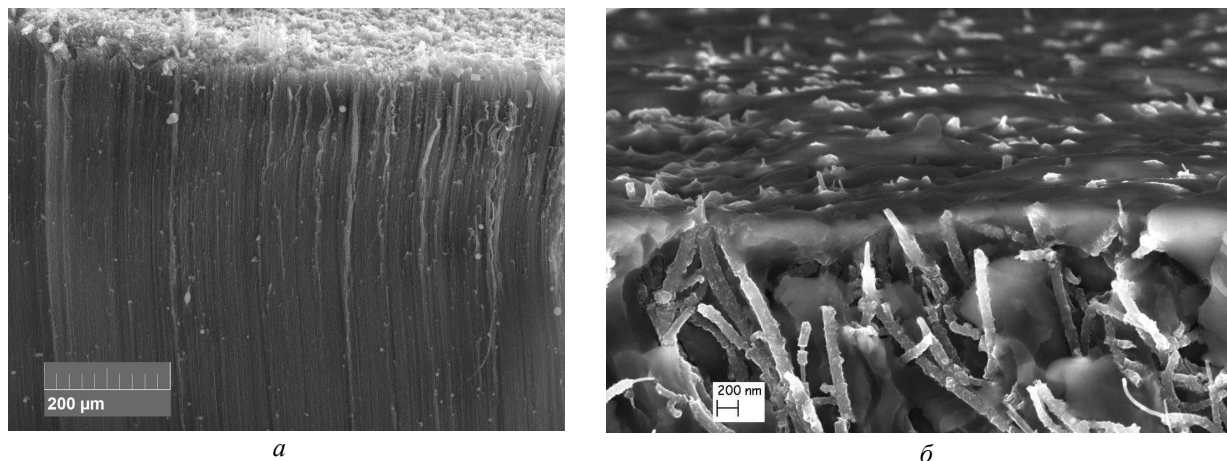


Рис. 2. СЭМ-изображение (а) вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и (б) полимерного композита на основе эпоксидной смолы, армированного вертикально ориентированными углеродными нанотрубками (ВО УНТ)

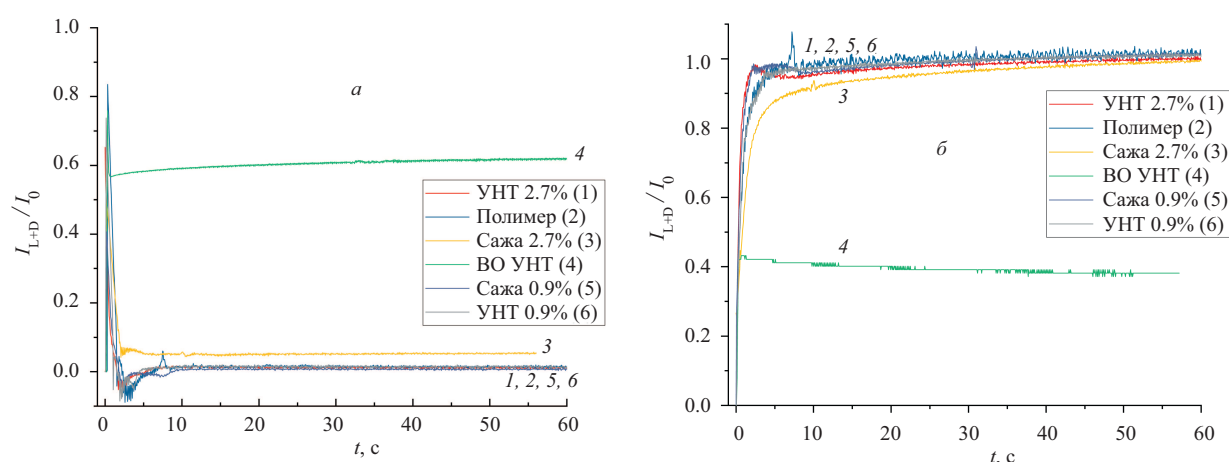


Рис. 3. Зависимости (а) тока с подложки и (б) тока эмиссии от времени облучения для серии образцов при энергии 5 кэВ

в графитоподобных материалах (см. работу Воробьевой Е.А. и др. в этом журнале №1-2022). Интенсивность D-пика в нанотрубках обычно рассматривается как мера разупорядочения (как в графите). Группа пиков в диапазоне $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ — G-пики. В графите пик на частоте 1582 см^{-1} соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода [18]. Интенсивность G-пика считается показателем графитизации образца.

