

04;12

©1994 г.

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

*Д.Афанасьев, И.Блинов, А.Богданов, Г.Дюжев, В.Каратаев,
А.Кругликов*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 27 февраля 1994 г.)

Исследуется образование фуллеренов в дуге с графитовыми электродами в атмосфере инертных газов. Проведена оптимизация дуги по давлению, току и межэлектродному расстоянию. Максимальный выход фуллеренов составляет ~ 15%. Зарегистрирован спектр излучения дуги, который состоит из молекулярных полос C_2 (система Свана) CN (фиолетовая система). Измерения характерных полос проведены в различных точках зазора, при различных давлениях и токах.

Введение

Впервые на исключительную стабильность многоатомных кластеров углерода C_{60} , а также C_{70} , возникающих при лазерном испарении графита, было указано в работе [1]. Стабильность этих кластеров была объяснена тем, что образующие их атомы углерода расположены на сферической или сфероидальной поверхности в виде правильных шести- или пятиугольников. Такие кластеры были названы фуллеренами. Широкое экспериментальное изучение фуллеренов началось после того, как в работе [2] они были получены в макроскопических количествах.

Фуллерены являются не только уникальными природными образованиями, но и имеют большие перспективы практических применений [3]. Поэтому важное значение имеют разработки высокоэффективных и высокопроизводительных способов их получения.

В настоящее время фуллерены получают при сжигании углеводородов [4], при резистивном и высокочастотном нагреве графита в атмосфере инертных газов [5,6] в так называемой "контактной дуге" [7]. В [8] фуллерены производились с помощью испарения графитовых микрочастиц в термической плазме при атмосферном давлении. В последнее время предложено и опробовано получение фуллеренов непосредственным испарением графита в сфокусированном солнечном свете [9,10].

Однако наиболее экономичным, простым и достаточно эффективным способом получения фуллеренов остается дуговой разряд с графитовыми электродами в атмосфере инертных газов. Дуговому способу получения фуллеренов посвящено довольно много работ [11–13], в некоторых из которых [13] даже проводится оптимизация режима горения разряда.

Для дальнейшего улучшения дугового способа и разработки новых плазменных методов производства фуллеренов необходимо хотя бы в общих чертах понимать механизм образования фуллеренов в плазме и горячем газе. Однако в настоящее время большинство вопросов по физике образования фуллеренов в дуге остаются неясными. Перечислим некоторые из этих вопросов.

Нет единой точки зрения в ответе на вопрос о поразительной эффективности образования фуллеренов из хаотической, горячей углеродной плазмы [14], хотя к настоящему времени и предложены разнообразные механизмы образования фуллеренов, сжатый обзор которых содержится в [15]. Параметры плазмы “фуллереновой дуги” пока неизвестны, но можно с большой уверенностью утверждать, что на оси дуги температура плазмы настолько высока (по-видимому, $T > 10^4$ К), что углерод может существовать только в атомном или ионном состоянии. В этом случае образование фуллеренов должно происходить либо в периферийных областях дуги, либо на поверхности сборника фуллереновой сажи.

Если образование фуллеренов происходит в объеме, то возникает вопрос, что заставляет атомы углерода объединяться в фуллереновый кластер и при каких условиях происходит это объединение. Нельзя исключить и вариант образования фуллеренов на поверхности фуллеренового сборника. В этом случае необходимо понять, как происходит это образование и каковы оптимальные параметры на поверхности (материал, температура, расстояние собирающей поверхности от оси дуги и т.д.).

Хорошо известно, что в “фуллереновой” дуге “горит” анод. Однако вопрос о том, в каком виде углерод поступает с поверхности анода в плазму (атомы, молекулы C_2 , C_3 , C_n , фрагменты графитовой структуры, микрочастицы?), остается открытым. Поступление углерода в плазму зависит от режима работы анода в дуге и от формы привязки дуги к аноду (диффузная, контрагированная, эрозионное пятно) [16]. Эти вопросы также требуют серьезных физических исследований.

В лаборатории физики низкотемпературной плазмы ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН начаты исследования физики фуллереновой дуги. Эти исследования включают в себя проведение зондовых и оптических измерений параметров плазмы (распределение потенциала, концентрации заряженных частиц, температуры электронов и тяжелых частиц, степени ионизации плазмы и т.д.) в различных режимах горения разряда, исследование различных режимов работы электродов (анода и катода) и зависимости параметров плазмы и эффективности образования фуллеренов в дуге от режима работы электродов, целенаправленное изменение состава плазмы (различные буферные газы, введение в плазму паров металлов и других химических элементов) с целью искусственного создания различных условий в плазме для образования фуллеренов и попытки проводить допирование фуллеренов в плазменной фазе.

В первой части работы приведены результаты оптимизации режимов работы дугового разряда с точки зрения повышения эффективности производства фуллеренов в дуге и первые результаты по исследованию фуллереновой дуги оптическими методами.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на установке, состоящей из вакуумной камеры, системы напуска газа, катодного и анодного электродных узлов, сборника фуллереновой сажи и источника питания дуги (рис. 1). Вакуумная камера 1 представляла собой трубу из нержавеющей стали внутренним диаметром 180 мм, длиной 400 мм с толщиной стенки 2 мм. Сборником фуллереновой сажи 9 служил медный водоохлаждаемый стакан с внутренним диаметром 52 мм и длиной 85 мм.

В экспериментах в качестве электродов в основном использовались угольные стержни диаметром 6 мм и длиной 60 мм (катод 3) и 120 мм (анод), закрепленные в водоохлаждаемых держателях. Водоохлаждаемый держатель катода 5 был неподвижен и крепился на боковом оргстеклянном фланце 2 вакуумной камеры. Анод 4 был вставлен в медный штырь с резьбой 6, который вворачивался в медный водоохлаждаемый корпус 8. Корпус 8 также жестко крепился на том же боковом фланце вакуумной камеры. Перемещение анода осуществлялось вращением анодного штыря поводком, который соединялся с вакуумным вводом вращения 7, закрепленным на противоположном фланце вакуумной камеры. Вращение анодного стержня в процессе его перемещения приводит к более равномерному его выгоранию.

