

02;04;12

Образование фуллеренов в дуговом разряде. II

© Д.В. Афанасьев, А.А. Богданов, Г.А. Дюжев, А.А. Кругликов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 1 декабря 1995 г.)

В работе [1] было начато изучение феноменологических закономерностей образования фуллеренов в дуговом разряде, в частности зависимостей содержания фуллеренов в саже α от различных внешних параметров разряда. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших экспериментов. Экспериментальная техника и методика определения величины α подробно описаны в [1].

При проведении экспериментов мы заметили, что в полученных образцах сажи значение α меняется в зависимости от времени хранения образца. Для количественных исследований этой закономерности был взят образец сажи, одна половина которого хранилась в стеклянных сосудах с доступом атмосферного воздуха в темноте, другая — на свету. Из рис. 1 видно, что в первые 25–30 суток после получения сажи α заметно уменьшается. При дальнейшем хранении α меняется незначительно. Отметим, что значение α не зависит от способа хранения — на свету или в темноте. Наблюдаемое уменьшение α может быть связано либо с постепенным разрушением фуллеренов, либо с образованием соединений фуллеренов, нерастворимых в толуоле. Выбор между этими противоположными механизмами требует специальных целенаправленных экспериментов.

Следует отметить, что значения α , приводимые в данной работе, так же как и в [1], относятся к свежеприготовленной саже, когда содержание фуллеренов в саже максимально. Обычно сажа собиралась со стенок сборника фуллереновой сажи и боковых крышек, тщательно перемешивалась и только после этого из нее брались пробы для определения α . Специальные эксперименты показали, что значения α различаются для разных частей сборника и крышек, однако эти различия не превышают 15–20%. На наш взгляд, это объясняется сильной конвекцией внутри сборника фуллереновой сажи, хорошо наблюдаемой в смотровое окно. В своих экспериментах мы не обнаружили больших различий в величине α , которые отмечались в работе [2].

В [1] оптимизация величины α по току разряда, давлению гелия и межэлектродному расстоянию была проведена для сборника фуллереновой сажи одного диаметра ($D_c = 52$ мм). На рис. 2 приведены результаты оптимизации α по давлению гелия для сборников фуллереновой сажи трех различных диаметров.

Видно, что увеличение диаметра сборника фуллереновой сажи D_c до 96 мм (кривая 2) слабо сказывается на величине α . Некоторое различие между кривыми 1 и 2 в области высоких давлений, возможно, объясняется изменением условий для формирования конвективных потоков при разных D_c . В то же время уменьшение D_c до 30 мм (кривая 3) приводит к существенному уменьшению α .

Эти результаты согласуются с данными работы [3], где было показано, что образование фуллеренов в дуговом разряде начинается при $r_1 \simeq 12$ мм и заканчивается при $r_2 \simeq 35$ мм. Поэтому ясно, что при $D_c \leq 2r_2$ содержание фуллеренов в саже должно уменьшаться.

Образование фуллеренов в дуге исследовалось не только в гелии, но и в других благородных газах и их смесях. На рис. 2 приведена зависимость α от давления газа для неона (кривая 4) и аргона (кривая 5). Видно, что, так же как и для гелия, величина α имеет максимум. Однако с ростом молекулярного веса газа значение α в максимуме уменьшается, а давление, при котором наблюдается максимальное значение, увеличивается.

