

04;07;12

Спектральные характеристики дугового разряда атмосферного давления в процессе синтеза фуллереновых производных

© Н.Г. Внукова,^{1,2} В.А. Лопатин,¹ Н.В. Булина,¹ Г.Н. Чурилов^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: churilov@iph.krasn.ru

² Красноярский государственный педагогический университет,
660049 Красноярск, Россия

(Поступило в Редакцию 27 февраля 2007 г. В окончательной редакции 28 августа 2007 г.)

Представлены результаты измерений электронной концентрации и температуры при введении элементов с различным потенциалом ионизации в углеродно-гелиевую плазму, которая образуется в высокочастотном дуговом разряде атмосферного давления. Также исследовано влияние вводимых элементов на относительное содержание фуллеренов в углеродном конденсате. Параметры плазмы определялись методами эмиссионного спектрального анализа непосредственно в процессе синтеза фуллереновых производных со скандием, натрием и кремнием. Исследовано изменение интенсивностей атомарных и молекулярных линий излучения плазмы в зависимости от расстояния до оси угольной дуги при введении допирующих веществ. Найдены оптимальные температурные условия синтеза фуллереновых производных со Sc, Na и Si.

PACS: 81.05.Tr

Введение

Фуллереновые производные обладают большим разнообразием оптических, механических, физических и химических свойств. С их помощью пытаются решить проблемы микроэлектроники, высокотемпературной сверхпроводимости, медицины [1–4]. Для решения всех этих вопросов необходимы новые вещества с хорошо выраженными новыми уникальными свойствами. Для медицины необходимы вещества-прекурсоры, которые растворяются в воде и содержат металлы, уничтожающие вирусы и микробы. Для электроники нужны вещества, которые легко, под сравнительно небольшим внешним воздействием, осуществляют переход металл–диэлектрик.

Условия получения фуллеренов при давлении гелия 100–200 торр известны уже более шестнадцати лет [5,6], а при атмосферном давлении — более одиннадцати [7]. Известно, что получение металлофуллеренов при низком давлении более эффективно, чем при высоком. Полной теории образования как фуллеренов, так и металлофуллеренов, пока не существует, хотя в этом направлении достигнуты существенные результаты [8,9]. Следует отметить, что для более ясного понимания процессов образования как фуллеренов, так и фуллереновых производных, необходимо располагать информацией об основных параметрах плазмы, которые оказывают влияние на скорость образования, а значит, и на количественный выход продуктов.

С другой стороны, методы лазерного распыления, ионной имплантации и электродугового метод позволяют получать металлофуллерены только в незначительных количествах [10–12]. Многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процесс

образования фуллеренов и металлофуллеренов наиболее эффективно происходит в условиях электрической дуги [10,13]. Показано, что углерод, находящийся в канале дугового разряда в виде атомов и ионов, последовательно образует цепочки, кольца и более сложные объекты, являющиеся непосредственными предшественниками фуллеренов [14]. Найдены температурные области, где углеродные цепочки и кольца начинают трансформироваться в фуллерен [15]. Данная работа посвящена поиску путей оптимизации синтеза фуллереновых производных.

Экспериментальная часть

Синтез фуллереновых производных выполнялся при атмосферном давлении в плазмохимическом реакторе [7]. Питание дуги осуществлялось одновременно постоянным и высокочастотным токами. Конструкция камеры была дополнена кварцевыми окнами для регистрации излучения плазмы. С помощью системы линз излучение проецировалось на щель спектрографа. Подача дополнительно вводимых веществ (Sc, Na, Si) была выполнена через осевое отверстие графитового электрода при помощи устройства для подачи пробы [16]. Данное устройство позволяет вводить распыляемое вещество в наиболее нагретую часть разряда и увеличивать время нахождения в плазме, что соответственно приводит к росту числа столкновений с кластерми — предшественниками фуллеренов.

