

## МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК «МЕДЬ- ГРАФЕН»

**В.Г. Конаков<sup>1,2\*</sup>, О.Ю. Курапова<sup>1,2</sup>, Н.Н. Новик<sup>1,2</sup>, А.С. Гращенко<sup>3</sup>, А.В. Осипов<sup>3</sup>,  
И.Ю. Арчаков<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательская лаборатория «Механика новых наноматериалов», Санкт-Петербургский политехнический университет имени Петра Великого, Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

<sup>2</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр. 26, Старый Петергоф, 198504, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. ВО 61, Санкт-Петербург, 199178, Россия

<sup>4</sup>Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Аннотация.** Настоящая работа посвящена методикам электрохимического осаждения покрытий на основе системы «меди – графен». Описаны условия синтеза покрытий и приведены результаты исследования их механических свойств методом наноиндентирования. Показано, что структура и механические свойства осажденных пленок существенно зависят от методики электрохимического осаждения. Наибольшая твердость отмечена для покрытий, полученных при электрохимическом осаждении в импульсном режиме.

### 1. Введение

Возможность улучшения механических свойств ряда материалов за счет введения в них графена, в частности, систем «металл – графен», «полимер – графен» и «керамические композиты – графен», была рассмотрена авторами настоящей статьи в работе [1] на примере композита «алюминий-графен». В частности, на основании анализа работ [2-10], посвященных системам «металл – графен», была показана возможность существенного улучшения ряда характеристик графенсодержащих композитов по сравнению с индивидуальными металлами и композитами на их основе. В случае системы «меди – графен», такое улучшение механических свойств может быть достигнуто и за счет использования, например, оксид- и карбидсодержащих композиций и сплавов [11-15], в том числе, вводимых в металл в виде наночастиц. Однако, использование такого подхода, приводящего в ряде случаев к заметному повышению механических свойств получаемых материалов, зачастую существенно ухудшает их электропроводность.

Использование углерода в качестве добавки, улучшающей механические свойства композита на основе меди и, в то же время, сохраняющей высокий уровень электропроводности материала, является одним из возможных путей решения данной проблемы. Авторы ряда работ, см., например, [16-21], приводят методики синтеза и

результаты исследования композитов на основе меди, содержащих углеродные волокна и нанотрубки. Отмечается, что использование таких углеродных добавок позволяет существенно улучшить твердость материала. Так, для композиций, содержащих 1 и 2 вес.% углеродных нанотрубок авторы работы [21] приводят следующие результаты: твердость по Виккерсу увеличилась с 54,5 HV для чистой меди до 75 HV для композиции, содержащей 1 вес.% углеродных нанотрубок и 95 HV для композиции с 2 вес.%, для предела текучести также отмечено увеличение от 40 МПа для индивидуальной меди до 75 и 83 МПа для композиций, содержащих 1 и 2 вес.%, соответственно, значения модуля упругости возросли с 15 до 27 и 30 МПа, соответственно. Отмечается также, что дальнейшее увеличение содержания углеродных нанотрубок не только не улучшает механические свойства композитов, но способно привести к разрушению образцов под нагрузкой. К сожалению, композиты на основе меди с добавкой углеродных нанотрубок имеют ряд существенных недостатков. Так, нерешенными остаются вопросы агломерации нанотрубок, негативного влияния их геометрии на структуру и пористость нанокомпозита; существенным для промышленного использования также остается вопрос достаточно высокой стоимости производства таких композитов.

Методики синтеза и свойства композитов системы «медь – графен» (Cu-Gr) рассмотрены в работах [2, 7, 22-27]. В частности, отмечаются существенные улучшения твердости по Виккерсу (до 40%), модуля упругости (до 30%), предела текучести (до 80%). Авторы работы [2] констатируют, что полученные ими величины твердости и модуля упругости Cu-Gr фольги практически вдвое выше таковых для индивидуальной меди. Важно отметить, что электропроводность и теплопроводность графенсодержащей меди по данным K. Jagannadham [23, 24],  $2 \cdot 10^{-6}$   $\Omega\text{см}$  и 460  $\text{W/mK}$ , были сравнимы с характерными для индивидуальной меди. Таким образом, перспективность Cu-Gr композитов была подтверждена.

