

XRD PATTERNS OF CATHODE DEPOSITS FORMED DURING ELECTRIC ARC SPUTTERING of Zr – M – GRAPHITE ELECTRODES

Shul'ga Yu.M.⁽¹⁾, Shur D.V.⁽²⁾, Muhachev A.P.⁽³⁾, Sheshin E.P., Baskakov S.A.⁽⁴⁾,
Symanovsky A.P.⁽²⁾, Rogozinskaya A.A.⁽²⁾, Rogozinskiy A.A.⁽²⁾

⁽¹⁾ Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia

⁽²⁾ Institute for Materials Science Problems, N.A.S.U., 3 Krzhyzhanivskogo Str., Kiev-03142, Ukraine

⁽³⁾ State Scientific Industrial Enterprise "Zirconium"

Moscow physico-technical institute,
Institutsky str. 9, Dolgoprudny, 141700, Russia

Introduction

Carbon materials are studied intensively last time due to supposed their high hydrogen sorption. One of the most important parameters, characterizing properties of layer materials, is interlayer distance. The distance between layers of an ideal crystal (002) of graphite is known to be 0,3354 nm [1]. In the case of multi-layer carbon nanotubes (MLNT) the distance between neighboring layers is considerably more. It is assumed to be 0,34 nm [2]. However, there are a number of the factors, which can distort the ideal cylindrical structure of multi-layer nanotubes. Defects of layer (five- and seven cycles), atoms (ions) of other elements between layers presence, interaction of nanotubes with each other that can be appeared to unite of them in bundles and others are these factors. It is natural also to think that addition of metal atoms into interlayer space or into the tubes can have influence on their sorption characteristics.

In the present work we put the aim to study XRD patterns of deposits, formed in electric arc sputtering of Zr-M-graphite electrodes, where M – is metal of 3B group (or 3d metal). Deposit-a-growth of cylindrical shape on the cathode is called simply deposit in the thesis. Deposit is known to consist of MLNTs mainly. Addition into the anode composition such metal, as zirconium, was caused by its ability to form carbide, which due to its high temperature of fusion (3420 C [3,4]) can modify composition of the deposit, formed at high enough temperature (more than 2000 C). Addition of a second metallic component according to the our initial intention had the aim to test possibility of more soft dopping of deposit and multi-layer nanotubes as a consequence too. The principle

parameter, which we were interested in first, is interlayer distance in MLNT, which is easy calculated from XRD patterns [5,6]. It was interested to get information about the structure of metallic components in deposit too.

Results

The large part of deposit is formed at high temperature. However, if the deposit sizes are big enough, temperature along outer surface of it can differ considerably. A part of deposit, existed close to the space between electrodes, has got maximal values of temperature (2000-3000 C), and a part of deposit formed at the beginning of the process – minimal values. The temperature of this part does not exceed 600 C for deposits with length of 5 cm and more. This conclusion could be done course of this part was dark (did not shine) in the process of sputtering. According to these observations inner part of deposit is formed by the material with high temperature of fusion, while more low temperature melting materials can deposit on outer surface which is gradually quenched.

This point of view is confirmed by the fact that we did not find the presence of easy melting copper and manganese in XRD patterns. At that time the rest metals with $t_{\text{fusion}} \geq 1450$ C are presented in deposit as little metallic particles.

It has to note that the presence in the sputtering electrode of metals, which do not produce high temperature melting carbides, leads to particles of zirconium carbide in the deposit to grow of more large sizes. At last, varying of the sputtering anode composition, described in the report, has a weak influence on interlayer distance of multi wall nanotubes, presented in deposit.

Table 1. Synthesis parameters

№ / No.	Catalyst	Relation of catalyst components	% catalyst	Regime		speed of cathode moving, mm/min	Deposit, % mas. of anode mass
				U, B	I, A		
1.	Zr + Ti	1:1	2÷4	35	180	1,45	50,0
2.	Zr + Mn	1:1	2÷4	36	175	1,49	49,2
3.	Zr + Fe	1:1	2÷4	33	185	1,72	14,7
4.	Zr + Co	1:1	2÷4	35	180	1,70	40,1
5.	Zr + Ni	4:1	2÷4	35	170	1,65	63,9
6.	Zr + Cu	1:1	2÷4	34	175	1,73	55,1

Table 2. Interlayer distance, d_{002} ; overage sizes of MLNT, D_{002} ; lattice parameter, a_0 ; particle size of ZrC, D_{111} and fusion temperature of 3d metal. d_{002} values with index **m** were determined by the peak (002) maximum position, and that with index **cg** - by the center of gravity of the peak.