На рис. 1 представлены полученные спектры комбинационного рассеяния света от образцов чистой полимерной матрицы, углеродных нанотрубок, композитов с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками, композитов с углеродными нанотрубками с концентрацией 2.7%, композитов с сажей с концентрацией 2.7%. Спектр эпоксидной смолы имеет достаточно большое количество пиков, которые накладываются на достаточно сложный спектр углеродных нанотрубок, что затрудняет его анализ. Однако стоит отметить, что характерные D- и G-пики, которые видны от непосредственно УНТ, отчетливо видны только в спектре от образца композита с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками, что говорит о присутствии нанотрубок на поверхности образца. D-пик стал

значительно выше G-пика в образце с ВО УНТ по сравнению с КР-спектром УНТ, что говорит об увеличении количества дефектов в структуре, т.е. наличии связей в композите.

Особый интерес представляют композиты с вертикально ориентированными УНТ (ВО УНТ), на рис. 2 показаны СЭМ-изображения массива таких нанотрубок и полученного на их основе композита. Высота массива достигает 1.2 мм. На снимке сканирующего электронного микроскопа (рис. 2,б) хорошо видно, что образец композита с ВО УНТ является электропроводящим, в то время как чистая эпоксидная смола легко заряжается под действием электронного пучка, что говорит о ее диэлектрических свойствах. Эпоксидная смола проникает в пространство между нанотрубками, заполняя его полностью, вплоть до подложки. Также важно отметить, что эпоксидная смола обволакивает углеродные нанотрубки и полностью заполняет пространство между ними, на рис. 2,б можно увидеть присутствующие на поверхности образца углеродные нанотрубки (более тонкие «стержни»). Диаметр ВО УНТ в среднем можно оценить в 50 нм, при этом расстояние между центрами нанотрубок 270 нм, таким образом, объемную долю УНТ можно оценить в 2.7%.

Для исследования зарядовых характеристик были сняты зависимости тока вторичной электронной эмиссии I_σ и суммы тока смещения (аккумулированного заряда) и тока утечки I_{L+D} от времени при энергии падающего пучка электронов 5 кэВ (рис. 3).

При облучении электронами полимер без примесей быстро заряжается. При этом значение тока I_{L+D} сравнительно быстро (за $\sim 10 - 15$ с) достигает равновесного значения. Чистая смола заряжается очень быстро даже при сравнительно небольших плотностях тока. При этом, как следует из закона сохранения заряда, ток вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) быстро достигает значения $I_\sigma = I_0 - I_{L+D} \approx 100$ пА, что является обычным в процессе зарядки диэлектриков случаем. И, следовательно, результирующий коэффициент ВЭЭ $\sigma \approx 1$, а это приводит к сильно выраженному динаatronному эффекту.

Полимерный композит с неориентированными УНТ при облучении пучком электронов заряжается несущественно меньше, чем чистый полимер. Увеличение процентного содержания по массе углеродных нанотрубок в матрице полимера в 3 раза практически не приводит к изменению характеристик зарядки. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что при добавлении неориентированных УНТ в полимерную матрицу образцы заряжаются. Антидинаatronный эффект выражен слабо.

В экспериментах с полимерными композитами, в которые была добавлена сажа в концентрации по массе 0.9% и 2.7%, также не был выявлен антидинаatronный эффект.