Задачей настоящей работы являлась адаптация методики, разработанной для синтеза нанодвойникованной меди методом электрохимического осаждения [28] для синтеза композита «медь-графен» с учетом опыта, полученного при создании композитов системы «калийминий – графен» [1].

## 2. Методика синтеза

В качестве источника графита в композите «медь – графен» использовался коммерческий терморасширенный графит (ТРГ). Как известно, одним из эффективных методов получения графена из графита является метод микромеханического расщепления графита [29], который и был использован в настоящей работе.

Как и в работе [28], авторами была использована методика электрохимического осаждения. На начальном этапе работы была отработана методика подготовки раствора для электрохимического осаждения. В качестве исходной композиции была выбрана смесь кристаллогидрата сульфата меди и терморасширенного графита, с содержанием ТРГ в 3 вес.%. Данная смесь была подвергнута микромеханическому расщеплению путем помола с механической активацией в планетарной мельнице Pulverstelle 6 FRITSCH, для помола использовали агатовые стаканы с набором агатовых шаров. Были опробованы два режима микромеханического расщепления ТРГ: в обоих режимах помол проводился с частотой 400 оборотов в минуту, продолжительность помола в первом режиме составляла  $\frac{1}{2}$  часа, во втором - 4 часа.

Смеси исходных реагентов, как изначальные, так и подвергнутые микромеханическому расщеплению, исследовались с применением рентгеноструктурного анализа (Shimadzu XRD-6000). Сравнение рентгенограмм исходной смеси с порошками, прошедшими стадию помола с механоактивацией,

показали относительное уширение ряда пиков при снижении их интенсивности, что является косвенным подтверждением перехода терморасширенного графита в состояние графена [1,29]. Наиболее отчетливым этот эффект был для порошка, обработанного в течение четырех часов, анализ рентгенограмм показал, что в данном случае большая часть введенного в смесь ТРГ перешла в состояние графена. В связи с этим режим микромеханического расщепления в течение 4-х часов был выбран в качестве базового для дальнейшего синтеза.

Как и в работе [28], для электрохимического осаждения готовили одномолярный водный раствор сульфата меди, для чего кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки х.ч. растворяли в дистиллированной воде при  $25^\circ\text{C}$ . К приготовленному раствору добавляли этиловый спирт в количестве 37,5 мл/л, после чего раствор подкисляли серной кислотой до  $\text{pH}=1$ . Отметим, что данный раствор был успешно использован в предыдущей работе для электрохимического осаждения нанодвойникованной меди.

Источником графена в растворе была суспензия, приготовленная из смеси порошков кристаллогидрата сульфата меди и ТРГ, подвергнутых помолу с механоактивацией по процедуре, описанной выше. К итоговому порошку добавлялась дистиллированная вода, порошок доводился до состояния суспензии, для синтеза образцов покрытий состава «меди – графен» были использованы растворы, содержащие 0,1, 0,2 и 0,4 г графена на литр раствора.

