

©1995

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ ДЕПОЗИТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУЛЛЕРЕНОВ ДУГОВЫМ СПОСОБОМ

*Ю.С.Грушко, В.М.Егоров, И.Н.Зимкин, Т.С.Орлова, Б.И.Смирнов*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
(Поступила в Редакцию 26 декабря 1994 г.)

С использованием методов оптической микроскопии, микротвердости, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено комплексное изучение некоторых физико-механических свойств материала катодных депозитов, образующихся при получении фуллеренов дуговым способом. Установлено, что по сравнению с графитом материал депозитов демонстрирует значительное уширение рентгеновских линий и в отдельных областях повышенную микротвердость. Сделан вывод о том, что указанные эффекты обусловлены наличием в депозитах локальных микроискажений и мелкодисперсных областей, возможно включающих в себя скопления связок из нанотруб. Термометрические измерения показали, что при нагревании до 1000 К наблюдаются обратимые и необратимые экзотермические тепловые эффекты.

Открытие  $C_{60}$  и его получение в значительных количествах вызвало большой интерес к исследованию фуллеренов [1,2]. Более того, оказалось, что при производстве фуллеренов в электрической дуге на катоде образуются углеродные наросты (депозиты), которые содержат так называемые нанотрубы — гигантские удлиненные фуллерены [3,4]. Механизм образования и роста таких нанотруб в дуговом разряде до сих пор неясен. Не изучены в достаточной степени и свойства материала депозитов, содержащих нанотрубы и их связки.

В настоящей работе приводятся и сопоставляются результаты исследования указанных выше депозитов рентгеновским методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также данные об их микротвердости. Установлено, что по сравнению с графитом материал депозитов в некоторых областях демонстрирует повышенную микротвердость и значительное уширение рентгеновских линий. Сделан вывод о том, что наблюдаемые эффекты обусловлены наличием в депозитах локальных микроискажений. Термометрические измерения показали, что при нагревании депозитов до 1000 К наблюдаются экзотермические тепловые эффекты.

## 1. Экспериментальная методика

Катодные депозиты образовывались в процессе получения фуллеренов при испарении графитовых спектральных углей в дуге постоянного тока в атмосфере гелия. В качестве катода использовался массивный блок графита марки МПГ-4. Депозит нарастал на катоде в виде стержня неправильной ребристой огранки. При этом типичные значения параметров испарения были следующие: сила тока 100–110 А, напряжение на дуге промежутке 25–28 В, давление гелия 180–220 Торг. Использовался анод диаметром 6 мм и длиной 200 мм, скорость его испарения составляла 40 мм/мин.

Полученные депозиты разрезались вдоль или поперек оси роста. Кроме того, из их центральной части получался порошкообразный материал. Рентгеноструктурные и термометрические исследования проводились как на порошках, так и на массивном материале. Микротвердость измерялась на поверхностях срезов. Полученные результаты сопоставлялись с подобными измерениями для чистого графита и материала электрода.

Измерения тепловых эффектов в материале депозитов проводились на дифференциальном калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в температурном диапазоне 400–1000 К по методике [5]. При измерениях образец помещался в золотую капсулу и нагревался с постоянной скоростью вместе с эталоном (графит), находящимся в эталонной камере; в процессе нагревания регистрировалась энергия, поглощаемая или выделяемая образцом.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны типичные фотографии поперечного (*a*) и продольного (*b*) сечений стержней-депозитов. Видно, что центральная часть поперечного сечения представляет собой периодическую структуру в виде эллипсов (или окружностей) темного и серого цвета. Наблюдаются также и широкие области (кольца) того или иного цвета. Наружная область поперечного сечения отличается по структуре от центральной части и как бы состоит из кусочков неправильной формы («протуберанцев»), относительно слабо соединенных с нею. Эта область относительно легко может быть отделена от центральной части.

Продольное сечение (рис. 1, *b*) также демонстрирует как бы две части: центральную и «протуберанцы». В центральной части наблюдается указанная выше периодическая структура, однако линии этой структуры расположены не вдоль оси депозита, а напоминают по форме параболы, выпуклые в сторону катода.

Рентгенографические данные по угловому распределению интенсивности рефлексов (002) и (004) для материала депозита в сравнении с графитом представлены на рис. 2. Длина волны излучения  $\lambda = 1.937 \text{ \AA} (K_{\alpha} \text{Fe})$ . Видно, что дифракционные линии от депозита соответствуют подобным графитным линиям, однако они смещены в сторону меньших углов и значительно расширены по сравнению с линиями графита. Указанные эффекты наблюдаются как на сплошных, так и на порошкообразных образцах и сохраняются при нагревании образца до 1000 К.