№ / No.	Catalyst	d_{002}^m , HM	d_{002}^{cg} , HM	D_{002} , HM	Lattice parameter, of ZrC, μm	Particle size of ZrC, μm	Fusion temperature of 3d metal, $^{\circ}\text{C}$
7.	Zr + Ti	0.3427	0.3431	15.7	0.4709	27	1668
8.	Zr + Mn	0.3423	0.3424	12.8	0.4702	85	1245
9.	Zr + Fe	0.3436	0.3429	15.1	0.4703	56	1539
10.	Zr + Co	0.3431	0.3427	15.8	0.4703	57	1492
11.	Zr + Ni	0.3427	0.3417	16.8	0.4702	61	1452
12.	Zr + Cu	0.3421	0.3424	16.9	0.4701	51	1083

References

1. Y.Saito, T.Yoshikawa, S.Bandow, M.Tomita, T.Hayashi, Phys.Rev., **B48**, 1907 (1993)
2. A.V. Eletskiy, UFN, 167, 945 (1997)
3. R.Collougues "La Non-Stoichiometie", Paris, 1971
4. T.Ya. Kosolapova Svoystva, poluchenie i primeneniye tugoplavkih karbidov, Moscow, 1986.
5. Shul'ga Yu.M., I.A. Domashnev, B.P.Tarasov, A.M. Kolesnikova, V.E. Muradyan, N.Yu. Shul'ga, ISJAEE, 2002, No 1, p.70-73.
6. A.V. Kurdumov, A.N. Pilyankevich, Fazovie prevrascheniya v uglerode i nitride bora, Kiev, 1979.
7. W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffner, Nature, **347**, 354 (1991)
8. S.Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).
9. S.Bandow, Y.Saito, Jpn.J.Appl.Phys., 32, L1677 (1993).
10. ASTM, X-ray diffraction date cards, 1980.
11. Samsonov G.V. Tugoplavkie soedineniya, Moscow «Metallurgiya», 1976.

The work has been carried out under financial support of the RFBI (the projects No 02-03-32106 and No 03-03-32796).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ДЕПОЗИТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ РАСПЫЛЕНИИ Zr-M–ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

**Шульга Ю.М.^{*а}, Щур Д.В.^б, Мухачев А.П.^в, Шешин Е.П.^г, Баскаков С.А.^а,
Симановский А.П.^б, Рогозинская А.А.^б, Рогозинский А.А.^б**

^а Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия.

^б Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

^в Государственное предприятие «Цирконий», г. Днепродзержинск, Украина

^г Московский физико-технический институт,
Институтский пер. 9, Долгопрудный, 141700, Россия

Введение

Углеродные наноматериалы в последнее время все более активно исследуются в связи с их предполагаемой высокой водородосорбционной емкостью. Одним из наиболее важных параметров, характеризующих свойство слоистых материалов, является межслоевое расстояние. Известно (см., например, [1]), что расстояние между слоями (002) в идеальном кристалле графита составляет 0.3354 нм. В случае углеродных многостенных нанотрубок (МСНТ) расстояние между соседними слоями заметно больше. Принято считать, что оно близко к 0.34 нм [2]. Существует, однако, целый ряд факторов, которые могут исказить идеальную цилиндрическую структуру многослойных нанотрубок. К таким факторам относятся дефекты в пределах слоя (пяти- и семичленные циклы), наличие атомов (ионов) других элементов между слоями, взаимодействие трубок друг с другом, что может проявиться при их объединении в пучки, и т.д. Естественно также думать, что введение металла в пространство между трубками или внутрь трубок может повлиять на их сорбционные характеристики.

В настоящей работе мы поставили цель изучить рентгеновские дифрактограммы депозитов, образующихся при электродуговом распылении Zr-M–графитовых электродов, где М – металл 3d-группы. В настоящей работе депозитом называется нарост «цилиндрической» формы на катоде. Как известно, депозит состоит в основном из МСНТ. Введение в состав анода такого металла, как цирконий, было обусловлено тем, что он может образовывать карбид, который ввиду своей

тугоплавкости (3420 °С согласно [3, 4]), может модифицировать депозит, формирующийся при достаточно высокой температуре (более 2000° С). Введение второго металлического компонента по нашему первоначальному замыслу преследовало цель проверки возможности более мягкого допирования депозита и, следовательно, многослойных нанотрубок. Основным параметром, который нас интересовал прежде всего, - это межслоевое расстояние в МСНТ, которое легко определяется с помощью рентгеновских дифрактограмм [5, 6]. Интересно было также получить сведения о структуре металлических компонентов в депозите.