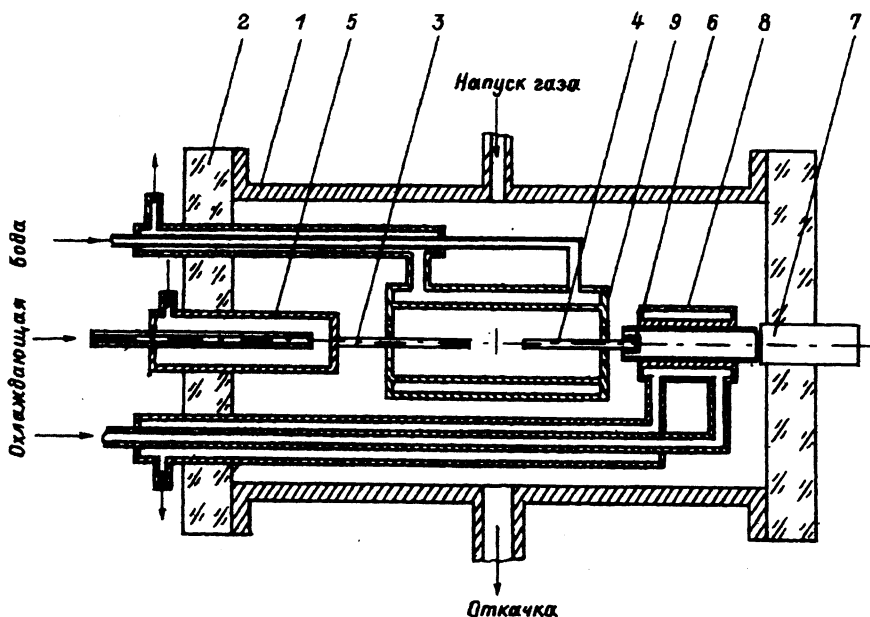


Рис. 1. Схема экспериментального прибора.

Перед началом работы камера откачивалась форнасосом с азотной ловушкой до 10^{-2} Тор. При закрытом вентиле в камере сохранялся вакуум не хуже 0.1 Тор в течение 10 ч. После откачки камеры производилась ее промывка рабочим газом (напуск рабочего газа с последующей откачкой). Перед напуском рабочего газа в большинстве экспериментов производилось обезгаживание электродов пропусканием через них токов 70–100 Å при их закоротке. Рабочий газ (гелий, аргон, азот) напускался в вакуумную камеру из газового баллона через редуктор. Давление газа измерялось мембранным манометром.

Питание разряда осуществлялось от сварочного выпрямителя через балластный реостат. Ток и напряжение измерялись цифровыми приборами.

Получение фуллеренов и методы контроля

Через некоторое время после окончания горения разряда (обычно ~ 5 –10 мин), необходимое для охлаждения газа и внутренней арматуры прибора, в камеру напускался воздух и с поверхности водоохлаждаемого сборника собиралась сажа. Сажа смешивалась с толуолом обычно при комнатной температуре. Характерное окрашивание раствора появлялось уже через несколько секунд после начала растворения. Контрольные эксперименты показали, что через 1 ч после начала растворения концентрация фуллеренов в толуоле практически прекращает увеличиваться. Повторная экстракция в толуоле отфильтрованного осадка дает содержание фуллеренов в растворе менее 1%.

Основным методом контроля наличия в саже фуллеренов являлась масс-спектрометрия. В работе использовался масс-спектрометр типа масс-рефлектор, представляющий собой времяпролетный прибор с разрешающей способностью до 5000 на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м. и подробно описанный в [17]. Ионный источник с ионизацией нейтральных частиц электронами, энергия ионизирующих электронов изменялась в пределах 7–100 эВ. Диапазон исследуемых масс практически неограничен, что важно при изучении тяжелых кластеров.

Образец в виде частиц сажи или раствора фуллеренов в толуоле весом ~ 0.1 –1 мг помещался в кварцевый микротигель, который в свою очередь вставлялся в танталовую печь с нагревателем. Температура нагрева образца доходила до 900 °С и измерялась с помощью термопары. Снимались масс-спектры положительных ионов, представляющие собой ряд пиков соответствующих четным кластерам углерода и прослеживающихся в нашем случае от C_{32}^+ до C_{130}^+ в зависимости от температуры испарения образца. Оптимальный выход фуллеренов происходил при температуре испарения в диапазоне 300–400 °С, при этом получались стабильные и интенсивные токи ионов. Состав кластеров в масс-спектре фуллеренов зависит от температуры испарения образца, и при увеличении температуры наблюдается выход более тяжелых кластеров. Минимальное количество фуллеренов, необходимое для регистрации пика C_{60}^+ , составляло $\sim 10^{-9}$ г.

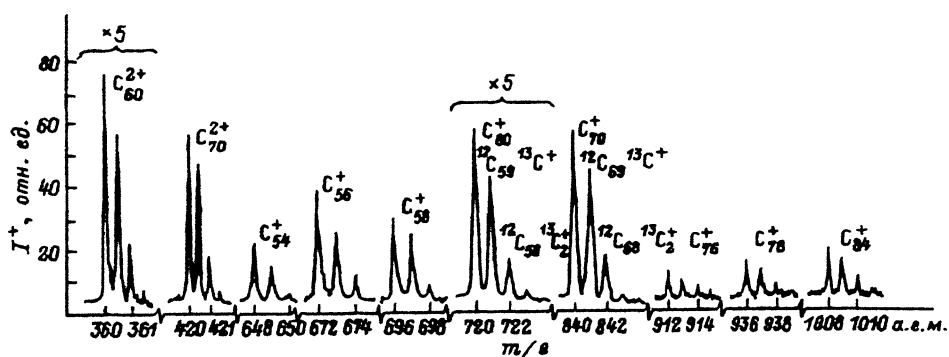


Рис. 2. Типичный масс-спектр смеси фуллеренов.

