

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА ТОЛСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ УГЛЕРОДА

Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинская, В. В. Борецкий

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены результаты исследования морфологии поверхности и тонкой структуры толстых (25...50 мкм) пленок углерода, полученных из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения графита и последующей конденсации в вакууме. Исследованы структуры углеродных пленок в широком интервале температур конденсации 100...1500 °С. Комплексные исследования методами растровой и просвечивающей электронных микроскопий показали, что основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки (конденсации). С ростом температуры конденсации размерные характеристики кристаллитов, образующих углеродную пленку, увеличиваются от 2...4 до 20...80 мкм. Установлено, что внутренняя структура кристаллитов во всем исследуемом температурном интервале остается практически неизменной и состоит из агрегатов размером 0,015...0,030 мкм, которые имеют наноразмерную структуру и состоят из кластеров размером 3...6 нм. Библиогр. 12, ил. 6.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; углерод; морфология поверхности; микроструктура; наноматериалы

Систематические исследования поверхностных структур углерода были начаты с момента открытия новых наноструктур углерода (фуллеренов и нанотрубок), обладающих широким разнообразием физико-химических свойств. Основным элементом таких структур является графитовый слой [1].

Известно, что при испарении углерод переходит в пар в виде молекул C_n , где n — число атомов и принимает значение от 1 до 10 и больше. Например, в молекулярном потоке, образованном в процессе лазерного нагрева углерода, присутствуют кластеры с числом атомов от 1 до 24 [2, 3]. В потоке гелия малые кластеры имеют возможность объединяться до более значительных размеров, в результате чего получены кластеры с числом атомов углерода от 40 до 100 [4, 5].

Изучение начальных стадий зарождения углеродного депозита с помощью сканирующего туннельного микроскопа при получении фуллеренов в электрической дуге [6] показало, что структура состоит из углеродных кластеров размером 6...8 нм, которые являются основным материалом для образования агрегатов размером 0,3...0,6 мкм. В процессе осаждения агрегаты формируются в кристаллиты (микроскопические облакоподобные образования) размером 4...8 мкм.

Углеродные наноструктуры эффективно образуются в широком диапазоне условий, поэтому

при их синтезе используются различные способы и подходы. Наиболее широко распространенными способами получения углеродных наноструктур являются: термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда [7] и при импульсном излучении лазера [1], электролиз [8], а также эффективный способ получения углеродных наноструктур, основанный на использовании процесса термического распада ацетиленов в присутствии катализаторов [9].

Наряду с постоянными поисками разнообразных областей и возможностей применения наноструктурного углерода, продолжают изыскания новых производительных способов его получения и в этом отношении заслуживает внимания способ термического распыления графитового стержня электронным лучом.

Данная работа является продолжением цикла исследований [10–12] по изучению закономерностей испарения и конденсации углерода при электронно-лучевом испарении. В работе [10] было установлено, что морфология поверхности конденсатов, полученных электронно-лучевым испарением углерода, равно как и их внутренняя структура практически не изменялись при вариации скоростей конденсации в достаточно широких пределах. Эти результаты подтвердились в условиях конденсации как прямого, так и отраженного паровых потоков углерода.



Рис. 1. Микроструктура поверхности углеродной пленки при $T_n = 100...300\text{ }^\circ\text{C}$

Предметом исследования в данной работе стало влияние температуры конденсации на морфологию поверхности и тонкую структуру толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода.

Материалы и методика эксперимента. Эксперименты проводили в электронно-лучевых установках УЭ-142 и УЭ-150. Вакуум в рабочей камере составлял $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Внутренний диаметр тигля — 50 мм. Испаряемый стержень диаметром 48,5 мм и высотой 200 мм изготовлен из мелкозернистого графита марки МГ-1. На расходоуемый торец графитового стержня помещали шайбу диаметром 48,5 мм из вольфрама марки ВЧ массой 125 г. Испарение графита осуществляли при различной мощности электронного луча в пределах 27...42 кВт при фиксированном значении ускоряющего напряжения 24 кВ через жидкую ванну вольфрама [10]. Массу навески вольфрама поддерживали постоянной.

