

02;04;12

Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов

© Д.В. Афанасьев, Г.А. Дюжев, В.И. Каратаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 27 октября 1998 г.

Выясняется влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. Модельными экспериментами показано, что наличие в зоне образования фуллеренов ионов углерода существенно увеличивает содержание фуллеренов в саже.

Причины высокой эффективности образования фуллеренов в дуговом разряде пока во многом остаются неясными [1], поэтому необходимо проведение некоторых модельных экспериментов, которые предоставили бы "информацию к размышлению" по этой проблеме. Целью настоящей работы являлось выяснение влияния заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. Многие авторы считают, что это влияние несущественно и рассматривают дуговой разряд только как эффективный источник паров углерода. Поэтому проведение прямых экспериментов по выяснению влияния заряженных частиц на процесс образования фуллеренов представляется нам весьма актуальным.

Давно известно [2], что разогреть графитовый стержень прямым накалом до температур, при которых было бы заметное испарение, весьма трудно из-за перегорания стержня. Для реализации идеи наших экспериментов высокочастотный разогрев графита в атмосфере гелия также не подходит из-за возможности возникновения ВЧ-разряда. Поэтому нами был изготовлен специальный макет, схема которого изображена на рис. 1.

Длинный графитовый стакан 1 с тепловым мостиком 2 вворачивался в водоохлаждаемый токовод 3. Внутри стакана по оси располагался подвижный графитовый стержень 4 диаметром 6 мм. Между стержнем 4 и дном стакана 1 зажигался дуговой разряд, причем анодом дуги являлось дно стакана. Дуга разогревала часть поверхности дна до таких температур, при которых с внешней его стороны происходило заметное испарение графита. Испаренный материал собирался на водоохлаждае-

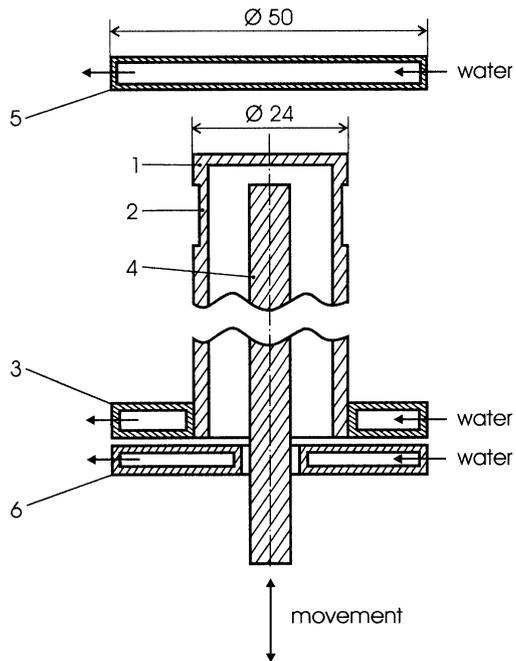


Рис. 1. Конструкция экспериментального макета: 1 — графитовый стакан, 2 — тепловой мостик, 3 — водоохлаждаемый токоввод, 4 — графитовый стержень, 5 — водоохлаждаемый сборник сажи, 6 — водоохлаждаемый экран.

мый сборник 5. Для того чтобы полностью исключить попадание паров углерода из внутренней полости стакана 1 на сборник 5 в приборе был предусмотрен водоохлаждаемый экран 6.

Прибор помещался в вакуумную камеру, которая перед разрядом откачивалась, а затем наполнялась гелием при давлении 70 Торг. Собранный со сборника 5 сажа анализировалась с помощью времяпролетного масс-спектрометра с высоким разрешением [3].

Были проведены эксперименты трех типов:

1. Между стаканом 1 и сборником 5 не подавалось разности потенциалов, т.е. происходило чисто термическое испарение графита в неионизированный гелий.

2. Между стаканом и сборником зажигался слаботочный разряд, анодом которого являлся сборник 5, а катодом — дно стакана.

3. Слаботочный разряд зажигался между стаканом и сборником, при этом анодом разряда являлся стакан 1.