На рис. 2 показаны участки типичного масс-спектра смеси фуллеренов, дающие качественную картину из распространенности в исследуемом образце. Температура испарения составляла 400 °C, а энергия электронов 60 эВ. На рисунке видны основные пики ионов C_{60}^+ , C_{70}^+ , C_{76}^+ , C_{78}^+ и C_{84}^+ , а также пики двухзарядных ионов C_{60}^{2+} и C_{70}^{2+} . Кроме того, показана часть малоинтенсивных пиков, соответствующих кластерам C_{54} , C_{56} и C_{58} [18]. Отношение двух основных видов кластеров C_{60} и C_{70} в различных образцах менялось в пределах от 10.2 до 10.4. Величина отношения C_{60}/C_{70} для данного образца практически стабильна при температуре испарения 350–400 °C.

Отметим, что данный прибор удобен для контроля степени чистоты определенных кластеров углерода, выделенных из смеси фуллеренов после разделения хроматографическим или иным методом. Проведенные опыты показали возможность определения примеси одного фуллере-на в другом на уровне 10^{-4} – $10^{-5}\%$.

Однако масс-спектрометрия, являясь прекрасным качественным индикатором фуллеренов в образцах, не может дать надежные количественные данные. Определение абсолютного количества фуллеренов в саже масс-спектрометрической методикой весьма трудоемко, а отношение C_{60}/C_{70} определяется лишь качественно, поскольку оно зависит от температуры тигля. Это связано с различной температурной зависимостью давления насыщающих паров для C_{60} и C_{70} [19]. Поэтому для контроля образцов сажи кроме масс-спектрометрии использовались и другие методы. Прежде всего это весовой метод. Взвесив навеску исходной сажи m_c , полученной в дуговом разряде, и порошка, полученного из раствора после его фильтрации выпариванием толуола, ΣC_n (смесь $C_{60} + C_{70} +$ высокомолекулярные фракции), можно было определить содержание фуллеренов в исходной саже $\alpha = \Sigma C_n / m_c$.

Однако применение весового метода для большого числа экспериментов по оптимизации разряда является весьма трудоемким. Поэтому для определения α в основном использовался менее трудоемкий метод поглощения света в растворе фуллеренов в видимой (для C_{70}) и ультрафиолетовой (для C_{60}) областях.

Следует отметить, что проценты содержания фуллеренов в саже α , определенные весовым методом и по поглощению света в растворе, совпадают между собой с точностью не хуже 10%.

В процессе горения разряда на катоде фуллереновой дуги возникает образование, масса которого растет при увеличении времени горения разряда τ . Образование имеет примерно цилиндрическую форму, диаметр которой зависит от диаметра катода, а длина — от времени горения разряда.

В экспериментах использовались катоды из графита, вольфрама, молибдена и тантала. Во всех случаях увеличение массы катода в процессе горения разряда $\Delta m_k/\tau$ и форма катодного образования были примерно одинаковыми. Образование легко отделялось от катода, а в месте его контакта с катодом следы эрозии катода практически отсутствовали.

Типичное значение $\Delta m_k/\tau S \sim 2 \cdot 10^{-3}$ г/см²с (S — площадь поперечного сечения электродов) (рис. 3–5). Если вся эта масса переносится на катод ионами углерода, то значение плотности ионного тока на катод $j_i \sim 20$ А/см², что соответствует концентрации ионов углерода вблизи катода $n \sim 10^{15}$ см⁻³. Средняя плотность электронного тока с катода в оптимальных режимах $j_e \sim 300$ А/см². При работе выхода углерода $\varphi = 4.6$ эВ такая плотность термоэмиссии соответствует температуре катода $T_k \sim 3600$ К. При этой температуре скорость испарения графита $\sim 10^{-2}$ г/см²с [20], т.е. выше, чем масса углерода $\Delta m_k/\tau S$, принесенная на катод с ионным током. Существуют два наиболее простых объяснения этого факта.

1) Ток с катода обеспечивается не за счет термоэлектронной эмиссии, а за счет катодных микропятен. Однако при визуальном наблюдении катодных микропятен мы не обнаружили. Поскольку катодное образование имеет пористую структуру, то возможно, что электронный ток с него обеспечивается за счет эффекта полого катода [21].

2) Концентрация ионов у катода существенно больше, чем 10^{15} см⁻³, и истинный поток ионов на катод (большой, чем $\Delta m_k/\tau S$) компенсирует скорость термического испарения углерода с катода.

Обсудим работу анода в фуллереновой дуге. По нашим измерениям $\Delta m_a/\tau S \sim 7 \cdot 10^{-3}$ г/см²с. Такая скорость испарения (в вакуум) соответствует температуре анода $T_a \sim 3500$ – 3600 К. Визуально форма привязки дуги к аноду носит диффузный характер, однако высокая температура анода и соответственно термоэлектронная эмиссия с анода, сравнимая с электронным током на анод, должны вносить свою специфику в характер анодных процессов [16].

Мощность, выделяемая в дуге в типичном режиме ($I = 80$ А, $U = 20$ В), имеет величину $\sim 1.6 \cdot 10^3$ Вт. Обычно до 70% этой мощности поступает на анод. Мощность, отводимая с анода с потоком испаряющихся атомов ($\Delta m_a/\tau = 2 \cdot 10^{-3}$ г/с), ~ 100 – 120 Вт; мощность, отводимая излучением, ~ 500 Вт и теплопроводность по аноду ~ 50 Вт. Таким образом, видно, что большая часть мощности должна отводиться от анода конвекцией.