Если исходить из предположения, которое высказывалось в нескольких публикациях, что роль гелия сводится к снятию возбуждения в процессе образования фуллереновой молекулы, то энергия, забираемая от молекулы фуллерена при упругом столкновении

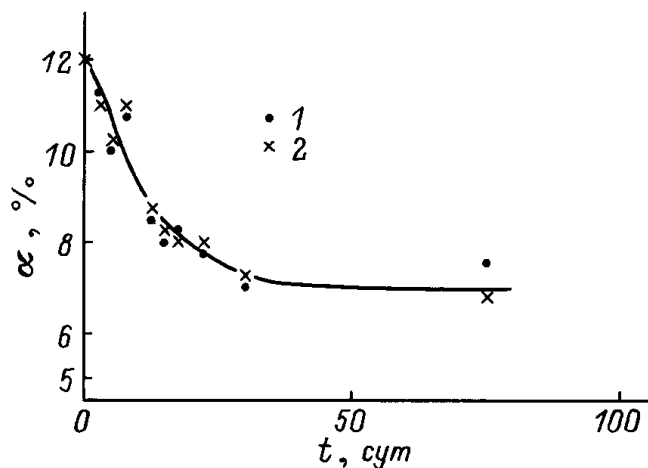


Рис. 1. Зависимость содержания фуллеренов в саже α от времени хранения сажи на свету (1) и в темноте (2).

ее с молекулами буферного газа,

$$\varepsilon \sim \nu M,$$

где ν — частота столкновений, M — молекулярный вес.

Для эффективного образования фуллеренов необходимо забрать определенную величину энергии. В этом случае оптимальное давление буферного газа должно быть обратно пропорционально его молекулярному весу. Экспериментальные же результаты, приведенные на рис. 2, дают обратную зависимость оптимального давления от M . Поэтому можно с уверенностью утверждать, что взаимодействие фуллереновых кластеров с молекулами буферного газа не сводится только к передаче энергии в упругих соударениях, а носит существенно более сложный характер.

В разных благородных газах при фиксированном давлении зависимости α от тока имеют различный характер. На рис. 3,б приведены $\alpha = f(I)$ для He, Ne и Ar. Видно, что во всех газах α имеет максимум, однако в Ne и Ar максимум наблюдается при больших токах. Это можно понять, рассмотрев графики зависимости скорости эрозии анода $\Delta m_a/\tau$ от тока (рис. 3,а). Поскольку напряжение на дуге в Ne и Ar на несколько вольт меньше, чем в He, то, для того чтобы получить в плазме необходимую концентрацию атомов углерода, требуется большая величина тока

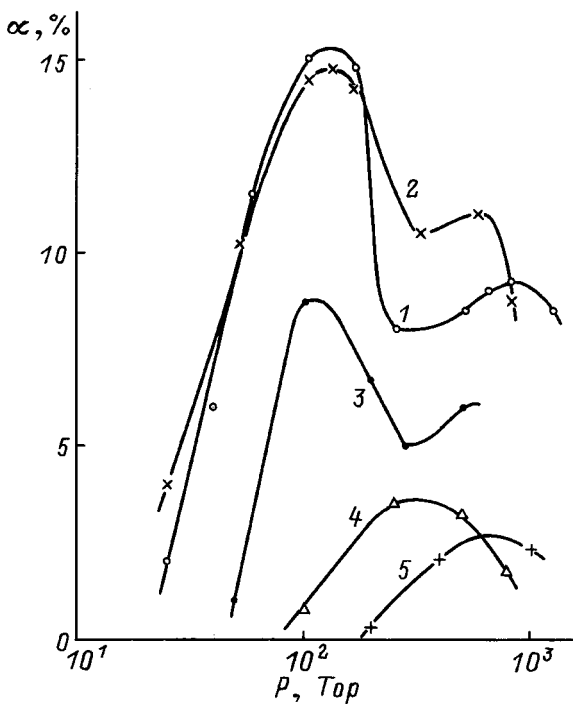


Рис. 2. Зависимость содержания фуллеренов в саже α от давления газа при различных диаметрах сборника фуллереновой сажи D_c . 1–3 — гелий, 4 — неон, 5 — аргон; D_c , мм: 1, 4, 5 — 96; 2 — 52, 3 — 30; I , А: 1–3 — 80, 4 — 210, 5 — 200.