Во всех проведенных экспериментах дно стакана разогревалось "внутренним" дуговым разрядом с током $I = 240$ А при напряжении ~ 24 В. Поэтому скорость испарения углерода во всех случаях была примерно одинаковой.

Первые эксперименты были проведены в приборе, в котором расстояние между стаканом 1 и сборником 5 было $d \sim 7$ мм. В этих условиях по данным масс-спектрометрии для экспериментов всех типов фуллеренов в саже было не более $(10^{-3} \div 10^{-2})\%$. Этот результат согласуется с результатами работ [4] и [5], в которых экспериментально показано, что и в дуговом разряде, и в газовой горелке зона образования фуллеренов отстоит от источника паров углерода на вполне определенное расстояние.

Поэтому в последующих экспериментах расстояние между стаканом и сборником было сделано 20 мм. Результаты экспериментов сводятся к следующему.

В экспериментах первого типа, как уже отмечалось, происходило чисто термическое испарение графита. Площадь теплового пятна на дне стакана, которое возникало при токе "внутренней" дуги 240 А, была ~ 0.5 см², эрозия $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ г/с, что соответствовало температуре поверхности графита $T \sim 3000$ К. При этих условиях нескольких минут эксперимента хватало для того, чтобы получить сажу, по массе достаточную для анализа, и вместе с тем дно графитового стакана не прогорало.

На рис. 2, а приведен масс-спектр образца сажи. Спектр позволяет надежно идентифицировать наличие фуллерена C₆₀, однако определить абсолютные значения содержания фуллеренов α в саже с помощью масс-спектрометрической методики трудно. С уверенностью можно только сказать, что $\alpha \sim 0.1\%$.

При неизменном разогреве графитового стакана был зажжен слаботочный ($I = 10$ мА) разряд между дном стакана (катод) и сборником сажи (анод). В этом случае ток разряда обеспечивался термоэмиссией с разогретого катода. Поэтому напряжение на разряде $U \sim 60$ В. Каких-либо изменений в масс-спектрах по сравнению с чисто термическим испарением замечено не было. На спектрах четко виден пик C₆₀, а

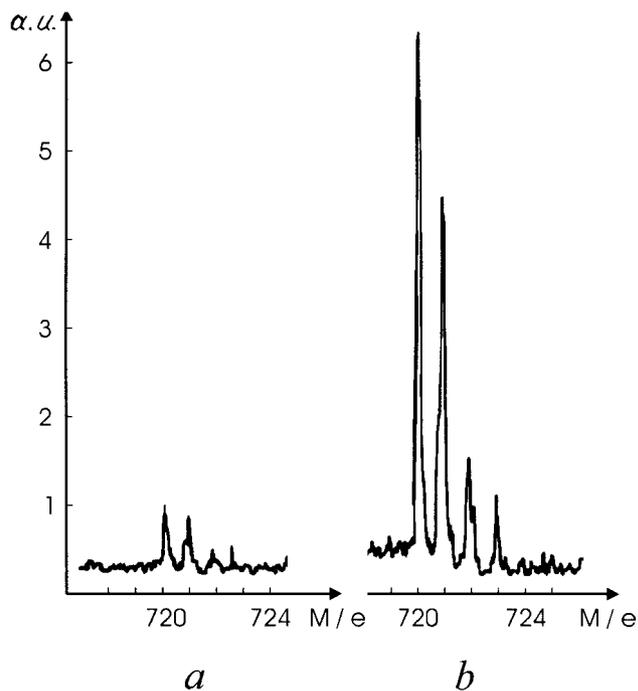


Рис. 2. Характерные масс-спектры образцов сажи: *a* — чисто термическое испарение графита, *b* — испарение графита с анода тлеющего разряда.

содержание $\alpha \sim 0.1\%$. Казалось бы, этот результат указывает на то, что наличие в объеме заряженных частиц не сказывается на процессе образования фуллеренов. Однако это не так.

