# ОБРАЗОВАНИЕ КАТОДНОГО ПОКРЫТИЯ В УГЛЕРОДНОЙ ДУГЕ

В.М.Анищик<sup>1)</sup>, И.А.Пыжов<sup>1)</sup>, И.П.Смягликов<sup>2)</sup>, В.Д.Шиманович<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет, 220080 Минск, пр. Скорины 4,

av.ssp@phys.bsu.unibel.by

<sup>2)</sup> Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, 220072 Минск, пр. Скорины 70, Iphpp@imaph.bas-net.by

С помощью рентгеновского дифрактометра, растрового электронного микроскопа и атомного силовото микроскопа исследуется структура покрытия, формирующегося на катоде при распылении графитовых электродов в дуговой плазме. Наименьший обнаруженный размер углеродных частиц, из которых образуется покрытие составляет ~3 нм. Обсуждается механизм образования катодного покрытия.

# Введение

Углеродные покрытия исследуются уже достаточно давно [1]. Это обусловлено перспективами применения вследствие ИХ уникальности и разнообразия структур и физикохимических свойств. Особенно активизировались такие исследования после открытия новых фуллеренов, углеродных наноструктур \_ нанотрубок разработки технологии и их получения при распылении графитовых электродов в дуговом разряде [2]. В последнее интерес к углеродным время проявился покрытиям, нарастающим при таком процессе на катоде. Так, структура и некоторые физикосвойства катодных покрытий механические изучались в работах [3, 4]; предполагается, что особенности свойств покрытий связаны С условиями их образования и возникающими при этом специфическими структурами и микроискажениями.

#### Методика эксперимента

Углеродное покрытие формировалось при следующих параметрах: ток дугового разряда 80-100А, напряжение - 20-40В, разрядный промежуток 3-5 мм, давление буферного газа (гелия) 100 Торр. В качестве электродов использовались стержни из спектрально чистого графита диаметром 6 мм. Скорость разрушения составляла 2-5 анода мг/с. Структура поверхности катодного покрытия исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра, растрового электронного микроскопа и атомного силового микроскопа, работающего в контактном режиме. В качестве зонда использовались стандартные треугольные кремниевые кантилеверы с жесткостью 0.8 Н/м.

# II. Результаты и их обсуждение

В процессе синтеза покрытий на стенках камеры конденсировалась сажа, содержащая в зависимости от режима разряда до 15% фуллеренов. Структура этой сажи, полученной при подобных параметрах разряда, изучалась в [5]. Было обнаружено, что она состоит из аморфных углеродных частиц размерами 0.02-0.05 мкм, частиц графита микронных размеров, а также кристаллитов, сравнимых с размером частиц сажи и отнесенных к фуллериту С<sub>60</sub>. Изучение состава фуллереносодержащей сажи проводилось также в [6]. Покрытие, формирующееся на катоде, имеет две характерные области: внутреннюю рыхлую часть, состоящую из смеси нанокристаллитов, нанотрубок и наноразмерных аморфных углеродных частиц, и твердую внешнюю оболочку.

Рентгеноструктурные исследования показали, что текстура и фазовый состав покрытия и графитовых электродов совпадают, а рефлексы покрытия смещены в сторону меньших углов и сильно уширены. По уширению дифракционных линий определены величины напряжений второго рода (микронапряжений) – 8 10<sup>-3</sup> и областей когерентного рассеяния – 20 нм. Их этих данных можно оценить плотность дислокаций, которая оказалась равной 8.10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>, причем дислокации распределены в объеме покрытия хаотично.



Рис. 1. Растровая микрофотография участка поверхности покрытия (увеличение 500<sup>\*</sup>).

Ha рис. 1 приведена растровая фотография участка поверхности покрытия. Видно, что поверхность обладает хорошо развитым рельефом и образована ИЗ , кристаллитов сферической формы размерами ~ 30-50 мкм, состоящих в свою очередь из частиц размерами несколько микрон, на поверхности

4-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 3-5 октября 2001 г., Минск, Беларусь 4-th International Conference Interaction of Radiation with Solids», October 3-5, 2001, Minsk, Belarus которых просматриваются еще меньшие образования.

Трехмерное изображение поверхности покрытия, полученное с помощью атомного сипового микроскопа приведено на рис. 2. Частицы имеют размеры от 100 до 300 нм и высоту до 100 нм. На рис. 3, а представлены топография того же участка поверхности и соответствующая ей профилограмма. Съемка этого же участка с более высоким разрешением (рис. 3, *б*), показала, что наименьший размер частиц, из которых состоит покрытие, составляет 2.5-3 нм.



Рис. 2. Изображение поверхности покрытия, полученное с помощью атомного силового микроскопа





Заметим, что из кристаллитов графита таких же размеров состоят и сажевые глобулы [7]. работе B [8] отмечается, что такие нанокристаллы представляют собой пачки параллельно уложенных гексагональных сеток, произвольно ориентированных относительно общей нормали и образованных 3-5 слоями.

Поскольку большинство поверхностей имеют фрактальную природу [9], использование таких геометрических понятий как длина. площадь, объём недостаточно корректно и многие свойства объектов с фрактальной природой выражают через такую величину, как фрактальная размерность. Это понятие часто используется в физике при описании конденсации наноразмерных и микронных частиц. В работе [4] определено значение фрактальной размерности покрытия. полученного в гелии, которое оказалось равным 2.86. В нашем случае фрактальная размерность имеет значение 2.93.