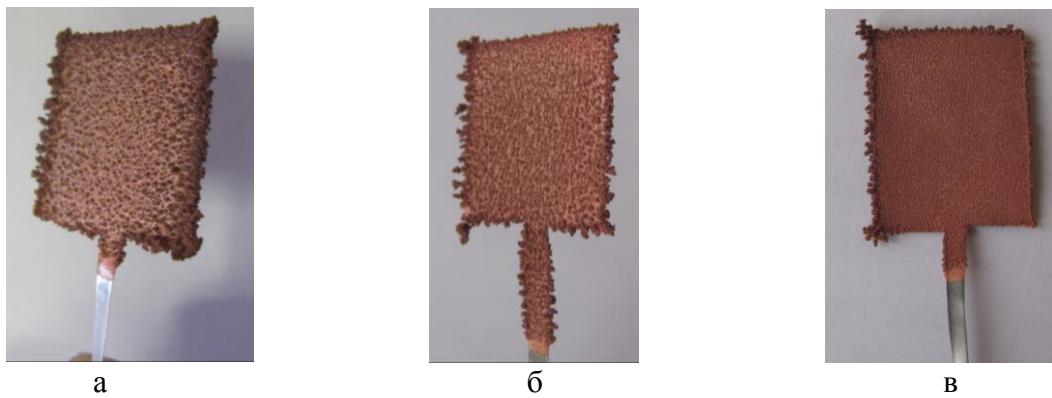
Электрохимическая ячейка, использованная в процессе осаждения, подробно описана в работе [28]. Электроды в виде параллельных пластин, изготовленных из меди и нержавеющей стали для анода и катода, соответственно, были расположены на расстоянии 30 мм друг от друга, площадь анода в 16 раз превышала площадь катода. Осаждение образцов проводилось как при постоянном токе, так и в импульсном режиме,  $\text{pH}$  раствора поддерживали равным 1 в течение всего процесса. Как и ранее, по окончании осаждения полученные образцы промывали дистиллированной водой и осушали спиртом.

### 3. Обсуждение результатов

В процессе работы были получены следующие серии образцов:

- Образец № 1. Использовался раствор с содержанием графена 0,2 г/литр, осаждение проведено при постоянном токе 0,5 А в течение 1 часа. Фотография поверхности образца приведена на рисунке 1а, как следует из рисунка, для данного режима осаждения имеет место «островной» рост композита. Вероятно, этот факт обусловлен тем, что частицы графена, осажденные на поверхности катода, выступают в роли центров роста на поверхности катода.
- Образец № 2. Данный образец был также изготовлен с использованием раствора с содержанием графена 0,2 г/литр, осаждение проводилось в течение 2-х часов при постоянном токе 0,25 А. Фотография поверхности образца приведена на рисунке 1б. Как следует из сравнения рисунков 1а и 1б, плотность растущих поликристаллов на поверхности образца увеличилась, но сплошность покрытия по-прежнему неудовлетворительна.
- Образец № 3. Для осаждения данного образца использовали раствор с содержанием графена 0,2 г/литр, осаждение проводили при постоянном токе 0,25 А в течение 2-х часов, перед проведением осаждения раствор был дополнительно подвергнут ультразвуковой обработке (ультразвуковая баня УВЗ, обработка при частоте 35 kHz, в течение 15 минут) с целью получения максимально однородной смеси с минимальным размером агломератов. Фотография поверхности образца приведена на рисунке 1в. Видно, что качество поверхности улучшилось по сравнению с предыдущими образцами.

К сожалению, электрохимическое осаждение, проводимое при постоянном токе, успешно зарекомендовавшее себя при осаждении покрытий нанодвойникованной меди [28], не позволило в сходных условиях (близкий по составу раствор и аналогичная электрохимическая ячейка) получить достаточно однородное покрытие композитом «медь-графен». Как видно из рисунка 1, характерными недостатками покрытий для электрохимического осаждения при постоянном токе оставались неоднородность поверхности покрытия, обусловленная «островным» ростом и малая сплошность покрытий.



**Рис. 1.** Фотографии покрытий «медь-графен», полученных методом электрохимического осаждения при постоянном токе, рисунки (а) – образец № 1, (б) – образец № 2, (в) – образец № 3.

В связи с недостаточностью качества покрытий, электрохимическим осаждением при постоянном токе был изготовлен ряд дополнительных образцов покрытий. Так, образец № 4 был изготовлен по методике, аналогичной случаю образца № 3, однако стальной электрод предварительно покрывался слоем графита. Образец № 5 был осажден из раствора с увеличенной концентрацией графена - 0,4 г/литр, здесь также использовалась методика, аналогичная той, в случае осаждения образца № 3. К сожалению, ни предварительная подготовка поверхности осаждения (графитизация), ни использование раствора с повышенной концентрацией графена, не привели к существенному улучшению качества поверхности.