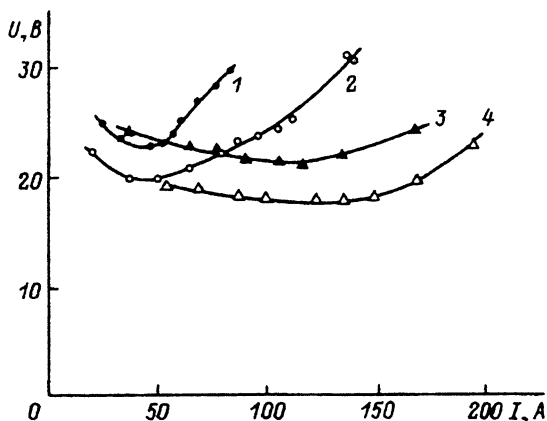


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) дуги.

p_{He} , Тор: 1, 2 — 100; 3, 4 — 100; d , мм: 1, 3 — 3; 2, 4 — 1.

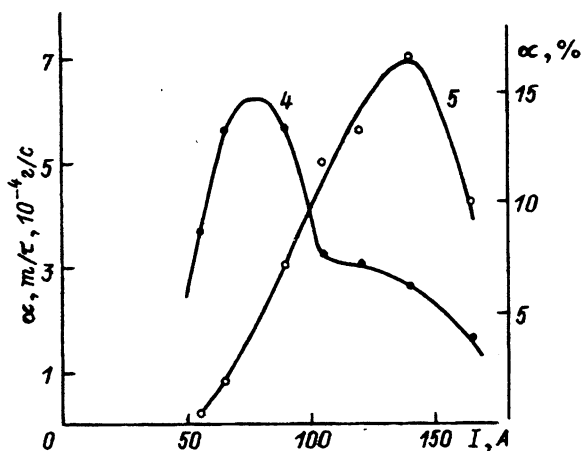
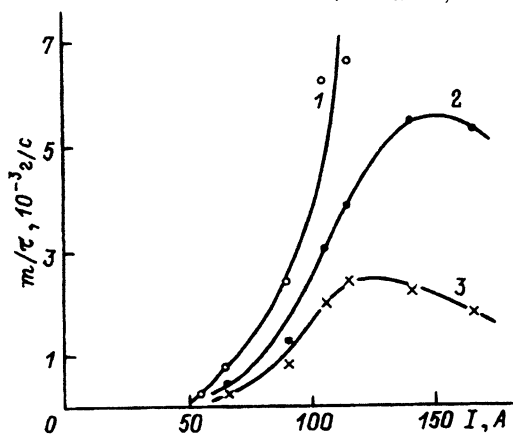


Рис. 4. Результаты оптимизации по току разряда.

$p_{He} = 100$ Тор, $d = 5$ мм; 1 — $\Delta t_a/\tau$, 2 — m_c/τ , 3 — $\Delta t_k/\tau$, 4 — α , 5 — $\alpha m_c/\tau$.

Оптимизация "производительности" фуллереновой дуги может проводиться по нескольким параметрам: ток дуги, межэлектродное расстояние, давление и род газа, материал, форма и геометрические размеры электродов, диаметр и температура поверхности сборника фуллереновой сажи и т.д. Работа по оптимизации кроме очевидной практической ценности, может дать и определенный материал для выяснения вопроса о механизме образования фуллеренов в разряде.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) фуллереновой дуги. Видно, что для всех режимов ВАХ при больших токах являются слабо растущими. Обычно растущая ВАХ характерна для термоэмиссионного режима работы катода.

При увеличении межэлектродного расстояния Δd вольт-амперные характеристики, оставаясь подобными, сдвигаются в сторону больших напряжений. Этот сдвиг ΔU может определяться увеличением столба дугового разряда, во всяком случае напряженность электрического поля, определенная по формуле $E = \Delta U / \Delta d$, имеет разумные значения $E \sim 10$ В/см.

С ростом давления наклон ВАХ увеличивается. По-видимому, это связано с увеличением сопротивления плазмы с ростом концентрации нейтральных частиц. Однако детальная зависимость ВАХ от внешних параметров будет понятна лишь после проведения зондовых измерений распределения потенциала. На рис. 4 приведены результаты оптимизации по току разряда I и следующие величины: $\Delta m_a / \tau$, m_c / τ , $\Delta m_k / \tau$, $\alpha = \Sigma C_n / m_c$ и $\alpha m_c / \tau$. Здесь Δm_a — убыль массы анода за время горения разряда τ , m_c — масса полученной сажи, Δm_k — увеличение массы катода за разряд, ΣC_n — масса смеси фуллеренов. Видно, что величины $\Delta m_a / \tau$, m_c / τ и $\Delta m_k / \tau$ существенно увеличиваются с ростом тока, а содержание фуллеренов в саже α имеет хорошо выраженный максимум. Максимум в зависимости $\alpha = f(I)$ наблюдался также в работе [13]. В этой работе диаметр графитового анода был 4.8 мм, а оптимальное значение тока $I = 55$ А. Отметим, что зависимость $\alpha = f(j)$, где $j = I / S_a$ (S_a — площадь торцевой поверхности анода), и в работе [13], и в наших экспериментах дает примерно одинаковое оптимальное значение $j \sim 300$ А/см².