Формирование углеродных пленок в диапазоне низких температур конденсации 100...400 °C проходило при отражении парового потока на железный поддон [11] размером 500×500×1 мм, к которому приварены термопары для фиксирования температуры в процессе напыления. При более высоких температурах конденсацию пря-

мого парового потока углерода [10–12] осуществляли на градиентные по температуре подложки из нержавеющей стали и молибдена размером 210×170×4 мм, разделенные глубокими канавками на отдельные дискретные прямоугольники (8×12 мм) и подогреваемые электронным лучом, а также на тонкие покровные стекла (18×18 мм), расположенные вдоль градиентной подложки.

Морфологию поверхности полученных конденсатов углерода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа CamScan4D с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy, позволяющей уточнить элементный состав исследуемых объектов. Для выявления более тонкой структуры конденсатов проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии тонких сколов углеродной пленки на микроскопе НТАСНН Н-800 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты исследований. Полученные по данной технологии конденсаты состояли только из углерода, каких либо примесных элементов не обнаружено.

Как показали исследования, в диапазоне низких температур конденсации ($T_n = 100...300\text{ }^\circ\text{C}$) структура поверхности углеродной пленки является мелкодисперсной, электронно-микроскопически слабо разрешается и сформирована, по-видимому, потоком агрегатов, образованных при столкновении кластеров в паровом потоке при подлете к подложке (рис. 1).

Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к тому, что некоторые агрегаты, сталкиваясь с поверхностью подложки, начинают сами играть роль центров формирования кристаллитов — микроскопических образований шаровидной, облакоподобной формы, размер которых при $T_n = 350\text{ }^\circ\text{C}$ не превышает 1...2 мкм (рис. 2).

При температуре подложки 400 °C практически все агрегаты, которые сталкиваются с поверхностью подложки, формируют кристаллиты. Размером такие кристаллиты 2...3 мкм (рис. 2, а), что

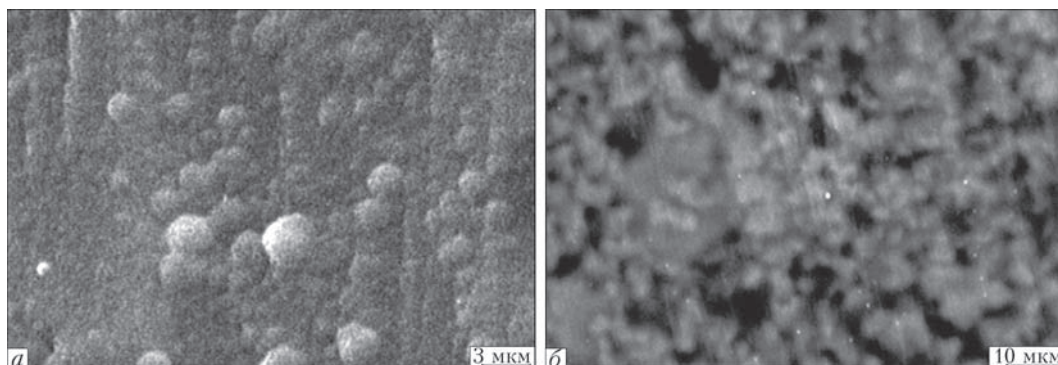


Рис. 2. Микроструктура поверхности углеродной пленки при $T_n = 400\text{ }^\circ\text{C}$ на подложке из: а — стали; б — стекла