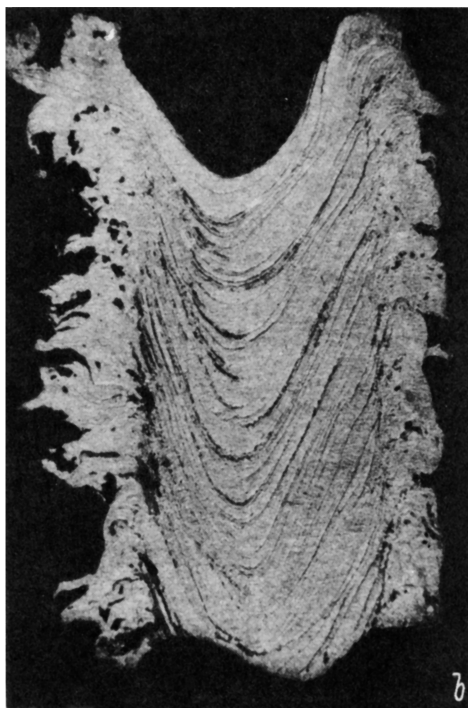
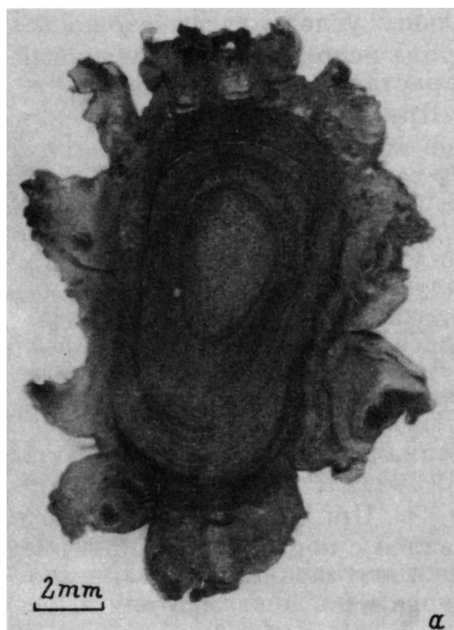


Рис. 1. Фотографии поперечного (а) и продольного (b) сечений катодного депозита.

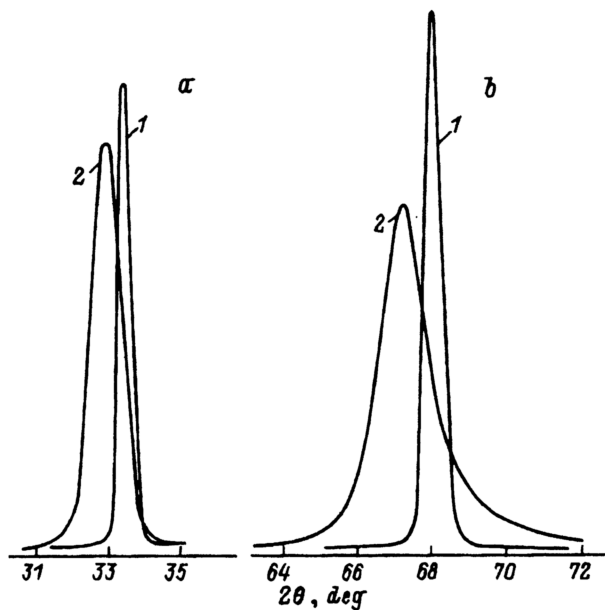


Рис. 2. Угловое распределение интенсивности рефлексов (002) (а) и (004) (b) для графита (1) и материала депозита (2).

Количественная оценка относительной разницы параметра решетки  $a$  по смещению рефлексов материала катодного депозита дает величину порядка  $\Delta a/a \approx 10^{-2}$ . Это довольно большая разница, и она вряд ли может быть объяснена наличием остаточных напряжений, возникающих за счет градиента температур при образовании депозита.

Что касается расширения рентгеновских линий, то в принципе оно может быть обусловлено двумя причинами [6]: наличием так называемых микроискажений второго рода или существованием областей когерентного рассеяния малого размера. Указанные микроискажения (остаточные напряжения второго рода, по терминологии Н.Н.Давиденкова [6]) характеризуются относительной дисперсией параметра решетки на микроуровне  $\eta$ , возникающей, например, при наличии в решетке дислокаций. Области когерентного рассеяния определяются размером  $D$ , величина которого обычно близка к размеру блоков мозаики. Значения  $\eta$  и  $D$  могут быть определены по результатам уширения рентгеновских отражений двух порядков [6].

