

07;12

Образование углеродной паутины при синтезе одностенных нанотрубок в струе продуктов лазерной абляции, расширяющейся в электрическом поле

© Г.И. Козлов

Институт проблем механики РАН, Москва

E-mail: kozlov@ipmnet.ru

В окончательной редакции 6 мая 2003 г.

Впервые сообщается об использовании внешнего электрического поля как управляющего фактора, влияющего на синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющейся струе продуктов лазерной абляции углерода с катализатором. Включение электрического поля привело к радикальному изменению макрокартини процесса и заполнению практически всего реакционного пространства углеродной паутиной. Волокна паутины, как показали результаты анализа осадков с помощью метода комбинационного рассеяния света, содержат одностенные углеродные нанотрубки с диаметрами от 1.23 до 1.41 nm.

Для синтеза одностенных углеродных нанотрубок [1] в настоящее время используются различные методы, среди которых наиболее перспективными считаются электрический дуговой разряд, лазерная абляция и каталитический пиролиз углеводородов. Информация о результатах исследований, полученных этими методами, в значительной мере собрана в обзорах [2,3]. Несмотря на достигнутые успехи, разработка эффективных методов самоорганизующегося синтеза одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и других функциональных молекулярных наноструктур с заданными характеристиками и понимание механизмов этих процессов остается наиболее актуальной и сложной проблемой. В этой связи особый интерес представляет развитие методов лазерной абляции [4,5], которые, в принципе, позволяют изучить механизм и кинетику всей последовательности процессов, начиная от испарения углерода и катализатора и кончая следующим за ним самоорганизующимся процессом зарождения и роста молекулярных ассоциатов, компактных кластеров и углеродных наноструктур. Естественно, наи-

большой интерес вызывает установление механизмов, управляющих зарождением и самоорганизующимся ростом одностенных углеродных нанотрубок, и факторов, влияющих на эти механизмы. Можно предположить, что одним из таких факторов может быть электрическое поле. Поэтому любопытно было посмотреть, как изменятся закономерности синтеза и характеристики углеродных наноструктур, если процесс синтеза осуществлять с наложением на реакционную зону постоянного электрического поля.

В настоящей работе впервые сообщается о сильном влиянии электрического поля на синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющейся струе продуктов лазерной абляции углерода с никель-иттриевым катализатором. Эксперименты проводились на модифицированной лазерной установке, которая была детально описана в работах [5,6] и ранее нами использовалась для исследования волн пиролиза и закономерностей синтеза углеродных нанотрубок лазерной абляцией графита с катализатором.

Излучение непрерывного газоразрядного CO_2 -лазера мощностью 2 kW с расходимостью $8 \cdot 10^{-4}$ rad фокусировалось линзой из селенида цинка с фокусным расстоянием 20 см, проходило через соляное окно внутрь кварцевой реакционной трубки с внутренним диаметром 7.1 см и длиной 51 см и концентрировалось на торцевой поверхности цилиндрической графитовой мишени. Мишень диаметром 5 мм и длиной 9 мм имела канал диаметром 3.8 мм и длиной 7 мм, который заполнялся смесью углерода и никель-иттриевого катализатора в соотношении $\text{C}:\text{Ni}:\text{Y} = 95:4:1$ (в атомных %). Пятно фокусировки лазерного пучка на поверхности мишени составляло 2 мм. Через реактор осуществлялась прокачка гелия — релаксанта колебательной энергии образующихся наноструктур с расходом 0.5 l/min при давлении 760 Torr.

Под воздействием лазерного излучения происходила интенсивная газификация мишени с формированием струи продуктов абляции, направленной навстречу лазерному пучку и потоку гелия. С помощью специальной диафрагмы, установленной на расстоянии 6 см от мишени, струя продуктов абляции разворачивалась и направлялась вдоль стенок к выходу из реактора. При этом образовавшиеся в ходе конденсации в холодных периферийных областях струи наночастицы осаждались на специально установленных подложках, диафрагме и стенках реактора. Исследование осадков осуществлялось с помощью методов комбинаци-

онного рассеяния света (КР-спектроскопии) и растровой электронной микроскопии.

С целью изучения возможного управляющего воздействия внешнего электрического поля на синтез и создания более благоприятных условий для процесса самоорганизации одностенных углеродных нанотрубок в этой серии экспериментов использовалось постоянное электрическое поле, которое создавалось между различными элементами конструкции в объеме реактора, расположенного от мишени до диафрагмы. При этом мишень и диафрагма были заземлены, а на ближайшую к мишени подложку, расположенную от нее на расстоянии 2 см, подавался отрицательный потенциал. Напряжение между подложкой и мишенью составляло 400 V.