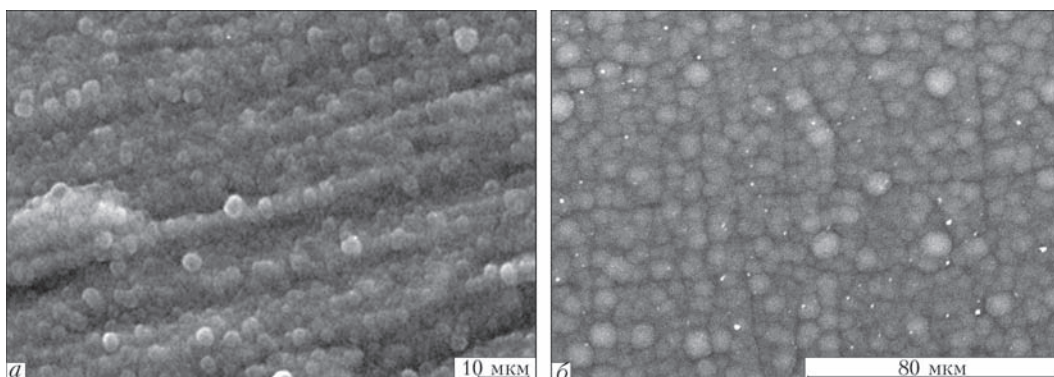


Рис. 3. Микроструктура поверхности углеродной пленки при $T_{\text{п}}$, °C: *a* — 700; *б* — 800

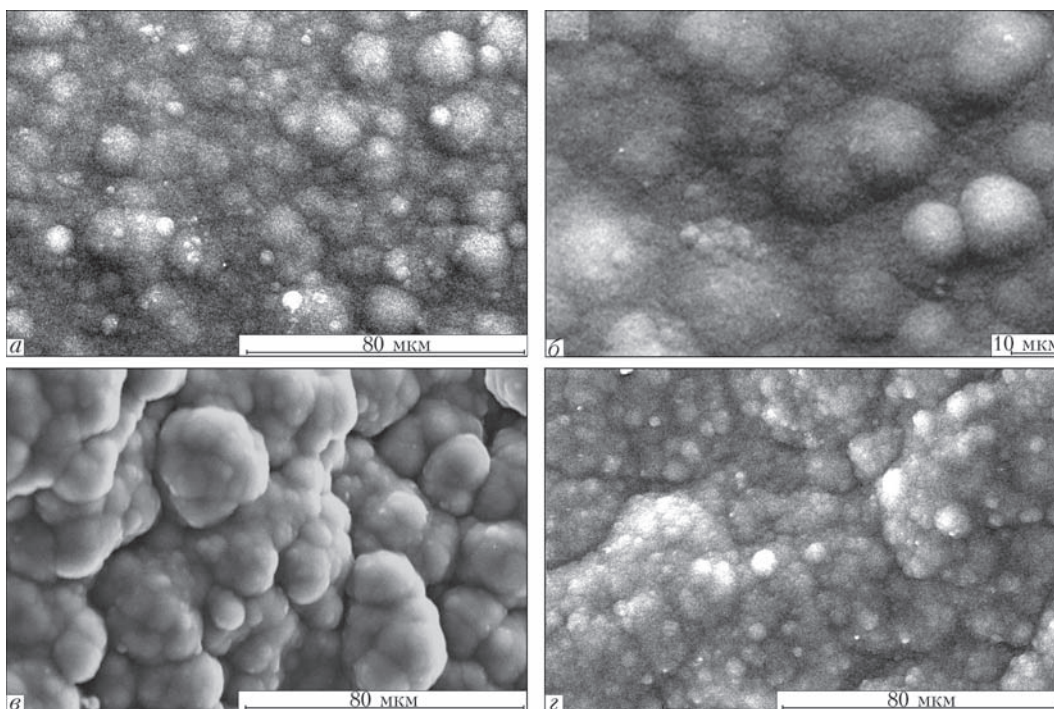


Рис. 4. Микроструктура поверхности углеродной пленки при $T_{\text{п}}$, °C: *a* — 1000; *б* — 1370; *в* — 1400; *г* — 1500

особенно хорошо видно при конденсации тонкой углеродной пленки на стекле (рис. 2, б).