В связи с вышеотмеченной недостаточностью качества покрытий, нами были предприняты эксперименты по электрохимическому осаждению композита «медь-графен» в импульсном режиме. Согласно [2], импульсный режим осаждения позволяет получить более равномерное распределение графена в композите «медь-графен», авторы связывают это обстоятельство с особенностями кинетики процесса. С использованием импульсного режима осаждения был изготовлен образец № 6. Для осаждения данного образца использовали тот же раствор и ту же геометрию ячейки, что и в случае образца № 3, однако осаждение проводилось в импульсном режиме при токе в 44 мА, амплитуда импульсов составляла 20 мВ, продолжительность импульса - 0,02 сек, промежуток между импульсами - 2 сек. Фотография поверхности образца № 6 приведена на рисунке 2.

Однородность покрытия в случае образца 6 сопоставима с однородностью покрытия образца 3, отдельно следует отметить возникновение «направленности» зерен в покрытии. Невозможность создания однородного покрытия в импульсном режиме в условиях, примененных в данной работе можно связать с недостаточной стабильностью суспензии раствора сульфата меди с графеном. Применение импульсного режима осаждения требует увеличения времени осаждения для получения

покрытий с толщиной и сплошностью, сопоставимой с покрытиями, полученными при осаждении на постоянном токе. Однако обработка ультразвуком обеспечивает однородность суспензии лишь в течение ограниченного промежутка времени, после чего возможно начало процесса осаждения части графит-графеновой смеси на дно экспериментальной установки. Для стабилизации раствора выглядит целесообразным использование неионных ПАВ.



**Рис. 2.** Фотографии покрытия «медь-графен», полученных методом электрохимического осаждения при импульсном режиме осаждения (образец № 6).

Рентгенограммы образцов покрытий системы «Cu-Gr», как для покрытий, осажденных в режиме постоянного тока, так и для образцов, синтезированных при переменном токе, были практически идентичны результатам, приведенным в работе [2].

#### 4. Исследование механических свойств методом наноиндентирования

Изучение механических свойств осажденных образцов проводилось по методике, аналогичной описанной в работе [28]. Как и ранее, использовалась установка NanoTest (Micro Materials Co). Наноиндентирование и расчет механических характеристик проводили при максимальных нагрузках  $F_{max}$  равных 5, 10, 15 и 20 мН. Наноиндентирование проводили в стандартном и циклическом режимах, для эксперимента использовался алмазный индентор Берковича. Скорость нагрузки и разгрузки индентора была постоянной и равнялась 1 мН/сек. Время между двумя экспериментальными точками на графиках приблизительно составляет 0.05 сек. Твердость  $H$  и приведенный модуль упругости  $E'$  находили методом Оливера – Фарра [30]. Для корректного определения твердости и приведенного модуля упругости материала используется упругая жесткость контакта  $C$ .

$$C = (dF/dh)_{h=h_{max}} . \quad (1)$$

По методу Оливера – Фарра [30] твердость и приведенный модуль упругости материала определяются из следующих формул:

$$H = \frac{F_{max}}{24,5(h_{max} - 0,75F_{max}/C)^2} , \quad (2)$$

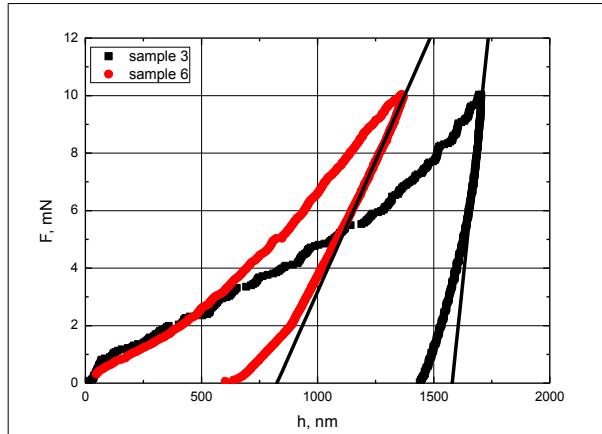
$$E' = \sqrt{\frac{\pi}{24,5(h_{max} - 0,75F_{max}/C)^2}} * \frac{C}{2} , \quad (3)$$

$$h_c = h_{max} - 0,75F_{max}/C , \quad (4)$$

где  $h_c$  и  $h_{max}$  - глубина контакта и максимальная глубина индентирования