На рис. 5 приведены результаты оптимизации по давлению газа. Видно, что для гелия кривые носят сложный немонотонный характер. Наличие двух оптимумов по давлению для величины α отмечалось также в работах [13, 22]. И если резкое падение α при $p_{He} < 50$ Тор объясняется уменьшением числа столкновений углерода с атомами гелия, то слабая зависимость α от давления в диапазоне $100 < p_{He} < 1000$ Тор вызывает удивление. Необходимо отметить, что абсолютные значения α существенным образом зависят от наличия примесей в плазме. Наличие паров воды, даже в небольшом количестве, резко уменьшает величину α ($\alpha < 5\%$), в то же время использование азотной ловушки при откачке камеры и обезгаживание электродов перед разрядом позволили поднять α до значений $\alpha \sim 15\%$.

Замена гелия на аргон приводит к тому, что, несмотря на то, что при высоких давлениях величина m_c / τ в аргоне становится сравнимой

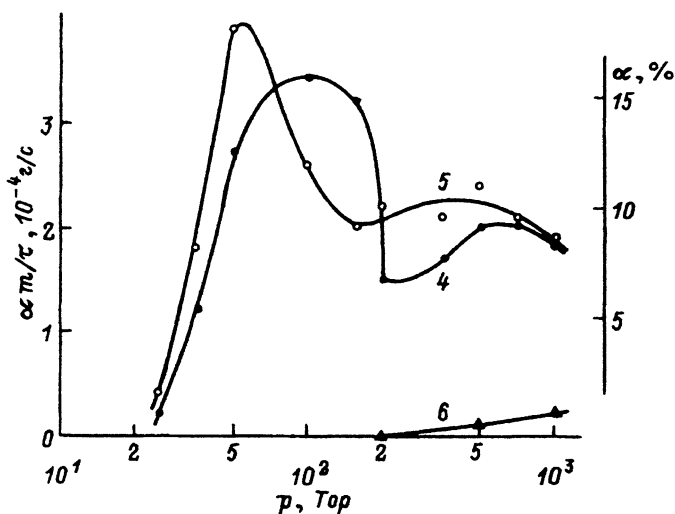
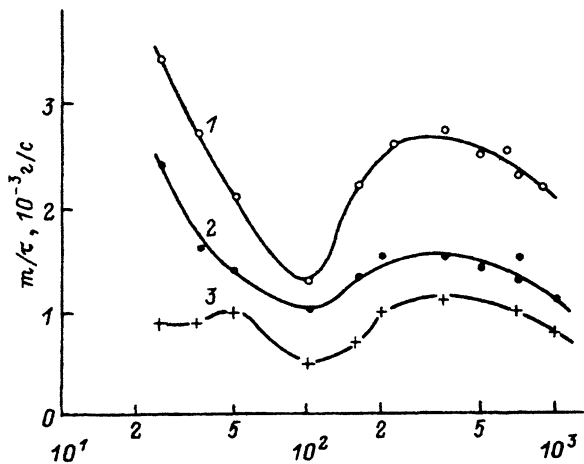


Рис. 5. Результаты оптимизации фуллереновой дуги по давлению гелия (1-5) и аргона (6).

$I = 80$ А, $d = 5$ мм; 1 — Δm_a ; 2 — m_c ; 3 — Δm_k ; 4, 6 — α ; 5 — dm/τ ; 6 — аргон.

с соответствующей величиной в гелии, процентное содержание фуллеренов в саже даже при высоких давлениях невелико ($\alpha < 1.5\%$).

На рис. 6 приведены результаты оптимизации по межэлектродному расстоянию d . Видно, что с увеличением d величины $\Delta m_a/\tau$, m_c/τ и $\Delta m_k/\tau$ уменьшаются, а величина α имеет максимум, соответствующий $d \sim 5$ мм. Величина оптимального d коррелирует с данными, приведенными в работах [12,13]. В то же время "производительность" дуги по фуллеренам $\alpha m_c/\tau$ имеет максимальные значения при малых межэлектродных расстояниях ($d < 2$ мм).

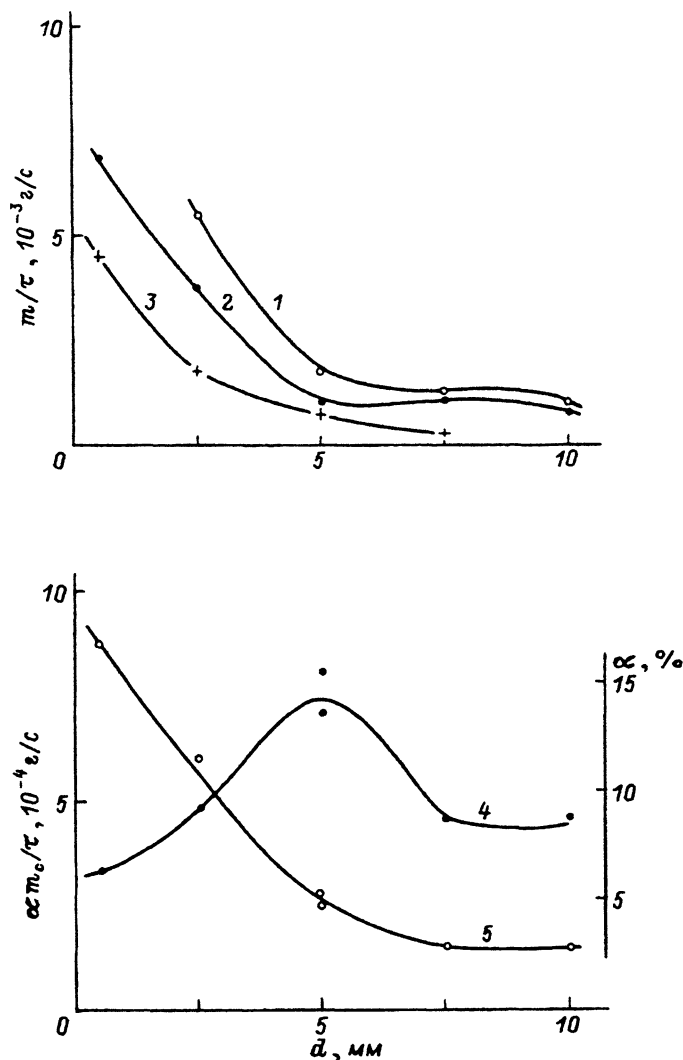


Рис. 6. Результаты оптимизации фуллереновой дуги по межэлектродному расстоянию.