Использование электрического поля привело к радикальному изменению самой макрокартины процесса и вместо типичных углеродных осадков, образовавшихся в ходе эксперимента на различных деталях и стенках реактора, все пространство между мишенью и диафрагмой оказалось заполненным тончайшей сетчатой углеродной структурой — паутиной. Паутина образуется между различными деталями и элементами устройства, а также между кварцевой стенкой реактора и различными элементами крепления подложки. Впечатление такое, что наиболее крупные волокна паутины располагались по направлению силовых линий электрического поля. Так как в этом случае образования углеродного осадка практически не наблюдалось, можно утверждать, что включение электрического поля позволило преобразовать примерно 80–85% испаренного углерода мишени с катализатором в паутинообразные структуры. Столь радикальное изменение в макроскопической картине процесса может быть проявлением тех изменений, которые, возможно, происходят и в механизме синтеза самих углеродных нано- и микроструктур при наложении внешнего электрического поля.

КР-спектры осадков на подложке и мембране, полученные в этом эксперименте и состоящие в основном из паутинообразного материала, представлены на рис. 1 и свидетельствуют о синтезе одностенных углеродных нанотрубок, так как имеют типичную для ОУНТ структуру с характерным расщеплением аксиальной моды (сдвиг линии $\Delta\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$). Радиальная мода расположена в низкочастотной части спектра ($\Delta\nu = 150\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$) и содержит, как известно, информацию о спектре диаметров синтезированных ОУНТ, находящихся в осадке.

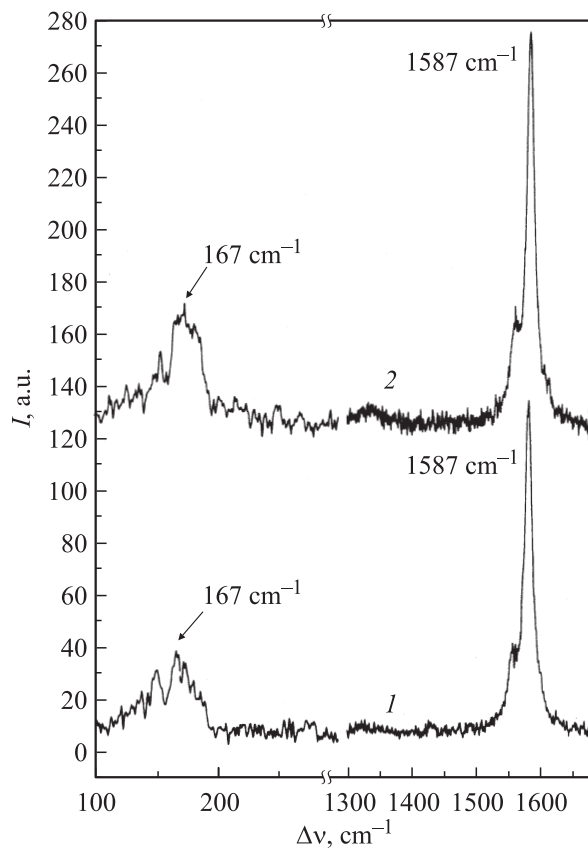


Рис. 1. Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния света I (a. u.) от $\Delta\nu$ — сдвига линии КР углеродных осадков: 1 — на подложке, расположенной в 2 см от мишени; 2 — на мембране, находящейся в 6 см от мишени.

Оценки, аналогичные тому, как это было сделано в работе [5], показали, что синтезированная в условиях нашего эксперимента углеродная паутина содержит одностенные нанотрубки с диаметрами от 1.23 до 1.41 nm со средним значением 1.32 nm. Следует также подчеркнуть, что отсутствие пика на частоте 1350 cm^{-1} указывает на отсутствие аморфного углерода в паутине.

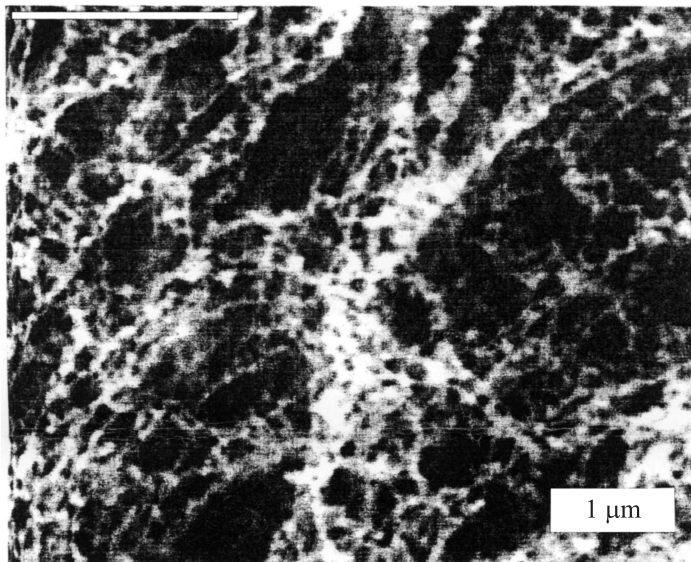


Рис. 2. Микрофотография углеродной паутины, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