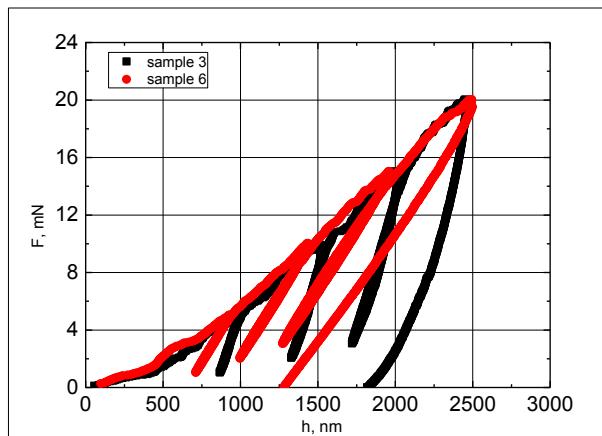
соответственно.

Типичная зависимость силы, приложенной к индентору, от глубины его проникновения в образец  $h$  для образцов №3 и №6 при максимальной нагрузке 10 мН представлена на рисунке 3. Видно, что упругая жесткость контакта образца №6 значительно меньше, чем у образца №3. По данным анализа кривых индентирования можно сделать вывод, что упругая жесткость контакта образца №6 примерно в 3 раза меньше, чем у образца №3.



**Рис. 3.** Кривые нагрузки – разгрузки для исследуемых образцов системы «медь-графен». Линиями показаны касательные к кривой разгрузки при максимальной силе (жесткость контакта равна котангенсу угла наклона). Прямые соответствуют  $C=0,0625$  мН/нм для образца №3 и  $C=0,0182$  мН/нм для образца №6.

На рис. 4 изображены кривые индентирования, полученные в циклическом режиме. Как следует из рисунка, углы наклона кривых разгрузки для образцов №3 и №6 различны на всей глубине индентирования. Это обстоятельство позволяет сделать предварительный вывод о механических свойствах материалов. Так, образец №3 более склонен к пластической деформации в отличие от образца №6. Работа упругих сил при разгрузке (характеризуемая площадью под кривой разгрузки) образца №6 примерно в 2 раза больше, чем у образца №3; этот факт также подтверждает приведенное выше предположение.



**Рис. 4.** Кривые нагрузки – разгрузки для исследуемых медных пленок в режиме циклического индентирования.

Склонность к пластической деформации образца № 3 можно объяснить рыхлой структурой образца, являющейся следствием достаточно быстрого «островного роста». При этом поры покрытия являются как бы источником дислокаций, которые могут достаточно быстро перемещаться от поверхности пор к области с максимальным напряжением (область около индентора). Накопление дислокаций вблизи индентора способствует снятию напряжения с поверхности исследуемого материала, как бы выпрямляя поверхность, и тем самым увеличивая глубину контакта.

Для определения твердости материала была построена зависимость твердости от глубины контакта индентора с образцом, рисунок 5. Как видно из данного рисунка, твердость изученных образцов уменьшается с увеличением силы нагружения и, соответственно, глубины контакта. Это поведение может быть объяснено тем, что при увеличении силы меняется не только характерный размер локально деформированной области, но и соотношение между упругой и пластической деформацией. На начальном этапе индентирования вся деформация может считаться упругой, в то время как при повышении напряжения начинают играть роль источники дефектов, которые вызывает зарождение дислокационных петель и других наномасштабных объектов, оказывающих значительное влияние на твердость материала.