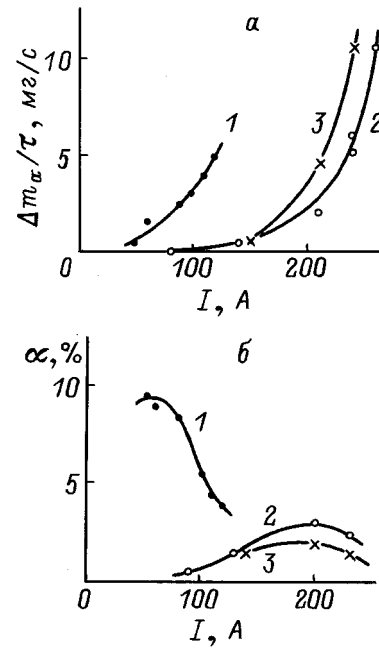


Рис. 3. Зависимость скорости эрозии анода $\Delta m_a/\tau$ (а) и содержания фуллеренов в саже α (б) от тока дуги. $D_c = 96$ мм, $d = 5$ мм, $D_a = 6$ мм; 1 — гелий, $P_{\text{He}} = 400$ Тор; 2 — неон, $P_{\text{Ne}} = 500$ Тор; 3 — аргон, $P_{\text{Ar}} = 400$ Тор.

дуги. Действительно, при оптимальном токе $\Delta m_a/\tau$ примерно одинаковы для всех газов, однако абсолютная величина α заметно уменьшается с ростом молекулярного веса газа.

Приведенные на рис. 2 зависимости α от давления гелия имеют сложный немонотонный характер. Эти зависимости снимались при постоянном токе, который соответствовал оптимальному значению при оптимальном давлении газа (для гелия $P_{\text{opt}} = 100$ Тор, $I_{\text{opt}} = 80$ А). Было интересно посмотреть зависимости $\alpha = f(I)$ при различных давлениях. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 4. Видно, что, хотя скорость эрозии анода $\Delta m_a/\tau$ фактически не зависит от давления, функции $\alpha = f(I)$ различны. С ростом давления максимум α наблюдается при меньших токах и, следовательно, меньших $\Delta m_a/\tau$. При этом концентрация углерода в плазме, по-видимому, сильно не изменяется, так как уменьшение поступления углерода в плазму с анода будет компенсироваться уменьшением диффузии с ростом давления.

Следующий вопрос, который исследовался в данной работе, — это вопрос о влиянии на эффективность образования фуллеренов в дуге добавок к гелию различных газов. Эксперименты показали, что добавка аргона даже в значительных количествах практически не сказывается на процессе образования фуллеренов. Например, смесь, состоящая из 50% He и 50% Ar (суммарное давление $P = 200$ Тор), дает

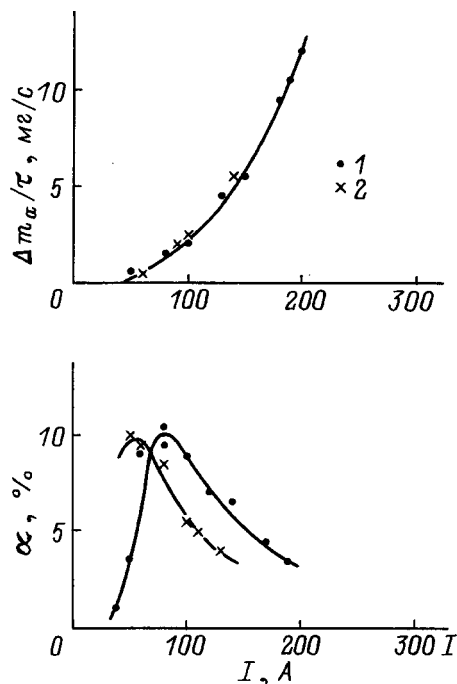


Рис. 4. Зависимость скорости эрозии анода $\Delta m_a/\tau$ и содержания фуллеренов в саже α от тока дуги при различных давлениях гелия. $D_c = 96$ мм, $d = 5$ мм, $D_a = 6$ мм, P_{He} , Тор: 1 — 100, 2 — 400.