При конденсации прямого парового потока в интервале температур 600...800 °C диаметр наблюдаемых кристаллитов (шаровидных образований углеродной пленки) составляет 2...4 мкм при $T_{\text{п}} = 700$ °C (рис. 3, *a*). Следует отметить, что рост

температуры способствует некоторому увеличению размера кристаллитов (шаровидных образований) и при температуре $T_{\text{п}} = 800$ °C формируются, преимущественно, кристаллиты со средними размерами 5...8 мкм (рис. 3, *б*).

Дальнейшее увеличение температуры подложки до 1000...1300 °C способствует появлению от-

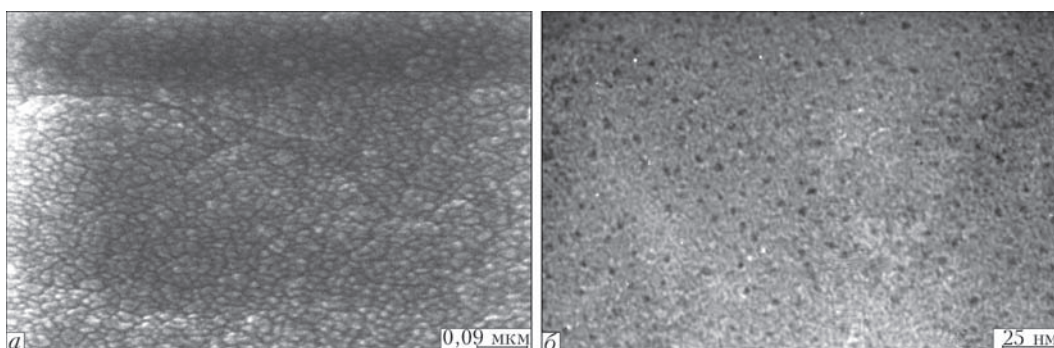


Рис. 5. Микроструктура углеродных пленок, состоящих из: *a* — агрегатов размером 0,015...0,030 мкм (ТЭМ); *б* — кластеров размером 3...6 нм (ПЭМ)