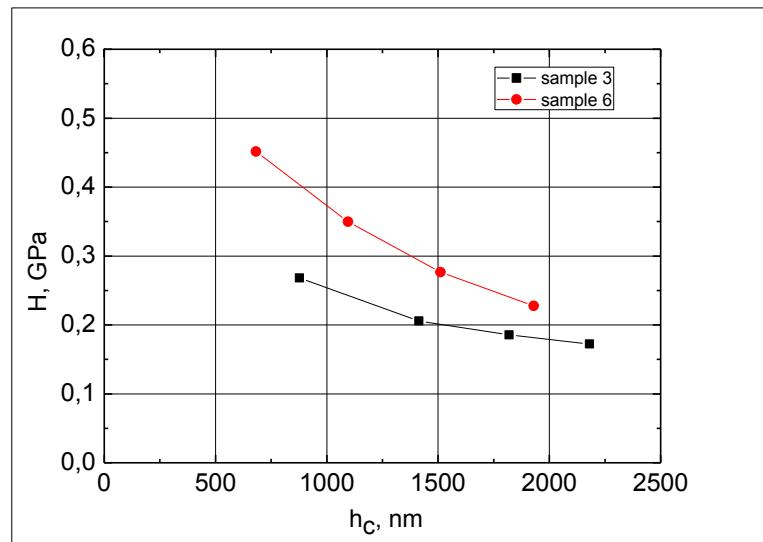
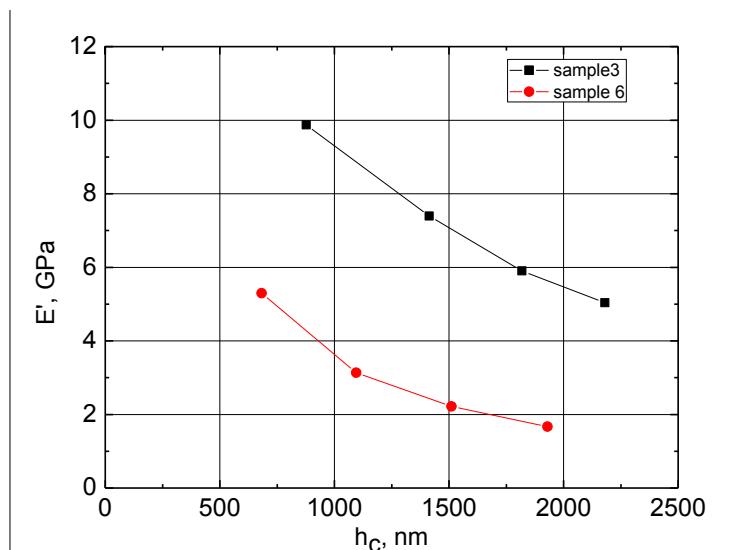


Рис. 5. Зависимость твердости образцов № 3 и № 6 от глубины контакта.

Как отмечалось выше, твердость исследованных образцов уменьшается с увеличением глубины контакта. Как следует из рисунка 5, твердость образца № 3 уменьшается от 270 до 170 МПа, образца № 6 - от 450 до 230 МПа. Средние значения твердости образца на всем интервале индентирования рассчитаны как 208 и 326 МПа для образцов № 3 и № 6, соответственно. Таким образом, твердость образца № 6 в среднем на 57 % больше, чем твердость образца № 3.

На рис. 6 представлена зависимость приведенного модуля упругости от глубины контакта для исследуемых образцов. Как видно из рисунка, значение приведенного модуля упругости уменьшается при увеличении глубины контакта. Это уменьшение может быть объяснено тем, что объем упруго деформированной зоны уменьшается в отношении к общему объему деформированной зоны. Как было показано ранее, образец № 3 более склонен к пластической деформации, чем образец № 6 (см. рисунок 4). В связи с этим, объем упруго деформированной зоны для образца № 3 много меньше, чем для образца № 6, это обстоятельство и обуславливает тот факт, что приведенный модуль упругости образца № 3 значительно больше, чем у образца № 6.

На рис. 6 видно, что приведенный модуль упругости уменьшается с увеличением глубины контакта от 10 до 5 ГПа у образца № 3 и от 5,3 до 1,7 ГПа у образца № 6. Средние значения приведенного модуля упругости на всем интервале индентирования равны 7 ГПа и 3 ГПа для образцов № 3 и № 6, соответственно. Таким образом, приведенный модуль упругости образца № 6 в среднем на 56 % меньше, чем приведенный модуль упругости образца № 3.



