

## Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального углеродного депозита

© И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов, В.П. Иевлев

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

(Поступила в Редакцию 25 июня 1997 г.  
В окончательной редакции 27 октября 1997 г.)

Обнаружено, что углеродные депозиты, полученные при распылении графита в электрической дуге в атмосфере аргона и гелия, обладают пористостью и имеют фрактальную структуру. Представлены результаты измерения внутреннего трения  $Q^{-1}$  и эффективного модуля упругости  $E$  в зависимости от температуры. Приводятся данные по удельному электрическому сопротивлению, плотности и микротвердости углеродных депозитов. Обсуждается возможный механизм образования фрактальных структур в углеродных депозитах.

В последние годы усилилось внимание к изучению конденсированных сред, имеющих фрактальную структуру. К таким средам, несомненно, относится углеродный депозит [1], получаемый при осаждении углерода на катод в результате распыления графита в электрической дуге. При изучении свойств установлено, что по сравнению с графитом углеродный депозит имеет более высокие значения микротвердости, связанные с наличием локальных микроискажений и мелкодисперсных областей [2]. Из вышеприведенных работ не совсем ясны структура и механизмы образования углеродного депозита. Кроме того, другие физические свойства углеродных депозитов совсем не определялись. В предлагаемой работе изучались структура и некоторые физические свойства углеродных депозитов, получаемых в результате распыления графита в электрической дуге в атмосфере аргона и гелия.

Углеродный депозит был получен нами путем распыления графитового стержня марки ОСЧ-7-3 в дуговом разряде при следующих параметрах: ток — 180 А, напряжение — 15–20 В. Осаждение распыляемого графита осуществлялось на плоскую полированную поверхность графитового катода при давлении аргона или гелия в пределах 10–600 Торр. Время осаждения — 30 с. Толщина углеродного депозита — 500 мкм. Полученный плоский слой углеродного депозита отделялся от полированной поверхности графитового катода и часть его использовалась для изучения поверхностной структуры с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-300, а часть разрезалась на пластины, поверхность которых обрабатывалась и полировалась. Такой же обработке подвергались образцы монокристаллического графита. После механической обработки образцы графита и углеродного депозита имели следующие размеры: длина — 5–10 мм, ширина — 1.5–2.5 мм, толщина — 0.1–0.3 мм. Напряжения, полученные в результате механической обработки, устранялись отжигом при 873 К. Плотность углеродных депозитов определялась с помощью гидростатического взвешивания на весах типа М20 с погрешностью 3–5%. Удельное электрическое сопротивление измерялось при комнатной температуре с помощью четырехзондового метода с относительной погрешностью

10%. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 с относительной погрешностью 15%.

Внутреннее трение консолюно закрепленных образцов измерялось по методике [3] в частотном интервале  $10^2$ – $10^4$  Hz при относительной деформации не более чем  $10^{-5}$ . Относительная погрешность измерения  $Q^{-1}$  не превышала 1–3%. Эффективный модуль упругости измерялся путем возбуждения изгибных резонансных колебаний в образце и вычислялся с использованием выражения [4,5]

$$E = 48\pi^2 l^4 \rho f^2 / m^4 h^2, \quad (1)$$

где  $m = 1.8751$ ,  $l$  — длина,  $\rho$  — плотность,  $h$  — толщина образца,  $f$  — резонансная частота колебаний. Основная погрешность при определении  $E$  связана с неравномерностью толщины образца и не превышает 5%.

На рис. 1 представлены результаты измерения внутреннего трения  $Q^{-1}$  (а) и модуля Юнга  $E$  (б) в зависимости от температуры. Наиболее высокий уровень внутреннего трения ( $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ ) наблюдается у углеродного депозита, полученного в атмосфере аргона (кривая 1), а наименьший — у углеродного депозита, полученного в гелии ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ) (кривая 2). Нагрев до 900 К не выявляет каких-либо особенностей на кривых  $Q^{-1}$  и характеризует структурную стабильность полученных материалов.

Одна из особенностей  $E(T)$  как графита, так и углеродных депозитов — слабая зависимость от температуры в интервале 293–900 К, что свидетельствует о слабом влиянии температуры на силы связи частиц, образующих депозит.

Значения модуля Юнга, внутреннего трения, микротвердости, удельного электрического сопротивления и плотности для депозитов и монокристаллического графита при 300 К приведены в таблице. Видно, что микротвердость  $H_V$  углеродных депозитов, полученных в арго-не и гелии, равна соответственно 5.95 и 6.87 ГПа, тогда как  $H_V$  монокристаллического графита равна 0.05 ГПа. Полученные данные свидетельствуют о том, что при формировании структуры депозита между атомами углерода реализуются силы связи ковалентного типа.