$P_{He} = 100 \text{ Тор}$, $I = 81-86 \text{ А}$; 1 — $\Delta m_a/\tau$, 2 — m_c/τ , 3 — m_k/τ , 4 — α .

Результаты оптических измерений

При оптических измерениях излучение фуллереновой дуги выводилось через отверстие в сборнике фуллереновой сажи и боковой фланец вакуумной камеры. С помощью линзы на смотровом экране создавалось изображение межэлектродного зазора дуги. В центр экрана заподлицо с его поверхностью был вставлен кварцевый световод. Передвигая с помощью поворотного зеркала изображение относительно приемного конца световода, можно было выводить на монохроматор МДР-23 излучение из различных областей дуги. После монохрома-

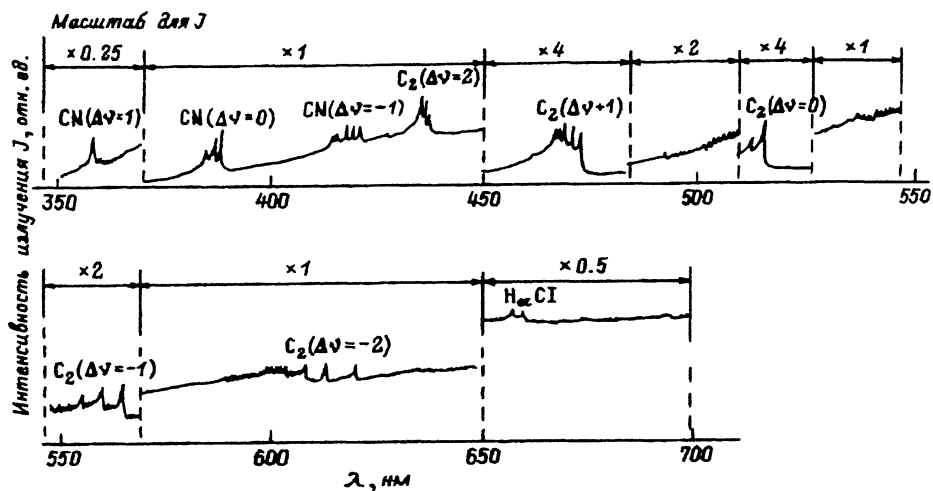


Рис. 7. Спектр излучения фуллереновой дуги.

$p_{He} = 170$ Тор, $I = 75$ А, $d = 3$ мм.

тора в качестве приемника излучения использовался многоканальный анализатор OSA B&M Spectronic (750 каналов), который позволял с помощью системы сбора и обработки оптической информации "Негос" регистрировать участки спектра длиной 20 нм за несколько секунд. При этом пространственное разрешение определялось диаметром световода (0.5 мм) и апертурой линзы и составляло ~ 1 мм. Спектральное разрешение было ~ 0.05 нм.

Полностью спектр излучения дуги в диапазоне 350–710 нм был зарегистрирован для центра межэлектродного промежутка. Этот спектр приведен на рис. 7. Сравнение его с известными молекулярными спектрами показывает, что все полосы в наблюдаемом спектре фуллереновой дуги обусловлены двумя сортами молекул. Излучение разряда выходит только в молекулярных полосах C_2 и CN и в континууме. В указанном диапазоне длин волн отождествлены пять секвенций системы Свана молекулы C_2 , начинающиеся при $\lambda = 619.12$ (5 полос, $\Delta\nu = -2$), 563.55 (4 полосы, $\Delta\nu = -1$), 516.52 (3 полосы, $\Delta\nu = 0$), 473.71 (5 полос, $\Delta\nu = 1$) и 438.25 нм (3 полосы, $\Delta\nu = 2$). Кроме того, наблюдается слабая "хвостовая" полоса этой же системы с $\lambda = 477.0$ нм. Для молекул циана CN отождествлены три секвенции из фиолетовой системы с $\lambda = 421.60$ (6 полос, $\Delta\nu = -1$), 388.34 (4 полосы, $\Delta\nu = 0$) и 359.04 нм (3 полосы $\Delta\nu = 1$). В полученном спектре зарегистрированы также линия водорода H_α ($\lambda = 656.279$ нм), линии CI (658.76 и 426.90 нм). Других более слабых линий атомарного углерода не зарегистрировано, так как они попадают в область молекулярных полос. В спектре не удалось обнаружить полосу молекулы C_3 при $\lambda = 405.0$ нм [23]. Отсутствуют также наиболее сильные линии гелия ($\lambda = 388.865$ и 587.56 нм).

Наиболее сильные и характерные секвенции полос были зарегистрированы в различных точках зазора (по оси и радиусу), при различных токах разряда и давлениях гелия.