Детали и особенности микроструктуры полученного паутинообразного материала можно установить с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 2 представлена микрофотография углеродной паутинообразной структуры. Видно, что она состоит из перепутанных углеродных волокон, достаточно равномерно распределенных по всему объему образца. Есть волокна очень тонкие с диаметрами 20–30 нм. Можно видеть, что в местах пересечения волокон расположены частицы, но установить, какие это частицы или какую-либо связь между волокнами и частицами, затруднительно. Что касается внутренней структуры волокна, то судя по КР-спектрам, волокна содержат одностенные нанотрубки. Дальнейшие исследования должны показать: состоят ли эти волокна целиком из ОУНТ или они содержат также и другие углеродные кластеры и структуры?

Установленное в настоящей работе сильное влияние приложенного электрического поля как организующего фактора на процесс

синтеза одностенных углеродных нанотрубок, может быть связано со следующими причинами. Во-первых, приложенное электрическое поле индуцирует у образующихся молекул дипольный момент. Благодаря этому близлежащие молекулы или ассоциаты с одинаково ориентированными по полю дипольными моментами притягиваются друг к другу за счет диполь-дипольного взаимодействия и вследствие этого могут выстраиваться по полю в цепочечные структуры, способствующие образованию нанотрубок. И, во-вторых, в неоднородном электрическом поле, которое имело место в этих экспериментах, на диполь действует сила $F = p_e \Delta E / \Delta l$ (здесь p_e — дипольный момент молекулы или ассоциата, а $\Delta E / \Delta l$ — градиент электрического поля). Под действием этой силы диполь втягивается в область более сильного поля, притягиваясь к заряженному телу. Практически включение электрического поля приводит к электрофорезу, т.е. движению заряженных наночастиц и частиц с наведенным дипольным моментом, находящихся во взвешенном состоянии в газообразной среде под действием электрического поля, что способствует их эффективному улавливанию в виде паутины. По этим причинам электрическое поле позволяет в значительной мере управлять процессом синтеза углеродных нанотрубок и таким образом влиять на свойства синтезируемых структур. Практически важно было бы преобразовать эту углеродную паутину в непрерывное высокопрочное волокно. Это позволило бы разработать технологию получения нанопроводников либо непосредственно, либо путем заполнения нанотрубок соответствующим металлом и созданием таким образом композиционного материала.

На первый взгляд может показаться, что процесс синтеза наноструктур в струе продуктов лазерной абляции, находящейся во внешнем постоянном электрическом поле, осуществленный в настоящей работе, очень близок по организации процессу, который имеет место при синтезе углеродных нанотрубок в электрическом дуговом разряде. Однако это не так, потому что при синтезе наноструктур в дуговом разряде процессы испарения и синтеза взаимосвязаны. При падающей вольт-амперной характеристике дугового разряда невозможно изменить напряжение и ток в разряде независимо. Поэтому, если, например, нужно увеличить скорость испарения, то следует увеличить силу тока, но тогда упадет напряжение на разряде. В нашем случае можно считать, что процессы испарения и синтеза разъединены, так как скорость испарения определяется плотностью мощности лазерного излучения,

а напряженность приложенного электрического поля, влияющая на синтез наноструктур, может устанавливаться независимо и какой необходимо.

Эксперименты продолжаются в направлении поиска управляющих параметров процесса с целью разработки эффективных методов синтеза ОУНТ с заданными параметрами, определяющими их физико-механические характеристики.

Автор выражает искреннюю благодарность Н.Г. Соловьеву и В.А. Кузнецову за помощь в работе.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 02-01-00452).

Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
- [2] *Елецкий А.В.* // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [3] *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41–59.
- [4] *Maser W.K., Munoz E., Benito A.M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 292. P. 587–593.
- [5] *Ассовский И.Г., Козлов Г.И.* // ДАН. 2003. Т. 388. № 3.
- [6] *Козлов Г.И.* // Квантовая электроника. 1999. Т. 29. № 2. С. 177–183.