Некоторые физические свойства углеродных депозитов, полученных в атмосфере аргона и гелия, и монокристаллического графита при 300 К

Материал	$E \cdot 10^{-10}, \text{N/m}^2$	$Q^{-1} \cdot 10^3$	$H_v, \text{GPa}$	$\rho_r, \Omega \cdot \text{m}$	$\rho, \text{g/cm}^3$
Углеродный депозит (аргон)	1.625	10.88	5.95	$(1.74-4.17) \cdot 10^{-4}$	1.32
Углеродный депозит (гелий)	1.924	5.44	6.87	$(1.36-2.00) \cdot 10^{-4}$	1.36
Монокристаллический графит	0.43	8.09	0.05	$2.63 \cdot 10^{-5}$	2.23

Поверхностная структура углеродных депозитов представлена на рис. 2, *a*. Она напоминает собой структуру, которую имеют пылевые частицы, выросшие в гелиевой плазме с графитовыми электродами при СВЧ-разряде 15 МГц и давлении 1 Торг [6]. При большем увеличении (рис. 2, *b*) видно достаточно крупные ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) облакоподобные образования, которые в свою очередь состоят из более мелких скоплений  $0.2-0.3 \mu\text{m}$ , имеющих округлую форму. У углеродного депозита, полученного в атмосфере гелия, поверхность таких скоплений (рис. 2, *c*) как бы покрыта "пухом", представляющим собой угле-

родные нити, длина которых порядка  $3-4 \mu\text{m}$  и диаметр около  $0.065-0.15 \mu\text{m}$ . В случае когда депозит получен в атмосфере аргона, подобного "пуха" не обнаружено.

Изучение начальных стадий зарождения углеродных депозитов с помощью СТМ показано, что структура состоит из углеродных шароподобных кластеров размером  $6-8 \text{nm}$  и сплошных капсул длиной до  $5-10$  диаметров. По нашим представлениям, часть шароподобных кластеров имеет структуру аморфного углерода. Другая часть — многослойные сферические или имеющие форму многогранника образования углерода, сходные по структуре с фуллеренами, поверхность которых состоит из пяти- и шестиугольников. Выше приведенные представления согласуются с работой [7], согласно которой в результате охлаждения расплавленных нанокристаллов углерода на катоде образуются аморфные и имеющие многооболочечную структуру частицы. Сплошные капсулы, скорее всего, представляют собой многооболочечные нанотрубки с закрытыми концами. Шароподобные кластеры и сплошные капсулы служат основным материалом для образования агрегатов размером  $0.15-0.45 \mu\text{m}$ . В процессе формирования углеродного депозита агрегаты образуют макроскопические облакоподобные образования размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ , из которых, в свою очередь образуется структура, напоминающая "кочан цветной капусты" размером  $\sim 40 \mu\text{m}$ . Качественно процесс формирования структуры углеродного депозита можно представить следующим образом. Из возникающих в электрической плазме кластеров углерода формируются фрактальные агрегаты малого размера, которые затем слипаются по механизму образования пылевых частиц [8], как в самоорганизующейся системе с большим темпом диссипации энергии.

Плотность углеродных депозитов составляет  $59-61\%$  от плотности монокристаллического графита, тогда как микротвердость превышает микротвердость монокристаллического графита в  $120-130$  раз. Эти данные показывают, что структура углеродного депозита представляет собой довольно жесткий каркас со значительным объемом пористости, которая демонстрируется развитой поверхностью скола углеродного депозита (рис. 2, *d*).

Для расчета фрактальной размерности углеродных депозитов воспользуемся моделью фрактальных агрегатов, состоящих из кластеров радиуса  $r_0$  и имеющих плотность