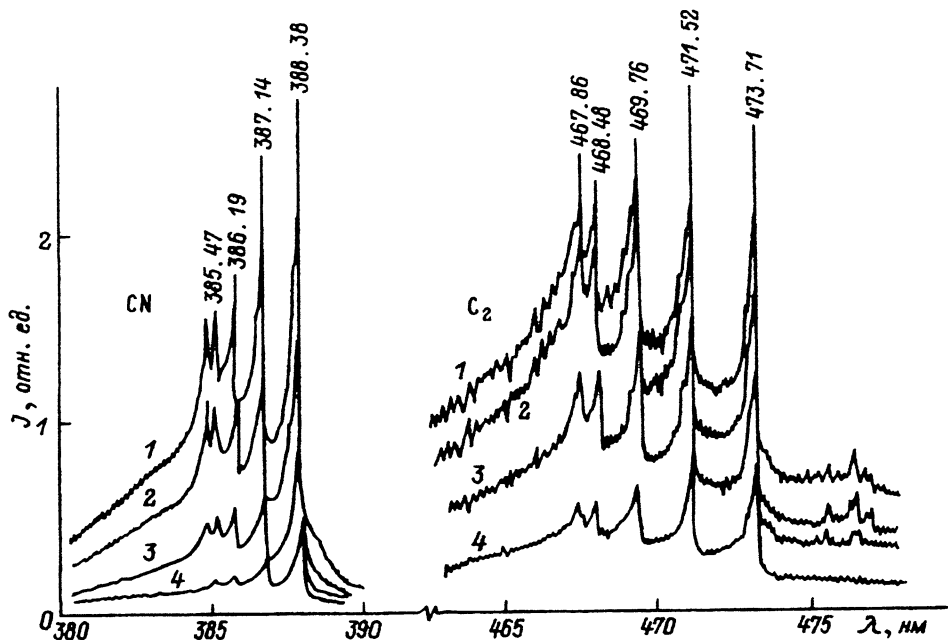


Рис. 8. Излучение молекул CN и C₂ на различных расстояниях r от оси дуги. $p_{He} = 170$ Тор, $I = 75$ А, $d = 3$ мм, $z = 1.5$ мм, радиус электродов $r_a = 3$ мм; 1 — $r = 0$, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 9 мм.

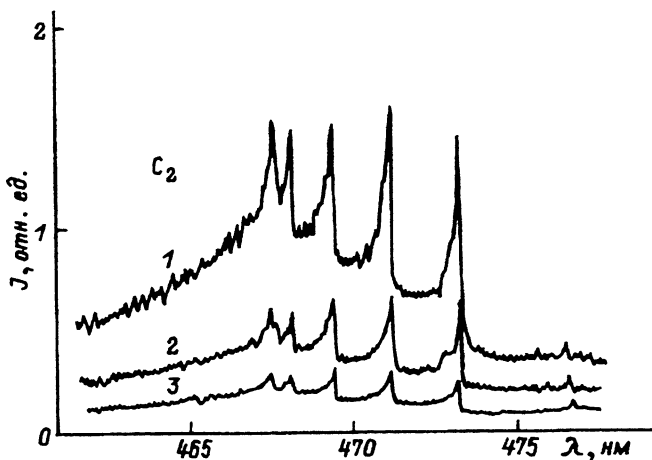


Рис. 9. Излучение молекулы C₂ при различных значениях тока дуги. $p_{He} = 170$ Тор, $d = 3$ мм, $z = 1.5$ мм, $r = 0$ мм; I , А: 1 — 110, 2 — 75, 3 — 48.

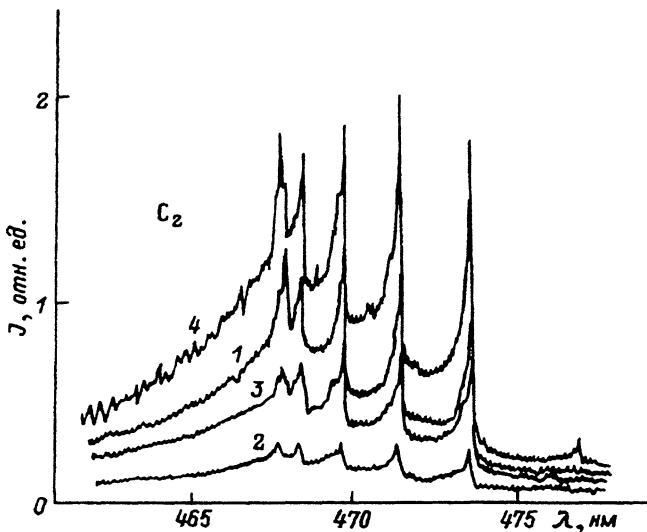


Рис. 10. Излучение молекулы C_2 при различных давлениях гелия. $I = 75$ А, $d = 3$ мм, $z = 1.5$ мм, $r = 0$. p_{He} , Тор: 1 — 51, 2 — 100, 3 — 125, 4 — 220.

На рис. 8 для одного из исследованных режимов приведены радиальные распределения интенсивности излучения дуги в секвенциях молекул CN ($\Delta\nu = 1$) и C_2 ($\Delta\nu = 1$). Видно, что характер излучения сохраняется при перемещении от центра разряда к периферии. И хотя полученных данных явно недостаточно для проведения абелевского преобразования, качественно можно утверждать, что в основном это излучение происходит с периферии, а не из центра разряда.

На рис. 9 приведена зависимость интенсивности излучения от тока дуги для молекулы C_2 . Видно, что с ростом тока прежде всего растет интенсивность излучения, однако характер распределения интенсивности излучения внутри секвенции остается практически неизменным.

На рис. 10 для фиксированного значения тока показана зависимость излучения молекулы C_2 от давления гелия. Видно, что интенсивность полос и континуума немонотонным образом зависит от P_{He} и хорошо коррелирует со скоростью эрозии анода $\Delta m_a / \tau$ (рис. 5).

На рис. 11 показано распределение интенсивностей по межэлектродному промежутку при $r = 0$. Хорошо видно падение интенсивности излучения при приближении к катоду. Этот факт не вызывает удивления, поскольку основным источником паров углерода в фуллереновой дуге является анод.

Известен способ определения температуры газа по соотношению интенсивности линий в полосах 383.4 и 421.6 нм (CN) и 473.71 нм (C_2) [24]. Для того чтобы корректно воспользоваться этим способом, необходимо знать локальные интенсивности полос, которые в случае осесимметричного источника определяются из экспериментального распределения интенсивности с помощью преобразования Абеля. Поскольку абелизации экспериментальных данных мы пока не проводили, то возможна лишь качественная оценка газовой температуры в области свечения соответствующих полос. Оценки, проведенные для некоторых режимов, дают значения $T \sim 5-7 \cdot 10^3$ К. Область с такой температурой простирается до $r \sim 10$ мм при радиусе электродов 3 мм.