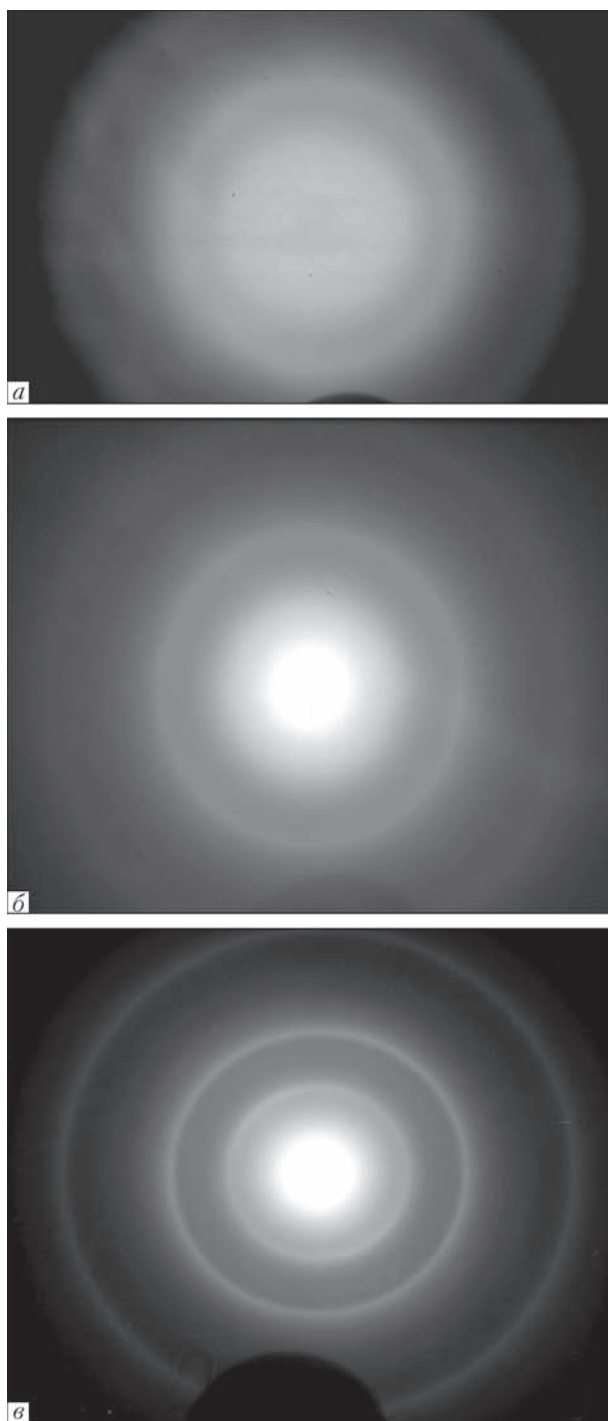


Рис. 6. Электронограммы углеродных конденсатов при $T_n, ^\circ\text{C}$: *a* — 100; *b* — 570; *c* — 1600

дельных более крупных кристаллитов размером до 15...20 мкм (рис. 4, *a*). Однако при всех исследованных режимах получения углеродных конденсатов на поверхности присутствуют мелкие первичные кристаллиты, сформированные перед самым отключением (рис. 4, *b*).

С повышением температуры подложки до 1400...1600 °С структура поверхности углеродного конденсата в результате процесса дальнейшего укрупнения образована из отдельных блоков размером 20...80 мкм (рис. 4, *в*, *з*), которые скрепляют,

в основном, кристаллиты размером 2...8 мкм. Укрупнение, по-видимому, происходит одновременно как за счет поглощения более мелких кристаллитов (первично попадающих на подложку) крупными, так и за счет соединения и слияния равнозначных крупных. Поверхность таких углеродных конденсатов напоминает «кочан цветной капусты» (рис. 4, *в*), либо спеченный конгломерат (рис. 4, *з*).

Таким образом, основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки (T_n) и касается это, в основном, размерных характеристик кристаллитов, которые образуют углеродный конденсат.

Исследования тонкой структуры полученных углеродных конденсатов методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что во всем интервале температур подложки от 100 до 1600 °С тонкая внутренняя структура углеродных конденсатов остается практически неизменной и состоит из агрегатов размером приблизительно 0,015...0,030 мкм (рис. 5, *a*), которые в свою очередь состоят из кластеров размером около 3...6 нм (рис. 5, *b*).

В том же температурном интервале проведены исследования фазового состава конденсатов. Характерные электронограммы углеродных конденсатов, осажденных при разных температурах подложки, приведены на рис. 6, *a*, *b*. Набор рефлексов, присутствующих на электронограммах, для всех конденсатов одинаков и соответствует фазе гексагонального графита. Следует отметить также присутствие аморфной фазы, количество которой уменьшается по мере увеличения температуры подложки. Формирование мелкокристаллической структуры гексагонального графита и аморфной составляющей при низких температурах осаждения иллюстрируют размытые кольца на электронограммах и по мере увеличения температуры осаждения они становятся более четкими. Других фаз не обнаружено.

Выводы

1. Таким образом, можно предположить, что в случае электронно-лучевой технологии, согласно механизму переноса пара в режиме интенсивного испарения, в результате первичных столкновений молекул в прослойке Кнудсена происходит формирование парового потока с преобладающим образованием кластеров. При отдалении от внешней границы прослойки Кнудсена в паровом потоке за счет дополнительных столкновений кластеров происходит процесс их агрегации. При столкновении с подложкой агрегаты формируют структуру

конденсата при низких температурах подложки. При дальнейшем повышении температуры подложки агрегаты, сталкиваясь с ее поверхностью, сами играют роль центров формирования кристаллитов, размеры которых возрастают. Укрупнение структуры при высоких температурах происходит с образованием отдельных блоков размером 20...80 мкм происходит одновременно как за счет поглощения более мелких кристаллитов (первично образующихся на подложке) крупными, так и за счет объединения и слияния равнозначных крупных. Во всем интервале температур подложки от 100 до 1600 °С тонкая внутренняя структура углеродных конденсатов остается практически неизменной и состоит из агрегатов размером около 0,015...0,030 мкм, которые в свою очередь состоят из кластеров размером приблизительно 3...6 нм.