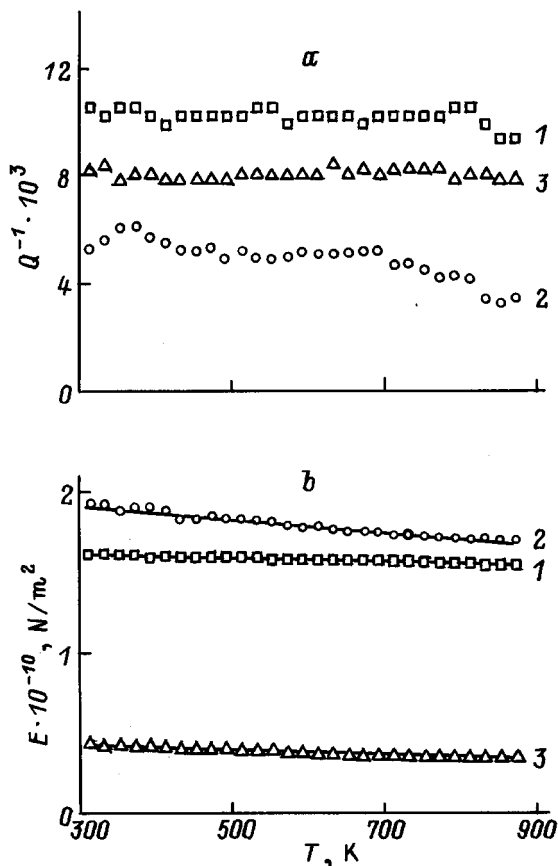
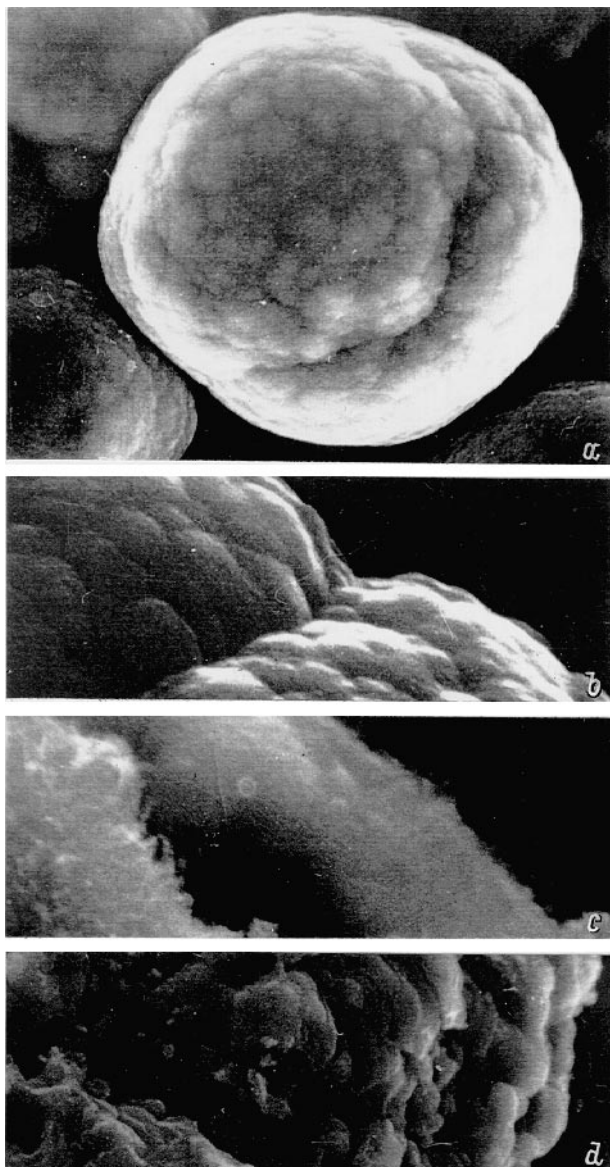


Рис. 1. Зависимость внутреннего трения (*a*) и модуля упругости (*b*) от температуры для углеродных депозитов, полученных в аргоне (1) и гелии (2). 3 — для монокристаллического графита.



**Рис. 2.** Поверхностная структура углеродных депозитов, полученных в гелиевой атмосфере. *a* —  $\times 1700$ , *b* —  $\times 10800$ , *c* —  $\times 7800$ , *d* —  $\times 1420$ .

графита  $\rho_0$  [9]. При радиусе фрактального агрегата  $R \gg r_0$  число кластеров в нем определяется как

$$N(r) = (R/r_0)^D, \quad 1 < D < 3, \quad (2)$$

где  $D$  — фрактальная размерность. Из (2) следует выражение для определения плотности вещества в сфере радиуса  $R$

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

где  $\rho$  — плотность углеродного депозита. Для углеродных депозитов, получаемых в аргоне и гелии, плотность равна  $1.32$  и  $1.36 \text{ g/cm}^3$  соответственно;  $R$  равен  $4.5 \cdot 10^{-5}$  и  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $\rho_0 = 2.23 \text{ g/cm}^3$ ,  $r_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Получаем  $D = 2.89$  и  $2.86$  соответственно.

Таким образом, свойства углеродных депозитов похожи на свойства аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , фрактальность которых общеизвестна [9]. Достаточно высокая пористость позволяет рекомендовать их в качестве адсорбентов и теплоизоляторов.

### Список литературы

- [1] В.П. Бубнов, И.С. Краинский, Е.Э. Лаухина, Э.Б. Ягубский. Изв. РАН. Серия хим. **5**, 805 (1994).
- [2] Ю.С. Грушко, В.М. Егоров, И.Н. Зимкин, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. ФТТ **37**, 6, 1838 (1995).
- [3] В.К. Белоногов, И.В. Золотухин, В.М. Иевлев, В.С. Постников. Физика и химия обраб. материалов **5**, 164 (1968).
- [4] T.J. Koneko. Non-Cryst. Sol. **21**, 3, 435 (1976).
- [5] K. Ouzimi, H. Honda, H. Yokota, H. Ebisu. Thin Solid Films **34**, 2, 221 (1976).
- [6] A. Garscadden. Plasma Sources Sci. Technol. **3**, 239 (1994).
- [7] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. УФН **167**, 7, 751 (1997).
- [8] В.Н. Цытович. УФН **167**, 1, 57 (1997).
- [9] Б.М. Смирнов. УФН **152**, 1, 133 (1987).