Исследование спектральных характеристик плазмы осуществлялось по методике, описанной ранее [17]. Спектры регистрировались на фотопленку, далее сканировались и оцифровывались. Исследования проводились

Изменение параметров плазмы в зависимости от типа и количества вводимых веществ

Вводимые вещества	T, K	n_e, cm^{-3}	Количество допанта в фуллереновом экстракте бензолом, %	Выход фуллеренов, %
Нет	7250	$3 \cdot 10^{17}$	—	10
Sc	—	—	0.002	—
Sc ₂ O ₃ + 5%MgO	4900	$5.17 \cdot 10^{12}$	0.002	—
Sc ₂ O ₃ + 20%MgO	4650	$1.67 \cdot 10^{12}$	0	—
Sc ₂ O ₃ + 50%MgO	4150	$3.83 \cdot 10^{11}$	0	—
NaCl	—	—	0.003	5.2
NaCl + 17%MgO	6650	$1.26 \cdot 10^{17}$	< 0.003	8.2
NaCl + 50%MgO	5300	$1 \cdot 10^{16}$	< 0.003	7.2
NaCl + 83%MgO	4650	$1.58 \cdot 10^{15}$	< 0.003	5.3
Si	—	—	0.006	4.4
Si + 17%MgO	7250	$3.16 \cdot 10^{17}$	> 0.01	10.2
Si + 50%MgO	5950	$3.98 \cdot 10^{16}$	0.01	8.1
Si + 83%MgO	5000	$5.03 \cdot 10^{15}$	0.003	7.7

в диапазоне длин волн наиболее интенсивных линий вышеперечисленных элементов.

Введение разного количества порошка MgO вызывало изменение параметров плазмы (абсолютных значений электронной концентрации и температуры), которые рассчитывались методом относительных интенсивностей спектральных линий. Для расчета использовались как атомные (278 и 285.2 nm), так и ионные (279.6 nm) линии магния.

С целью выделения фуллереновых производных углеродный конденсат, образующийся на стенках камеры, собирался и заливался бензолом. Фильтрация проводилась через бумажный фильтр марки ФС-III. Далее растворитель выпаривался при нормальных условиях до образования порошка.

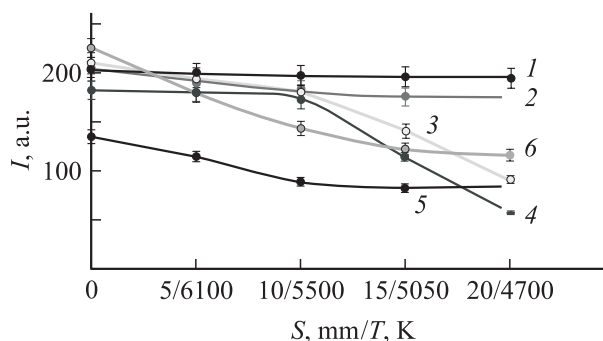
Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния температуры и электронной концентрации (n_e) на синтез фуллеренов со скандием, кремнием и натрием представлены в таблице. Введение Sc₂O₃, NaCl и Si сильно уменьшило выход фуллеренов, а добавление к ним MgO (до 17%) компенсировало это изменение. С увеличением содержания MgO во вводимом веществе выход фуллеренов упал, так же как и концентрация допированных фуллеренов в фуллереносодержащей саже. Таким образом, экспериментальные результаты показали, что понижение выхода фуллереновых производных со Sc, Na и Si связано с уменьшением электронной концентрации.

Во всех случаях в эмиссионных спектрах излучения фуллереновой плазмы наблюдались атомарные линии вводимых веществ, что говорит о наличии атомов Sc, Na и Si, способных образовать фуллереновые производные. Рентгенофазовые исследования фуллереносодержащей сажи показали, что только в случае введения Sc₂O₃ наблюдаются рефлексы допирующего вещества.

В остальных случаях происходит полное распыление вводимых веществ, т.е. только Sc₂O₃ атомизируется не полностью.