2. Морфология поверхности полученных конденсатов практически не изменяется в зависимости от таких технологических параметров, как время, скорость конденсации, характер осаждаемого потока (прямой или отраженный). Основное влияние на формирование углеродного конденсата оказывает температура подложки (T_p), и касается это в основном размерных характеристик кристаллитов, образующих углеродный конденсат.

Список литературы

1. Елецкий А. В. (1997) Углеродные нанотрубки. *Успехи физических наук*, **9**, 94–972.
2. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. (1985) *Масс-спектральные термодинамические исследования*. Москва, Издательство МГУ.
3. Сидоров Л. Н. (1998) Газовые кластеры и фуллерены. *Соровский образовательный журнал*, **3**, 65–71.
4. Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. (1984) *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322.
5. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. (1985) *Nature*, **318**, 162.
6. Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. Ф., Соболев О. В. (2005) *Кластерные и наноструктурные материалы*. Т. 3. Киев, Академперіодика.

7. Раков Э. Г. (2000) Методы получения углеродных нанотрубок. *Успехи химии*, **1**, 41–59.
8. Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M. et al. (1995) *Nature*, **377**, 687.
9. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J. G. (1993) *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657.
10. Мовчан Б. А., Курапов Ю. А., Крушинская Л. А. (2007) Исследование некоторых закономерностей электронно-лучевого испарения и конденсации углерода. *Современная электрометаллургия*, **1**, 8–10.
11. Курапов Ю. А., Мовчан Б. А. (2007) Электронно-лучевой способ испарения графита и получение конденсатов, свободных от примесей вольфрама. *Там же*, **3**, 17–19.
12. Курапов Ю. А., Борецкий В. В. (2015) Адгезия толстых углеродных пленок, полученных электронно-лучевым испарением углерода. *Там же*, **4**, 47–52.

References

1. Yeletsky A. V. (1997) Uglyerodnye nanotrubki. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, **9**, 94–972. [in Russian].
2. Sidorov L. N., Korobov M. V., Zhuravleva L. V. (1985) *Mass-spektralnye termodinamicheskiye issledovaniya*. Moskva, Izdatelstvo MGU. [in Russian].
3. Sidorov L. N. (1998) Gazovye klastery i fullereny. *Sorovsky obrazovatelny zhurnal*, **3**, 65–71. [in Russian].
4. Rohlfing E. A., Cox D. M., Kaldor A. (1984) *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322.
5. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. (1985) *Nature*, **318**, 162.
6. Shpak A. P., Cheremskoy P. G., Kunitsky Yu. F., Sobol O. V. (2005) *Klasternye i nanostrukturnye materialy*. T. 3. Kiev, Akademperiodika. [in Russian].
7. Rakov E. G. (2000) Metody polucheniya uglyerodnykh nanotrubok. *Uspekhi khimii*, **1**, 41–59. [in Russian].
8. Hsu W. K., Hare J. P., Terrones M. et al. (1995) *Nature*, **377**, 687.
9. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J. G. (1993) *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 657.
10. Movchan B. A., Kurapov Yu. A. and Krushinskaya L. A. (2007) Investigation of a number of regularities of electron beam evaporation and condensation of carbon. *Advances in Electrometallurgy*, **1**, 6–8.
11. Kurapov Yu. A. and Movchan B. A. (2007) Electron beam method of graphite evaporation and production of condensates free from tungsten impurities. *Advances in Electrometallurgy*, **3**, 16–18.
12. Kurapov Yu. A., Boretsky V. V. (2015) Adhesion of thick carbon films, produced by electron beam evaporation of carbon. *Sovremennaya elektrometallurgiya*, **4**, 47–52. [in Russian].