**Рис. 6.** Зависимость приведенного модуля упругости образцов № 3 и № 6 от глубины контакта.

#### 4. Выводы

В результате проведенных исследований отработаны методики синтеза покрытий композита «медь-графен» методом электрохимического осаждения при постоянном токе и в импульсном режиме. Показано, что осаждение при постоянном токе характеризуется «островным ростом», высокая скорость роста здесь сопряжена с достаточно большой неоднородностью поверхности, пористостью структуры и недостаточной сплошностью покрытия. Неоднородность поверхности в случае применения импульсного режима осаждения несколько снижается, однако качество поверхности здесь сопоставимо с результатами осаждения на постоянном токе. Как показали исследования механических свойств осажденных пленок методом наноиндентирования, структура вышеуказанная структура пленки оказывает существенное влияние на механические свойства пленок. Так, твердость образцов, осажденных в импульсном режиме выше, чем у образцов, осажденных при постоянном токе. В то же время, приведенный модуль упругости для образцов, осажденных при постоянном токе выше, чем у образцов, осажденных в импульсном режиме.

Данная работа выполнена при поддержке (для О.Ю.К. и Н.Н.Н.) Санкт-Петербургского государственного университета (грант 6.37.671.2013) и (для В.Г.К. и И.Ю.А.) Министерства образования и науки РФ (Задание № 9.1964.2014/К).

#### Литература

- [1] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, N.V. Borisova, E.N. Solovyeva, S.N. Golubev, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 41.
- [2] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapati, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific*

- Reports **4** (2014) 4049.
- [3] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [4] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q. Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [5] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semencha, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [6] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [7] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.
- [8] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [9] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [10] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 495302.
- [11] A. Upadhyaya, G.S. Upadhyaya // *Materials & Design* **16** (1995) 41.
- [12] A. Chrysanthou, G. Erbaccio // *Journal of Materials Science* **30** (1995) 6339.
- [13] S. Islak, D. Kir, S. Buytoz // *Science of Sintering* **46** (2014) 15.
- [14] B.M. Girish, Basawaraj, B.M. Satish, P.K. Jain // *Journal of Materials: Design and Applications* **226** (2012) 316.
- [15] Milan T. Jovanović, Višeslava Rajković, Ivana Cvijović-Alagić // *Metallurgical & Materials Engineering* **20** (2014) 207.
- [16] Y.H. Hu, O.A. Shenderova, Z. Hu, C.W. Padgett, D.W. Brenner // *Reports on Progress in Physics* (2006) 1847.
- [17] W.M. Daoush, B.K. Lim // *Materials Science and Engineering A* **513-514** (2009) 247.
- [18] M.E. Mendoza, I.G. Solorzano // *Materials Science and Engineering A* **544** (2012) 21.
- [19] Sh.M. Uddin, T. Mahmud // *Composites Science and Technology* **70** (2010) 2253.
- [20] G. Chai, Y. Sun, J.J. Sun, Q. Chen // *Journal of Micromechanics and Microengineering* **18** (2008) 035013.
- [21] M. Abolghasem, A. Rashidi, S.M. Abbasi, M. Mihanpanah // *Emergencias* **6** (2013) 22.
- [22] T.S. Koltsova, L. I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [23] K. Jagannadham // *Metallurgical and Materials Transactions B* **43** (2012) 316.
- [24] K. Jagannadham // *Journal of Vacuum Science & Technology B* **30** (2012) 03D109.
- [25] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jun, S. Jeon, S.M. Han // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [26] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 371.
- [27] Ch. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura, K. Hata // *Nature Communications* **4** (2013) 2202.
- [28] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [29] L. Kvetkova, A. Duszova, P. Hvizdoš, P. Kun, C. Balázs // *Scripta Materialia* **66** (2012) 793.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research* **7** (1992) 1564.