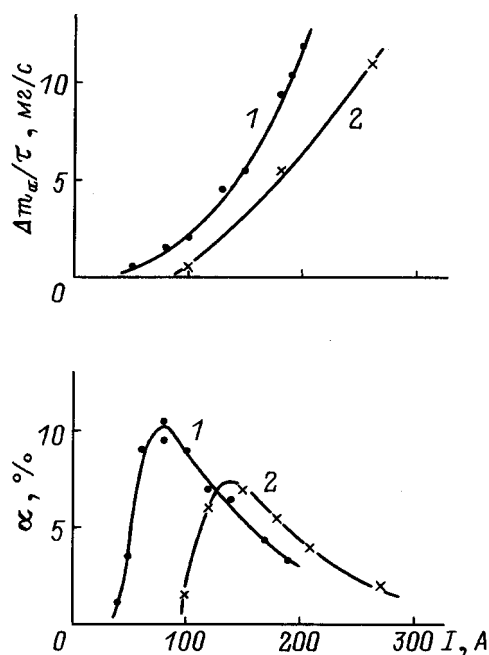


Рис. 5. Зависимость скорости эрозии анода $\Delta m_a/\tau$ и содержания фуллеренов в саже α от тока дуги при различных диаметрах анода. $P_{He} = 100$ Тор, $D_c = 96$ мм, $d = 5$ мм; D_a , мм: 1 — 6, 2 — 10.

такое же значение α , как и чистый He при давлении 100 Тор. Этот факт может иметь важное значение при разработке промышленной технологии получения фуллеренов, так как организовать стабильный разряд в He и Ar значительно проще, чем в He.

В противоположность благородным примесь молекулярных газов к гелию сильно влияет на процесс образования фуллеренов. Некоторые результаты экспериментов приведены в табл. 1. Видно, что незначительная примесь паров воды полностью "срывает" процесс образования фуллеренов. Это скорее всего связано с тем, что в процессе роста углеродные кластеры присоединяют водород и кислород и "сбиваются с фуллереновой дороги". Значительно слабее на процесс образования фуллеренов влияет другой молекулярный газ — азот. Во всяком случае при добавке к гелию 10% азота (табл. 1) фуллерены все-таки образуются ($\alpha \sim 2\%$).

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии на процесс образования фуллеренов диаметра электродов. Эксперименты показали, что и диаметр, и форма катода

Таблица 1.

Газ	P , Тор	I , А	d , мм	α , %
He	100	75	3	15
He + H ₂ (< 1%)	150	100	3	< 0.5
He + N ₂ (~ 10%)	110	80	3	~ 2

(использовались плоские катоды различных диаметров и полые катоды с разными размерами полости) практически не сказываются на величине α . Другое дело — диаметр анода D_a . На рис. 5 приведены зависимости эрозии анода ($\Delta m_a/\tau$) и содержания фуллеренов в саже (α) от тока дуги для анодов диаметром 6 и 10 мм. Видно, что с ростом D_a максимум на зависимости α от тока смещается в область больших токов, а величина α несколько уменьшается. Сдвигается в область больших токов и зависимость $\Delta m_a/\tau = f(I)$.

Следует отметить, что величины $\Delta m_a/\tau$ и α , перестроенные как функции плотности тока $j = I/\pi R_a^2$, не дают совпадающих результатов. Это подтверждает справедливость качественных оценок, сделанных в [1] и показывающих, что в балансе энергии фуллереновой дуги существенную роль играют конвекция и излучения, которые не являются линейной функцией плотности тока.

Феноменологические исследования процесса образования фуллеренов в дуговом разряде, результаты которых приводятся в первой и второй частях данной работы, безусловно, полезны при создании технологии промышленного получения фуллереносодержащей сажи. Однако они дают некоторые сведения (правда, весьма скудные) и по физике процесса образования фуллеренов. Результаты ряда экспериментов приведены в табл. 2. Рассмотрим последовательно все строчки этой таблицы.