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ТОНКА СТРУКТУРА ТОВСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛІВОК, ЩО ОТРИМАНІ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ ВИПАРОВУВАННЯМ

Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинська, В. В. Борецький

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведено результати дослідження морфології поверхні та тонкої структури товстих (25...50 мкм) плівок вуглецю, отриманих із парової фази з використанням електронно-променевої технології випаровування графіту з наступною конденсацією у вакуумі. Досліджено структури вуглецевих плівок у широкому інтервалі температур конденсації 100...1500 °С. Комплексні дослідження методами растрової та просвітлювальної електронних мікроскопій показали, що основний вплив на формування вуглецевого конденсату має температура підкладки (конденсації). З ростом температури конденсації розмірні характеристики кристалітів, що утворюють

вуглецеву плівку, збільшуються від 2...4 до 20...80 мкм. Встановлено, що внутрішня структура кристалітів у всьому досліджуваному температурному інтервалі лишається практично незмінною та складається з агрегатів розміром 0,015...0,030 мкм, які мають нанорозмірну структуру та складаються із кластерів розміром 3...6 нм. Бібліогр. 12, іл. 6.

Ключові слова: електронно-променеве осадження; вуглець; морфологія поверхні; мікроструктура; наноматеріали

**MORPHOLOGY OF SURFACE AND FINE STRUCTURE OF THICK CARBON FILMS,
PRODUCED BY ELECTRON BEAM EVAPORATION OF CARBON**

Yu.A. Kurapov, L.A. Krushinskaya, V.V. Boretsky

E.O. Paton Electric Welding Institute, NASU.

11 Kazimir Malevich Str., 03680, Kiev, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Presented are the results of investigation of the surface morphology and fine structure of thick (25...50 μm) carbon films, produced from a vapor phase by using the electron beam technology of evaporation of graphite and subsequent condensation in vacuum. The structures of carbon films were investigated in a wide range of condensation temperatures 100...1500 °C. The integrated examinations by the methods of scanning and transmission electron microscopy showed that the substrate temperature (condensation) has a main effect on the carbon condensate formation. With the growth of condensation temperature the dimensional characteristics of crystallites, forming the carbon film, are increased from 2...4 up to 20...80 μm. It was found that the internal structure of crystallites within the whole temperature range is remained almost unchanged and consists of aggregates of 0.015...0.030 μm size, which have a nanodimensional structure and consist of clusters of 3...6 nm size. Ref. 12, Figures 6.

Key words: electron beam deposition; carbon; surface morphology; microstructure; nanomaterials

Поступила 18.05.2017

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є. О. ПАТОНА НАНУ
МІЖНАРОДНА АСОЦІАЦІЯ «ЗВАРЮВАННЯ»

**Міжнародна конференція
ЗВАРЮВАННЯ ТА СПОРІДНЕНІ ТЕХНОЛОГІЇ – СЬОГОДЕННЯ І МАЙБУТНЄ**

Присвячується 100-річчю
Національної академії наук України

5 – 6 грудня, 2018 р.
Україна, м. Київ

Голова:
академік НАН України Л. Лобанов

НАУКОВІ НАПРЯМКИ КОНФЕРЕНЦІЇ

- Технології, матеріали і обладнання для зварювання і споріднених процесів
- Міцність зварних конструкцій, теоретичні та експериментальні дослідження напружено-деформуючих станів та їх регулювання
- Вдосконалення зварних конструкцій, автоматизація їх розрахунку і проектування, оцінка і подовження ресурсу
- Нові конструкційні матеріали
- Неруйнівний контроль і технічна діагностика
- Інженерія поверхні
- Зварювання в медицині – технології, обладнання; наноматеріали і нанотехнології
- Проблеми екології зварювального виробництва
- Спеціальна електрометалургія
- Стандартизація, сертифікація продукції зварювального виробництва, підготовка і атестація спеціалістів

Відправлення тез доповідей для участі в роботі конференції – до 01.11.2017 р.

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича (Боженка), 11, м. Київ, 03680
тел.: (38044) 200-60-16; 200-47-57; факс: (38044) 528-04-86
E-mail: office@paton.kiev.ua
www.paton.kiev.ua | www.patonpublishinghouse.com