Проведено исследование изменения интенсивности атомарных и молекулярных линий излучения плазмы в зависимости от расстояния до оси дуги разряда при введении допирующих веществ (см. рисунок). Излучение плазмы регистрировалось на разных расстояниях (S) от оси дуги. Спектральные линии углеродных атомов и молекул присутствуют во всем исследованном диапазоне. Линии атомов металлов практически исчезают на расстоянии 20 nm от оси дуги, что связано с образованием кластеров, и соответственно атомарное состояние металла не наблюдается уже с 4700 K (см. рисунок). Как известно, фуллерены формируются при температуре менее 3000 K [13]. Таким образом, температурные области атомарного состояния металла и образования фуллеренов для дуги при атмосферном давлении не совпадают. Для эффективного синтеза фул-



Распределение интенсивности излучения спектральных линий и температуры от расстояния до оси дуги: 1 — атомарная линия C (247.85 nm); 2 — полоса секвенции системы Свана молекулы C₂ (438.25 nm); 3 — атомарная линия Na (330.23 nm); 4 — атомарная линия Si (250.68 nm); 5 — атомарная линия Sc (301.93 nm); 6 — ионная линия Sc (255.23 nm).

лереновых производных необходимо осуществлять совмещение низкотемпературной части углеродной плазмы с высокотемпературным потоком плазмы допирующего вещества.

Анализы полученных веществ, выполненные методами рентгеноструктурного анализа, масс-спектро스코пии с лазерной абляцией, электронной спектроскопии поглощения, не позволили зарегистрировать каких-либо отличий состава синтезированных веществ от обычной смеси фуллеренов в пределах чувствительности привлеченных методов.

Выводы

Впервые на основе экспериментальных исследований установлено, что в дуге атмосферного давления низкий выход металлофуллеренов связан с тем, что металлы практически отсутствуют в ионном и атомарном состояниях в температурной области образования фуллеренов. Температура области коагуляции металлов в кластеры значительно выше температуры области эффективного образования фуллеренов.

Следовательно, для эффективного синтеза фуллереновых производных необходимо совмещать низкотемпературную часть углеродной плазмы с высокотемпературным потоком плазмы допирующего вещества. Это можно осуществить, распылив вещество-допант независимым плазменным источником и совместив температурную зону с атомизированным веществом с температурной областью формирования фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 06-08-00331).

Список литературы

- [1] *Moussa F., Chretien P., Doubois P.* // *Fullerene Sci. Techn.* 1995. Vol. 3. N 3. P. 333–342.
- [2] *Jencen A.W., Wilson S.R., Shuster D.I.* // *Biogr Med. Cem. Lett.* 1996. N 4. P. 767–779.
- [3] *Киселев О.И., Козелецкая К.Н., Меленевская Е.Ю.* и др. // *ДАН.* 1998. Т. 361. № 4. С. 547–549.
- [4] *Багрий Е.И., Караулова Е.Н.* // *Нефтехимия.* 2001. Т. 41. № 5. С. 323–342.
- [5] *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K.* et al. // *Nature.* 1990. Vol. 347. P. 354–356.
- [6] *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C.* et al. // *Nature.* 1985. Vol. 318. P. 162–167.
- [7] *Чурилов Г.Н.* // *ПТЭ.* 2000. № 1. С. 5–15.
- [8] *Churilov G., Fedorov A., Novikov P.* // *Carbon.* 2003. Vol. 41. N 1. P. 173–178.
- [9] *Churilov G., Novikov P., Tarabanko V.* et al. // *Carbon.* 2002. Vol. 40. N 6. P. 891–896.
- [10] *Елецкий А.* // *УФН.* 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
- [11] *Chai Y., Guo T., Jin C.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 7564–7568.
- [12] *Nakamura T., Ishikawa K., Goto A.* et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12. P. 1908–1911.
- [13] *Дюжнев Г.А., Каратаев В.И.* // *ФТГ.* 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.
- [14] *Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А.* // *ЖТФ.* 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129.
- [15] *Горелик О.П., Дюжнев Д.В., Новиков В.М.* и др. // *ЖТФ.* 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 134–137.
- [16] *Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В.* и др. // *Наука — производству.* 2003. № 3. С. 52–54.
- [17] *Сыченко Д.П., Внукова Н.Г., Лопатин В.А.* и др. // *ПТЭ.* 2004. № 3. С. 1–4.