## APPROACH FOR ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COPPER-GRAPHITE FILMS AND THEIR MECHANICAL PROPERTIES

V.G. Konakov<sup>1,2\*</sup>, O.Yu. Kurapova<sup>1,2</sup>, N.N. Novik<sup>1,2</sup>, A.S. Graschenko<sup>3</sup>, A.V. Osipov<sup>3</sup>,

I.Yu. Archakov<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials,

Peter the Great St. Petersburg Polytechnical University, Polytechnicheskaya 29, St.Petersburg 195251, Russia

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Universitetskii pr. 26, Petrodvorets,

St. Petersburg, 198504, Russia

<sup>3</sup>Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

Bolshoy pr. 61, V.O., St. Petersburg 199178, Russia

<sup>4</sup>Department of Mechanics and Mathematics, St. Petersburg State University,

Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198504, Russia

\*e-mail: glasscer@yandex.ru

**Abstract.** The present paper describes the approaches for electrochemical deposition of copper-graphene coatings. Synthesis of initial reagents and deposition conditions both for constant current and pulse regimes are presented. Mechanical properties of the deposited films were investigated by nanoindentation. It is shown that the deposition approach significantly affects the mechanical properties of the copper-graphene films; the maximal hardness was shown for films deposited in pulse regime.

### Acknowledgements

*This work was supported by the (for I.Yu.A. and V.G.K.) the Russian Ministry of Education and Science (Zadanie № 9.1964.2014/K), and (for O.Yu.K. and N.N.N.) Saint-Petersburg State University (grant 6.37.671.2013).*

### References

- [1] V.G. Konakov, I.A. Ovid'ko, N.V. Borisova, E.N. Solovyeva, S.N. Golubev, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 41.
- [2] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapoti, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [3] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [4] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q. Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [5] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semencha, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [6] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [7] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials*

- 25 (2013) 6724.
- [8] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [9] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [10] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman // *Journal of Physics D: Applied Physics* **47** (2014) 495302.
- [11] A. Upadhyaya, G.S. Upadhyaya // *Materials & Design* **16** (1995) 41.
- [12] A. Chrysanthou, G. Erbaccio // *Journal of Materials Science* **30** (1995) 6339.
- [13] S. Islak, D. Kır, S. Buytoz // *Science of Sintering* **46** (2014) 15.
- [14] B.M. Girish, Basawaraj, B.M. Satish, P.K. Jain // *Journal of Materials: Design and Applications* **226** (2212) 316.
- [15] Milan T. Jovanović, Višeslava Rajković, Ivana Cvijović-Alagić // *Metallurgical & Materials Engineering* **20** (2014) 207.
- [16] Y.H. Hu, O.A. Shenderova, Z. Hu, C.W. Padgett, D.W. Brenner // *Reports on Progress in Physics* (2006) 1847.
- [17] W.M. Daoush, B.K. Lim // *Materials Science and Engineering A* **513-514** (2009) 247.
- [18] M.E. Mendoza, I.G. Solorzano// *Materials Science and Engineering A* **544** (2012) 21.
- [19] Sh.M. Uddin, T. Mahmud // *Composites Science and Technology* **70** (2010) 2253.
- [20] G. Chai, Y. Sun, J.J. Sun, Q. Chen // *Journal of Micromechanics and Microengineering* **18** (2008) 035013.
- [21] M. Abolghasem, A. Rashidi, S.M. Abbasi, M. Mihanpanah // *Emergencias* **6** (2013) 22.
- [22] T.S. Koltsova, L. I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [23] K. Jagannadham // *Metallurgical and Materials Transactions B* **43** (2012) 316.
- [24] K. Jagannadham // *Journal of Vacuum Science & Technology B* **30** (2012) 03D109.
- [25] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jun, S. Jeon, S.M. Han // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [26] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 371.
- [27] Ch. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura, K. Hata // *Nature Communications* **4** (2013) 2202.
- [28] V.G. Konakov, O.Yu. Kurapova, N.N. Novik, S.N. Golubev, A.V. Osipov, A.S. Graschenko, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, I.Yu. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **39** (2014) 1.
- [29] L. Kvetkova, A. Duszova, P. Hvizdoš, P. Kun, C. Balázs // *Scripta Materialia* **66** (2012) 793.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research* **7** (1992) 1564.