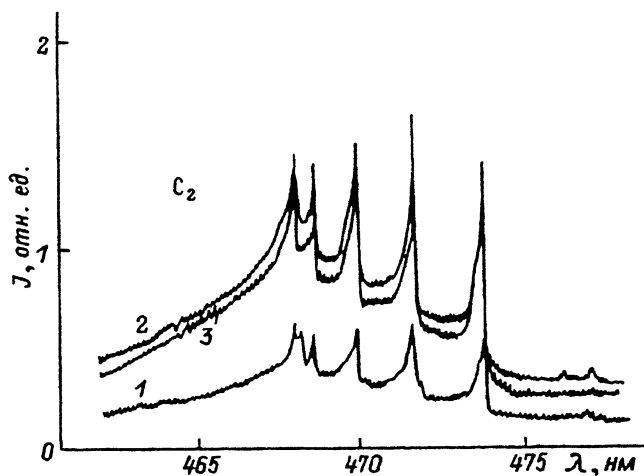


Рис. 11. Излучение молекулы C_2 в различных точках межэлектродного промежутка.

$p_{He} = 170$ Тор, $I = 75$ А, $d = 3$ мм, $r = 0$; z , мм: 1 — 0.5, 2 — 1.5, 3 — 2.5; $z = 0$ — поверхность катода.

Анализируя в целом данные оптических измерений, можно с сожалением констатировать, что полученной информации явно недостаточно для ответа на основной вопрос — как происходит образование фуллеренов в дуговом разряде. Однако по спектру молекулярных полос C_2 можно судить о простейшем механизме роста углеродных кластеров C_2 , образующихся из двух атомов углерода. Этот процесс при лазерном испарении графита рассмотрен в [25].

Заключение

Проведенные исследования являются первым этапом большой работы по исследованию плазменных методов получения фуллеренов. Пока они носят чисто феноменологический характер. Исследования зависимости выхода фуллеренов от тока, давления и межэлектродного зазора позволили найти оптимальные режимы с содержанием фуллеренов в саже α до 15%. Однако особо ценной информации по физике образования фуллеренов эти результаты не принесли. Излучение в молекулярных полосах молекул CN и C_2 также вряд ли позволит ответить на основные вопросы по физике образования фуллеренов. Определенные надежды мы связываем с мощным континуумом в спектре излучения. Однако для выяснения природы этого континуума потребуется большая работа. Необходимо провести также зондовые исследования дуги для того, чтобы разобраться с режимом работы электродов. Большое значение приобретают и эксперименты по искусственному созданию различных условий в плазме и влиянию этих условий на процесс образования фуллеренов.

В заключение мы благодарим руководство фонда интеллектуального сотрудничества В.В.Леманова, А.Я.Вуля и С.В.Козырева за поддержку работы, С.Я.Хайкина за помощь в определении коэффициентов поглощения и Ю.С.Грушко за консультации и многочисленные ценные советы.

Работа выполнялась в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества “Фуллерены и атомные кластеры”, поддержанной Министерством науки и технической политики.

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.
- [2] Krätschmer W., Lalb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 354.
- [3] Fullerene (Technologie-Analyse) / Ed. H.Eickenbusch, P.Hartwich. VDL Technologiezentrum. Physikalische Technologien. 1993.
- [4] Howard J.B., McKinnon J.T., Johnson M.E. et al. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 6657.
- [5] Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J. et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8630.
- [6] Peters G., Jansen M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. Vol. 31. P. 223.
- [7] Haufler R.E., Conceicao J., Chibante L.P.F. et al. // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 8634.
- [8] Yoshie K., Kasuya Sh., Eguchi K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61. P. 2782.
- [9] Chibante L.P.F., Thess A., Alford J.M. et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 8696.
- [10] Fields C.L., Pitts J.R., Hale M.J. et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97. P. 8701.
- [11] Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 177, P. 394.
- [12] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 7499.
- [13] Scrivens W.A., Tour J.M. // J. Org. Chem. 1992. Vol. 57. P. 6932.
- [14] Kroto H. // Pure & Appl. Chem. 1990. Vol. 62. P. 407.
- [15] Curl R.F. // Nature. 1993. Vol. 363. P. 14.
- [16] Лужев Г.А., Немчинский В.А., Школьник С.М. и др. // Химия плазмы. Вып. 10. М.: Энергоатомиздат. 1983.
- [17] Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмигк Д.В. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 82.
- [18] Каратаев В.И. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 15. С. 65.
- [19] Pan C., Chandrasekharaiiah M.S., Agan D. et al. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 6752.
- Abrefah J., Olander D.R., Balooch M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 1313.
- [20] Palmer H.B., Shelef M. Vaporization of Carbon in Chemistry and Physics of Carbon / Ed. P.L.Walker. Vol. 4. New York, 1968.
- [21] Лужев Г.А., Митрофанов Н.К. // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 2500.
- [22] Грушко Ю.С., Ганжа Ю.В., Ковалев М.Ф. и др. // ФТТ. 1993. Т. 35. С. 980.
- [23] Gausset L., Herzberg G., Lagerquist A. et al. // Astroph. J. 1965. Vol. 142. P. 45.
- [24] Кутаева В.Ф., Алямовский В.Н. // Оптическая пирометрия плазмы. М.: ИЛ, 1960.
- [25] Wakisaka A., Gaumet J.J., Shimizu Y. et al. // J. Chem. Soc. Farad. Traus. 1993. Vol. 89(7). P. 1001.