При облучении композитов с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками зарядка происходит в значительно меньшей степени. Так, при энергии пучка 5 кэВ ток с подложки составляет уже около 60% от первичного (рис. 3). Здесь главным механизмом уменьшения вторичной электронной эмиссии является утечка отрицательного заряда из приповерхностной области образца, определяемая энергией облучающих первичных электронов. Утечка происходит по имеющим значительную проводимость УНТ, что особо выражено в случае ориентированных УНТ, имеющих на порядки более высокую проводимость в композите в сравнении с неориентированными (Воробьева Е. А. и др. в этом журнале, 2021, № 3). В результате не происходит накопления отрицательного заряда и увеличения поверхностного потенциала, способного увеличивать глубину выхода вторичных электронов за счет внутреннего поля. Стоит отметить, что небольшое уменьшение эмиссии также может быть вызвано небольшой положительной зарядкой (потенциал $\sim 1 - 10$ В) слоев смолы в областях близких к проводящим УНТ. Образование подобного положительного заряда наблюдалось в работе [19] для плёнок ПММА на проводящей подложке.

На рис. 4 приведены полученные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии для серии исследованных образцов. Видно, что наилучший результат в уменьшении коэффициента вторичной электронной эмиссии демонстрируют полимерные нанокомпозиты, армированные вертикально ориенти-

рованными УНТ, для энергии 5 кэВ коэффициент ВЭЭ — 40%, в то время как для чистого полимера и остальных композитов коэффициент ВЭЭ составляет 95–100%. Для сравнения при использовании текстурированной поверхности пиролитического графита [20], подвергнутого ионной бомбардировке и обработке в плазме (в результате чего микроструктура поверхности приобретает вид высоких плотно расположенных тонких конусообразных игл), коэффициент ВЭЭ оказывается меньше 35%. Однако в результате ионной бомбардировки такой материал частично теряет прочность, вдобавок создается напряженное состояние, что приводит к растрескиванию и разрушению материала при термических воздействиях. Композиты с УНТ, напротив, показывают улучшение механических характеристик при облучении ионами He^+ с энергией 3 МэВ, связанное с образованием поперечных связей между УНТ. При этом возрастание прочности и модуля упругости таких композитов наблюдалось в широком диапазоне флюенсов ионного облучения, от 10^{13} до 10^{16} см^{-2} [21].

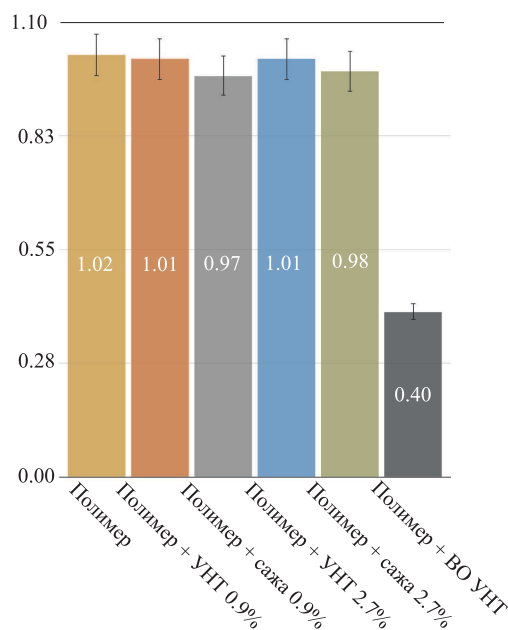


Рис. 4. Значения коэффициента вторичной электронной эмиссии для серии образцов при энергии 5 кэВ

Обнаруженный эффект можно использовать для создания покрытий на основе полимерной матрицы с включением ориентированных углеродных нанотрубок, уменьшающих выход вторичных электронов. Результаты исследования представляют практическую значимость для разработки вакуумных электроприборов, различных коллекторов электронов, а также других приборов, регистрирующих электронный/ионный ток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения данной работы были получены полимерные композитные материалы на основе эпоксидных смол с ориентированными и неориентированными многостенными углеродными нанотрубками, они были исследованы с помощью методов электронной микроскопии и комбинационного