В третьей серии экспериментов электроды были переполюсованы, так что теперь анодом разряда служило дно стакана, с которого и происходило испарение углерода. Для этого случая слаботочный разряд ($I \sim 10 \text{ mA}$) является классическим тлеющим разрядом (напряжение между электродами $U = 230 \text{ V}$), осложненным испарением углерода с анода. Масс-спектрометрический анализ сажи показал, что интенсивность пика C_{60} существенно выросла (рис. 2, *b*) и процентное содержание фуллеренов в саже достигло $\alpha \sim (2 \div 3)\%$.

Такое существенное различие между результатами проведенных экспериментов можно объяснить, если вспомнить особенности распределения потенциала в слаботочных разрядах. Если испарение углерода происходит с катода, то некоторая часть (обычно в слаботочных разрядах степень ионизации $\sim 10^{-5} \div 10^{-7}$) испарившихся атомов углерода ионизируется вблизи катода электронами, эмитированными катодом и ускоренными на прикатодном падении потенциала. Большая часть образовавшихся в прикатодном слое ионов углерода возвращается электрическим полем на катод, на поверхности которого и происходит их рекомбинация. Кроме того, ионы углерода, возникающие в столбе разряда за счет объемной ионизации, под действием электрического поля также диффундируют к катоду. Поэтому в анодной области плазмы, где в основном и происходит образование фуллеренов, концентрация ионов углерода невелика и они не оказывают существенного влияния на процесс образования фуллеренов.

Иное дело, если испарение углерода происходит с анода. В тлеющем разряде обычно реализуется положительное анодное падение потенциала, которое ускоряет поток электронов из плазмы на анод. В гелии с медным катодом нормальное катодное падение $U_c = 177 \text{ V}$ [6]. Экспериментальное напряжение между электродами $U_a = 230 \text{ V}$. Поскольку падение потенциала на плазме положительного столба обычно мало, то в нашем случае, по-видимому, величина положительного анодного падения довольно велика $U_a \sim 50 \text{ V}$. Испарившиеся с анода атомы углерода ионизируются потоком электронов, ускоренных на анодном падении. Образовавшиеся ионы задерживаются электрическим полем анодного слоя и полностью поступают в плазму. Электрическое поле в плазме заставляет диффундировать их к сборнику сажи. Поэтому концентрация ионов в зоне образования фуллеренов в этом случае должна быть существенно выше.

Таким образом проведенные эксперименты достаточно убедительно показали, что если в зоне образования фуллеренов присутствует достаточное количество заряженных частиц, то эффективность образования фуллеренов существенно увеличивается.

Следует отметить, что все проведенные эксперименты соответствовали низкой концентрации паров углерода (скорость эрозии $\sim 10^{-5} \text{ g/s}$). В дуговом разряде концентрация углерода на несколько порядков выше (обычная скорость эрозии анода в режимах, оптимальных для образования фуллеренов, $\sim 10^{-3} \text{ g/s}$). Но в дуге и концентрация плазмы

существенно выше, чем в тлеющем разряде. Поэтому, по нашему мнению, при рассмотрении различных механизмов образования фуллеренов в дуговой плазме необходимо учитывать наличие заряженных частиц.

Отметим также, что и в дуговом разряде процесс образования фуллеренов кардинальным образом зависит от того, откуда поступают пары углерода — с катода ($\alpha \sim 0$) или с анода ($\alpha \sim 8\%$) [7].

Авторы благодарят А.А. Богданова за помощь в проведении экспериментов и дискуссии по поводу полученных результатов.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры", проект 98056.

Список литературы

- [1] *Dyuzhev G.* // Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 61–68.
- [2] *Ryschkewitsch E.* // Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie. 1925. Bd. 3. Nr. 2. S. 54–70.
- [3] *Мамырин Б.А., Каратаев В.И., Шмик Д.В.* // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 82.
- [4] *Дюжев Г.А., Каратаев В.И.* // ФГТ. 1994. Т. 36. В. 9. С. 2795.
- [5] *Нотманн К.Н.* // Lambda Highlights. 1994. N 43.
- [6] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
- [7] *Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А.* и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 2. С. 125–128.