Результаты

Основная часть депозита формируется при высокой температуре. Однако, если размеры депозита достаточно большие, то температура вдоль внешней цилиндрической поверхности депозита может существенно различаться. Максимальную температуру имеет участок вблизи межэлектродного промежутка (2000-3000° С), а минимальную - участок, сформированный в начале процесса. При длине депозита 5 и более температура этого участка не превышает 600 ° С. Такое заключение можно сделать на основании того факта, что этот участок имеет темный цвет (не светится) в процессе распыления. Согласно этим наблюдениям внутренняя часть депозита формируется из тугоплавкого материала, тогда как на внешней постепенно остывающей поверхности могут оседать более легкоплавкие материалы.

Подтверждением такой точки зрения служит то, что на рентгеновских

* E-mail: shulga@icp.ac.ru

дифрактограммах депозитов мы не обнаружили легкоплавких меди и марганца. В то же время остальные металлы с $T_{пл} > 1450^{\circ}C$ присутствуют в депозите в виде мелких металлических частиц.

Следует отметить, что присутствие в распыляемом электроде металлов, которые не образуют тугоплавких карбидов, приводит к

тому, что частицы карбида циркония в депозите растут до более крупных размеров.

Наконец, описанные в настоящей работе вариации состава распыляемого анода слабо влияют на межслоевое расстояние в многосменных углеродных нанотрубках, присутствующих в депозите.

Таблица 1. Параметры синтеза

№п/п.	Катализатор	Соотношение компонентов катализатора	% катализатора	Режим		Скорость подачи катода, мм/мин	Депозит, % от массы распыл. анода
				U, В	I, А		
13.	Zr + Ti	1:1	2÷4	35	180	1,45	50,0
14.	Zr + Mn	1:1	2÷4	36	175	1,49	49,2
15.	Zr + Fe	1:1	2÷4	33	185	1,72	14,7
16.	Zr + Co	1:1	2÷4	35	180	1,70	40,1
17.	Zr + Ni	4:1	2÷4	35	170	1,65	63,9
18.	Zr + Cu	1:1	2÷4	34	175	1,73	55,1

Таблица 2. Межслоевые расстояния d_{002} , средние размеры МСНТ D_{002} , постоянная решетки для карбида циркония a_0 , размер частиц ZrC D_{111} и температура плавления 3d-металла. Значения d_{002} с индексом **м** определяли по положению максимума пика (002), а с индексом **цт** - по положению центра тяжести.

№ / п/п.	Катализатор	d_{002}^m , нм	$d_{002}^{цт}$, нм	D_{002} , нм	Постоянная решетки для карбида циркония, нм	Размер частиц ZrC, нм	Температура плавления 3d-металла, °C
19.	Zr + Ti	0.3427	0.3431	15.7	0.4709	27	1668
20.	Zr + Mn	0.3423	0.3424	12.8	0.4702	85	1245
21.	Zr + Fe	0.3436	0.3429	15.1	0.4703	56	1539
22.	Zr + Co	0.3431	0.3427	15.8	0.4703	57	1492
23.	Zr + Ni	0.3427	0.3417	16.8	0.4702	61	1452
24.	Zr + Cu	0.3421	0.3424	16.9	0.4701	51	1083

Литература

1. Y.Saito, T.Yoshikawa, S.Bandow, M.Tomita, T.Hayashi, Phys.Rev., **B48**, 1907 (1993).
2. А.В.Елецкий, УФН, 167, 945 (1997).
3. R.Collougues "La Non-Stoichiometie", Paris, 1971.
4. Т.Я. Косолапова Свойства, получение и применение тугоплавких карбидов, Москва, 1986.
5. Ю.М.Шульга, И.А. Домашнев, Б.П.Тарасов, А.М.Колесникова, В.Е.Мурадян, Н.Ю.Шульга, ISJAEE, 2002, No 1, p.70-73.
6. А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, Киев, 1979.

7. W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffner, Nature, **347**, 354 (1991).
8. S.Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).
9. S.Bandow, Y.Saito, Jpn.J.Appl.Phys., 32, L1677 (1993).
10. ASTM, X-ray diffraction data cards, 1980.
11. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения, Москва «Металлургия», 1976.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 02-03-33226 и 03-03-32796).