В работе [10], на основе анализа электронномикроскопических данных, был предложен механизм образования катодного покрытия. Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают ранее высказанные предположения. Катодное покрытие формируется результате осаждения движущихся под в действием электрического поля заряженных в термоэмиссии результате нанокристаллов графита размерами примерно 3 нм, частиц размерами до 300 нм, которые при столкновении могут слипаться в более крупные образования, а также макрочастиц микронных размеров.

В дуговой плазме может происходить плавление нанокристаллов и образование неравновесных жидких углеродных кластеров [11]. Слипание одноименно заряженных частиц маловероятно, однако если в результате какихлибо процессов в гетерогенной плазме они столкнулись, то объединение частиц будет энергетически выгодным в связи с уменьшением поверхностной энергии. Вследствие высокой температуры и большой кинетической энергии при столкновении с катодом налетающие частицы также могут переходить в расплавленное состояние. Возможность получения такого состояния углерода рассматривалась ранее в [12]. После формирования переходного слоя на электроде графитовом начинается квазиэпитаксиальный рост катодного покрытия. Коалесценция отдельных частиц на поверхности покрытия (см. рис. 1) в значительной степени диффузией. определяется Заметим, что поскольку период решетки подложки мало отличается от периода решетки нарастающего слоя, текстура при коалесценции не должна изменяться, что подтверждается результатами рентгено-дифракционных исследований.

Следует также отметить, что покрытие находится в сильно неравновесном состоянии. Это обусловлено как неравновесностью процесса осаждения, так и структурной и субструктурной неравновесностью. Последние связаны с высокой плотностью дефектов (дислокаций, вакансий, дефектов упаковки), микроискажениями, дисперсностью блоков [13].

Образование рыхлой структуры во внутренней области покрытия может быть связано с нейтрализацией заряда частиц потоком плазмы с высокой концентрацией электронов от катода, что приводит к уменьшению их скорости.

4-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 3-5 октября 2001 г., Минск, Беларусь 4-th International Conference «Interaction of Radiation with Solids», October 3-5, 2001, Minsk, Belarus

# Заключение

Катодное покрытие, образующееся при дуговом распылении графитовых электродов формируется осаждением углеродных частиц размерами от 1 до 50 мкм, состоящих в свою частиц меньших очередь из размеров. Наименьший обнаруженный нами размер частиц, из которых образуется покрытие, составляет ~3 нм. Анализ результатов, приведенных в [3, 4, 10], свидетельствует, что рассмотренный механизм формирования покрытия на катоде является определяющим, по-видимому, и для более широкого диапазона режимов дугового разряда между графитовыми электродами.

Авторы выражают благодарность Стукалову О.М. за помощь в получении изображений на атомном силовом микроскопе.

Работа выполнена частично при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф99Р-206).

### Список литературы

1. Бакай А.С., Стрельницкий В.Е. Структурные и физические свойства углеродных конденсатов, полученных осаждением потоков быстрых частиц: Обзор. - М.: ЦНИИ, 1984. - 87 с.

- Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. - 1990. - Vol.347. - P.354.
- Грушко Ю.С., Егоров В.М., Зимкин И.И., Орлове Т.С. Смирнов Б.И. // ФТТ. - 1995. - Т.37. - С.1838.
- Золотухин И.В., Соколов Ю.В., Иевлев В.П. II ФТТ. - 1998. - Т.40. - С.584.
- Шиманович В.Д., Шипило В.Б., Зубович Г., Смягликов И.П., Гасенкова И.В.// Весці НАН Беларусі. Сер. Фіз-мат.навук. - 2000. - №1. - С.109.
- Белов Н.Н., Надеждин К.Д., Ширина Н.Г., Черняева Г.А., Камышева Н.С., Сухов И.В. // Химическая физика. - 1997. - Т.16. - №1. - С.133.
- Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Изд-во ин-та катализа СОРАН, Новосибирск. - 1995. - 518 с.
- Берёзкин В. И. // ФТТ. 2000. Т.42. Вып.3. -С.567.
- Федер Е. Фракталы. Перевод с англ. Ю. А. Данилова, А. Шукурова. - М.: Мир, 1991. - 260 с.
- Анищик В.М., Пыжов И.А., Смягликов И.П., Шиманович В.Д. // ИФЖ. - 2001. - Т.74. - №6 (в печати).
- 11. Лозовик Ю. Е., Попов А. М. // УФН. 1997. Т.167. -№7. - С.751.
- Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // ТВТ. - 1997. - Т.35. - С.716.
- Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. - М.: ГРФМЛ, 1972. - 320 с.

# THE CATHODE DEPOSITE FORMATION IN CARBON ARC

V.M.Anischik<sup>1)</sup>, I.A.Pyzhov<sup>1)</sup>, I.P.Smyaglikov<sup>2)</sup>, V.D.Shimanovich<sup>2)</sup> <sup>1)</sup> Byelorussian State University, 220080 Minsk, 4 F.Skaryna Av., av.ssp@phys.bsu.unibel.by <sup>2)</sup> Institute of Molecular and Atomic Physics of NAS of Belarus, 220072 Minsk, 70 F.Skaryna Av., Iphpp@imaph.bas-net.by

The structure of deposit forming on the cathode during graphite electrode sputtering in arc plasma has been studied by both scanning electron microscope and atomic force microscope. It was found that the smallest size of carbon particles forming the deposit is about 3 nm. The mechanism of cathode deposit formation is discussed as well.

4-1 международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 3-5 октября 2001 г., Минск, Беларусь 4-th International Conference I Interaction of Radiation with Solids», October 3-5, 2001, Minsk, Belarus