Таблица 2.

Номер эксперимента	Анод	Катод	P_{He} , Тор	I , А	U , В	$\Delta m/\tau$, мг/с	α , %
1	Графит, \varnothing 6 мм	Графит, \varnothing 6 мм	100	80	20	2.46	12.0
2	Графит, \varnothing 6 мм	Графит, \varnothing 6 мм	400	33	20	0.12	7.9
3	Графит, \varnothing 6 мм	Вольфрам	100	75–80	21–22	2.2	11.0
4	Вольфрам	Графит, \varnothing 3 мм	100	75–80	15–16	0.23	~ 0
5	Медь	Графит, \varnothing 6 мм	100	122	13	0.08	~ 0

Сравним эксперименты 1 и 2. В этих случаях катод и анод — это графитовые стержни диаметром 6 мм. Давление гелия и ток дуги для этих режимов специально подбирались таким образом, чтобы эрозия анода $\Delta m_a/\tau$ различалась более чем на порядок (почти в 20 раз). Тем не менее величина α при малой эрозии хотя и меньше, но не намного ($\alpha \sim 12$ и 8%). Это связано с тем, что малая эрозия получается при высоком давлении гелия, когда диффузия затруднена, и, возможно, что и в том, и в другом случаях концентрация углерода в плазме имеет близкие величины.

Сравнение экспериментов 1 и 3 показывает уже отмеченный факт, что материал катода не оказывает влияния на процесс образования фуллеренов. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, уровень катодной эрозии почти на два порядка меньше, чем анодной, поэтому поступление углерода с катода не существенно для образования фуллеренов. Во-вторых, через десятки секунд после начала разряда на катоде возникает образование (катодный депозит, или "гриб"), которое в дальнейшем и "работает катодом".

Если графитовый анод заменить на медный водоохлаждаемый (ср. эксперименты 1 и 5 в табл. 2), при котором, естественно, отсутствует поступление углерода в разряд с анода, то фуллерены в дуге просто не образуются. Можно предположить, что для этого случая уровня катодной эрозии не хватает для создания в плазме концентрации углерода, необходимой для образования фуллеренов. Однако это не так. Уменьшив диаметр катода, мы добились такой эрозии катода, которая была сравнима с анодной эрозией (ср. эксперименты 2 и 4 в табл. 2). Тем не менее в случае анодной эрозии $\alpha \sim 8\%$, а в случае катодной фуллеренов в саже нет ($\alpha \sim 0$). Значит дело не только в концентрации атомов углерода в плазме, но и в некотором "качестве" этих атомов.

Отметим, что при замене графитового анода на медный напряжение на дуге существенно снижается ($\Delta U \sim 7$ В). Возможно, это связано с тем, что в дуге с графитовым анодом в режимах, оптимальных для производства фуллеренов, реализуется положительное анодное падение [4], которое делает фуллереновую дугу весьма специфичным видом газового разряда. Однако подтвердить это предположение смогут только прямые зондовые измерения.

В заключение хочется отметить, что, по нашему мнению, дальнейшие феноменологические исследования вряд ли позволят получить информацию, достаточную для ответа на вопрос о механизме образования фуллеренов в плазме дугового разряда. Необходимо тщательно и надежно измерить параметры плазмы фуллереновой дуги и связать эти параметры с эффективностью образования фуллеренов.

Работа выполнена в рамках республиканской программы "фуллерены и атомные кластеры" и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 95-02-03588).

Список литературы

- [1] Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А. и др. // ЖТФ, 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76.
- [2] Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаузина Е.Э. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 5. С. 805.
- [3] Дюжев Г.А., Каратаев В.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2795.
- [4] Дюжев Г.А., Немчинский В.А., Школьник С.М. и др. // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1983. Вып. 10.