рассеяния света. Изучены характеристики зарядки таких композитов. Показано, что неориентированные и ориентированные УНТ по-разному проявляют антидинаatronные свойства при добавлении их в полимерную матрицу. При добавлении неориентированных УНТ или сажи к полимерной матрице практически не наблюдается антидинаatronный эффект, однако при добавлении ориентированных УНТ к эпоксидной смоле ток с подложки составляет уже около 60% от первичного. Приведены значения коэффициента вторичной электронной эмиссии для всех синтезированных образцов при энергии 5 кэВ. Таким образом в работе показано, что полимерный композит с ориентированными УНТ имеет наилучший потенциал для использования в качестве антидинаatronного покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-79-00190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu M, Bauman L, Nogueira C.L., Aucoin M.G. et al. // *Current Opinion in Biomedical Engineering*. 2022. 100395.
2. Khan A, Puttegowda M, Jagadeesh P et al. // *J. of Materials Research and Technology*. 2022. 18. P. 2175.
3. Ibrahim K.S. // *Carbon letters*. 2013. 14, N 3. P. 131.
4. Kobzev V.A., Chechenin N.G., Bukunov K.A. et al. // *Materials Today: Proceedings*. 2018. 5, N 12. P. 26096.
5. Wang Y., Yeow J.T. W. // *Journal of Sensors*. 2009:1–24.
6. Ashizawa M., Zheng Y., Tran H. et al. // *Progress in Polymer Science*. 2020. 100. 101181.
7. Gorbatikh L., Wardle B.L., Lomov S. // *MRS Bulletin*. 2016. 41, N 9. P. 672.
8. Azizi-Lalabadi M., Hashemi H., Feng J. et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. 284. 102250.
9. Babahan-Bircan I., Demirkaya I., Hasan S.O.H. et al. // *Progress in Organic Coatings*. 2022. 165. 106714.
10. Nguyen Thi T.B., Ata S., Morimoto T. et al. // *Polymer (Guildf)*. 2022. 245. 124680.
11. Gonzalez G., Chiappone A., Roppolo I. et al. // *Polymer (Guildf)*. 2017. 109. P. 246.
12. Thomas D.J. // *The Int. J. of Adv. Manuf. Tech*. 2018. 95(9–12). P. 4191.
13. Alam M.K., Yaghoobi P., Chang M. et al. // *Appl. Phys. Lett*. 2010. 97, N 26. 261902.
14. Dideykin A.T., Eidelman E.D., Vul' A.Y. // *Solid State Comm.*. 2003. 126, N 9. P. 495.
15. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A. et al. // *Applied Surface Science*. 2013. 275. P. 217.
16. Piao Y., Tondare V.N., Davis C.S. et al. // *Composites Sci. and Tech*. 2021. 208. 108753.
17. Brun J.F., Binet C, Tahon J.F. et al. // *Synthetic Metals*. 2020. 269. 116525.
18. Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // *Vacuum*. 2020. 179. 109469.
19. Rau E. I., Eustaf'eva E. N., Zaitsev S. I. et al. // *Russian Microelectronics*. 2013. 42, N 2. P. 89.
20. Curren A.N., Forman R., Sovey J.S. et al. // United States Patent. US4417175A. 1983.
21. Fornasiero F., Leblanc M., Charnvanichborikarn S. et al. // *Carbon*. 2016. 99. P. 491.

Synthesis of Polymer Composites Reinforced with Carbon Nanotubes and a Study of Their Charging under an Electron Beam

E. A. Vorobyeva^{1,3,a}, D. O. Peshnina², A. A. Tatarintsev^{1,2}, A. P. Evseev^{1,2}, A. A. Shemukhin^{1,2}

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

²Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

³National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow 123182, Russia

E-mail: ^avorkate89@mail.ru

Multiwalled carbon nanotubes were obtained by pyrolytic vapor deposition and composites with epoxy resin were synthesized. The Raman spectra show characteristic carbon nanotube peaks on epoxy resin composite samples. The charge characteristics of the obtained samples were studied using an electron probe measuring complex. In samples of composites based on aligned nanotubes with epoxy resin, charging under an electron beam was observed to a much lesser extent. The results demonstrate the possibility of using a polymer composite with aligned nanotubes as an antidynatron coating.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, polymer composite, Raman scattering, electron beam charging.

PACS: 72.80.Tm.

Received 21 April 2022.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2022. 77, No. 4. Pp. 622–626.

Сведения об авторах

1. Воробьева Екатерина Андреевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, тел: (495) 939-24-53, e-mail: vorkate89@mail.ru.
2. Пешнина Дария Олеговна — студент.
3. Татаринцев Андрей Андреевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник.
4. Евсеев Александр Павлович — аспирант.
5. Шемухин Андрей Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией.