

02:04:12

Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге

© И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов

Воронежский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 11 марта 1997 г.

Представлены новые экспериментальные данные, показывающие, что при распылении графита в электрической дуге на катоде образуется углеродный депозит, имеющий фрактальную структуру. Высокие значения микротвердости и микропористости свидетельствуют о возможном использовании фрактального углеродного депозита в технике.

При получении фуллеренов в электрической дуге часть испаряемого графита (до 40% массы стержня) оседает на катоде в виде нагара, получившего название "углеродный депозит" [1]. Его образование обусловлено неравновесными условиями (градиент температуры и концентрации атомов) при горении электрической дуги. В [2] исследовался углеродный депозит, полученный в атмосфере He, Ar, CH₄. Обнаружены нанотрубки, наночастицы и аморфный углерод. В атмосфере аргона и гелия нанотрубки формировались при давлении газа выше соответственно 20 и 50 Torr. Наночастицы образовывались при более низких давлениях аргона и гелия. В [3] проведено изучение некоторых физико-механических свойств углеродного депозита, полученного примерно в тех же условиях, что и в [2]. Установлено, что по сравнению с графитом углеродный депозит имеет более высокие значения микротвердости, обусловленные наличием локальных микроискажений и мелкодисперсных областей, возможно, включающих в себя скопления связок из нанотрубок.

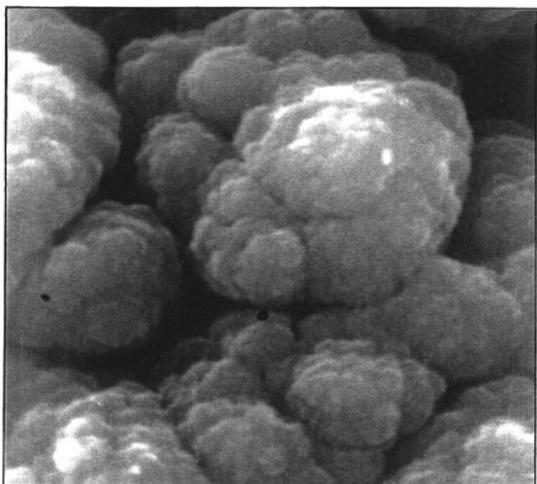
Перечисленные выше данные не дают однозначного ответа на вопрос о структуре и механизмах формирования углеродных депозитов. Предлагаемая работа ставит своей целью дать ответ на некоторые

из вопросов, связанных со структурой и механизмами образования углеродного депозита при распылении графита в электрической дуге.

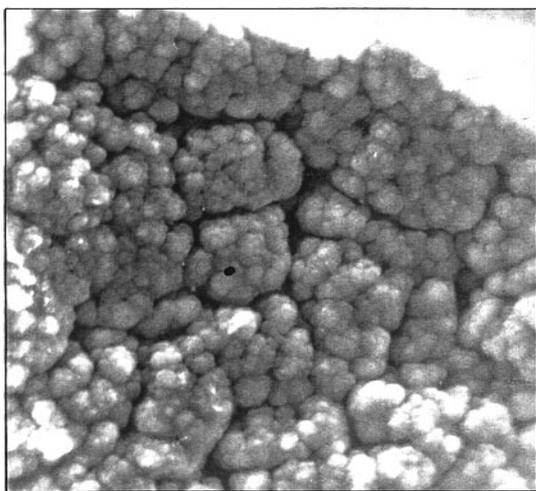
Углеродный депозит был получен путем распыления графитового стержня в дуговом разряде при следующих параметрах: ток 180 А, напряжение (15–20) В. Осаждение распыляемого графита осуществлялось при давлении аргона $P = 10 \text{ Torr}$ на плоскую поверхность полированного графитового катода. Время осаждения — 30 с. Толщина углеродного депозита $\sim 500 \text{ }\mu\text{m}$. Полученный депозит отделялся от катода и его внешняя поверхность исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа и сканирующего туннельного микроскопа. Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 с относительной погрешностью 14%. Плотность измерялась гидростатическим взвешиванием с относительной погрешностью 0,8%. Удельное электрическое сопротивление измерялось четырехзондовым методом с относительной погрешностью 9%.