В работе было проведено разделение возможных эффектов уширения рентгеновских линий депозитов. При этом использовались соотношения  $\Delta\beta^2 = \beta_d^2 - \beta_0^2$  и  $\Delta\beta = \beta_\eta + \beta_D$ , где  $\beta_0$  и  $\beta_d$  — соответственно интегральные ширины линий исходного графита и депозита,  $\Delta\beta$  — общее уширение соответствующего рефлекса, обусловленное эффектами микроискажений ( $\Delta\beta_\eta$ ) и малого размера блоков ( $\Delta\beta_D$ ). Как оказалось, основной причиной наблюдаемого размытия рентгеновских ли-

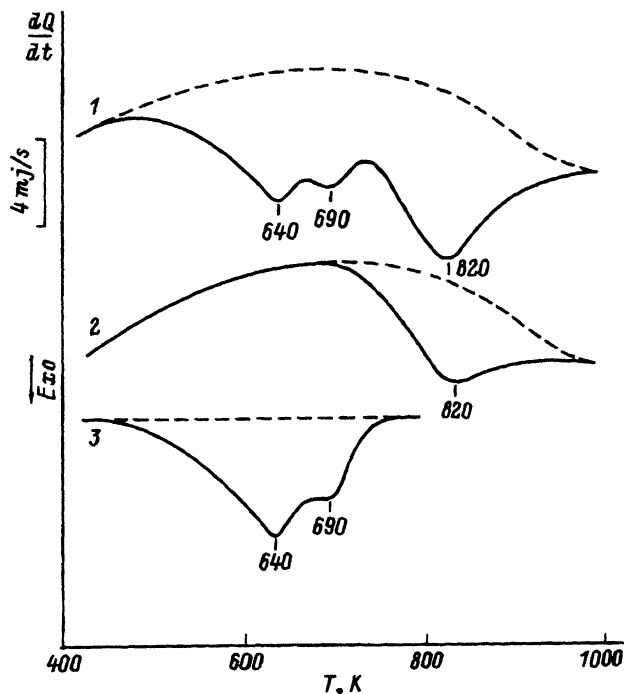


Рис. 3. ДСК кривые нагревания (40 K/min) образцов депозитов.

1 — исходный образец, 2 — повторное нагревание после охлаждения от 1000 до 400 К, 3 — разница между кривыми 1 и 2. Минимумы на кривой 1 соответствуют температурам 640, 690 и 820 К. Штриховыми линиями на 1 и 2 показана базовая кривая, полученная на эталонных образцах сапфира и чистого графита.

ний депозитов является наличие микроискажений, величина которых  $\eta \approx 8 \cdot 10^{-3}$ . Размер блоков, по рентгеновским данным,  $D \approx 10^3 \text{ \AA}$ . Если считать, что полученные значения микроискажений полностью обусловлены наличием дислокаций, то плотность этих дислокаций в материале должна быть порядка  $10^{11} \div 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [7].

Измерения микротвердости  $H$  катодных депозитов показали большой разброс значений  $H$  от 0.4 до 8 GPa, т.е. на порядок. Полученные малые значения  $H$  соответствуют микротвердости графита, а большие, очевидно, связаны с какими-то мелкодисперсными областями, возможно включающими в себя скопления из нанотруб.

Результаты термометрических измерений депозитов в диапазоне 400–1000 K представлены на рис. 3. Видно, что при нагревании исходного образца наблюдаются экзотермические тепловые эффекты (кривая 1). При этом экзотермический процесс проявляется сложным образом и состоит из трех перекрывающихся пиков, температуры экстремумов которых равны 640, 690 и 820 K. При повторном нагревании охлажденного со скоростью 40 K/min образца на кривой ДСК наблюдается только один высокотемпературный пик (кривая 2). Суммарная энтальпия процесса тепловыделения составляет  $Q_1 = 1.03 \text{ kJ/g}$ . Необратимая в процессе термоциклирования часть экзотермического процесса (кривая 3) проявляется в виде двух перекрывающихся пиков. Этой части соответствует энтальпия  $Q_2 = 0.39 \text{ kJ/g}$ .

Обнаруженные необратимые экзотермические эффекты указывают на отсутствие термостабильности в исследованных образцах катодных депозитов. Причиной нестабильности могут быть как структурные изменения, происходящие в образце в процессе нагревания, так и факторы, связанные, например, с десорбцией газов, поглощенных при получении депозитов, или взаимодействием образца с газовой средой в камере калориметра при нагревании.

Таким образом, комплексное изучение методами микротвердости, ДСК и рентгеновской дифракции некоторых физико-механических свойств катодных депозитов, образующихся при дуговом способе получения фуллеренов, показывает отличие их от подобных свойств чистого графита. Появление особенностей в изученных свойствах депозитов связано скорее всего с особенностями условий их образования и возникновения в них при этом специфических структур и микроискажений.

Настоящая работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры».

#### Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.F. Nature **318**, 6042, 162 (1985).
- [2] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Nature **347**, 6291, 354 (1990).
- [3] Iijma S., Ichihashi T., Ando Y. Nature **356**, 6372, 776 (1992).
- [4] Wang X.K., Lin X.W., Dravid V.P., Ketterson J.B., Chang R.P.H. Appl. Phys. Lett. **62**, 16, 1881 (1993).
- [5] Егоров В.М., Шпейзман В.В., Кременская И.П. Письма в ЖТФ **19**, 19, 49 (1993).
- [6] Васильев Д.М., Смирнов Б.И. УФН **73**, 3, 503 (1961).
- [7] Смирнов Б.И. ФММ **20**, 4, 623 (1965).