Углеродный депозит является достаточно твердой структурой. Его микротвердость 5,95 GPa, тогда как микротвердость графита 0,22 GPa. Плотность полученного нами углеродного депозита равна $1,32 \text{ g/sm}^3$, что свидетельствует о его пористости (для сравнения плотность графита — $2,3 \text{ g/sm}^3$). Удельное электрическое сопротивление депозита: $1,4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, тогда как сопротивление графита равно $1,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$. Следовательно, удельное электрическое сопротивление углеродного депозита почти на порядок больше удельного электрического сопротивления графита, что также свидетельствует о его достаточно пористой структуре.

Поверхностная структура углеродного депозита представлена на рисунке, *a*. Видны достаточно крупные (4–8 μm) облакоподобные образования, которые, в свою очередь, состоят из более мелких (0,3–0,6 μm), имеющих округлую форму скоплений. Изучение начальных стадий зарождения углеродного депозита с помощью сканирующего туннельного микроскопа показало, что структура состоит из углеродных кластеров размером (6–8) nm, которые служат основным материалом для образования агрегатов размером (0,3–0,6) μm . В процессе осаждения агрегаты формируются в макроскопические облакоподобные образования размером (4–8) μm , из которых, в свою очередь, образуется структура, напоминающая ”кочан цветной капусты” (см. рисунок, *b*). Аналогичную структуру поверхности имеют пылевые частицы, полученные в гелиевой плазме с графитовыми электродами при сверхвысокочастотном разряде 15 MHz и давлении 1 Torr [4].



a



b

Структура поверхности углеродного депозита: *a* — $\times 5300$, *b* — $\times 580$.

Плотность получаемого нами углеродного депозита составляет 57% плотности графита, тогда как микротвердость превышает микротвердость графита в 27 раз. Эти результаты показывают, что структура углеродного депозита представляет собой довольно жесткий каркас со значительным объемом пористости. Такая структура характерна для аэрогелей, фрактальность которых не вызывает сомнений. Таким образом, экспериментальные данные убеждают нас в том, что углеродный депозит является фрактальной структурой.

Для расчета фрактальной размерности воспользуемся моделью фрактальных агрегатов, состоящих из кластеров радиуса r_0 и имеющих плотность графита ρ_0 [5]. При радиусе фрактального агрегата $R \gg r_0$, число кластеров в нем определяется как:

$$N(r) = (R/r_0)^D, \quad 1 < D < 3, \quad (1)$$

где D — фрактальная размерность. Из (1) следует выражение для определения плотности вещества в сфере радиуса R :

$$\rho = \rho_0 (r_0/R)^{3-D}, \quad (2)$$

где ρ — плотность углеродного депозита. При значениях $\rho = 1.32 \text{ g/sm}^3$, $\rho_0 = 2.3 \text{ g/sm}^3$, $r_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ sm}$ и $R = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ sm}$ получаем $D = 2.88$.

Образование структур, подобных углеродному депозиту, можно представить как процесс образования "пылевых частиц", образующихся в сверхвысокочастотной плазме при травлении [6]. В начальный период в плазме электрической дуги осуществляется распыление графита и образование углеродных заряженных кластеров размером от 2 до 6 nm. В плазме часть таких кластеров сталкивается и, взаимодействуя по закону диффузионно-ограниченной агрегации, образует фрактальные агрегаты размером до $1 \mu\text{m}$. Каждый из таких фрактальных агрегатов приобретает отрицательный заряд, который может достигать значений $Z_a = 10^4$ (Z_a — заряд фрактального агрегата в единицах электрического заряда) [6]. Потoki положительно заряженных ионов аргона рекомбинируют на фрактальных агрегатах (пылевых частицах). При высоких значениях диссипации энергии выполняются условия, ведущие к самоорганизации и образованию достаточно стабильных фрактальных углеродных структур, которые формируются по законам образования долгоживущих пылевых структур [6].

В заключение выражаем благодарность В.П. Иевлеву и Д.С. Долгих за помощь в проведении исследований на растровом электронном микроскопе и сканирующем туннельном микроскопе.

Список литературы

- [1] Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 1994. № 5. С. 805–809.
- [2] Yoshinori A. // Fullerenes science & technology. 1994. V. 2(2). P. 173–180.
- [3] Грушко Ю.С., Егоров В.М., Зимкин И.Н. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 6. С. 1838–1842.
- [4] Jarscadden A. et al. // Plasma sources Sci. Technol. 1994. V. 3. P. 239.
- [5] Смирнов Б.М. // УФН. 1987. Т. 152, В. 1. С. 133–157.
- [6] Цытович В.Н. // УФН. 1997. Т. 167. № 1. С. 57–99.