

02;04;12

Потоки углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов

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

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

(Поступило в Редакцию 12 сентября 2000 г.)

Измерены радиальные массы углерода из межэлектродного зазора дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов. На базе полученных экспериментальных результатов сделаны определенные заключения о трансформации углеродных частиц в газоплазменной струе.

1. Дуговой разряд с графитовыми электродами в атмосфере гелия является самым простым и эффективным методом получения фуллеренов. Однако экспериментальных исследований этого вида разряда пока явно недостаточно [1–5]. Известно, что в обычном сильноточном дуговом разряде при давлениях, близких к атмосферному, возникает осевая плазменная струя, которую формируют как тепловые процессы, так и собственное магнитное поле дуги [6]. При малых расстояниях между электродами осевая струя может трансформироваться в веерную плазменную струю, вытекающую из межэлектродного зазора [7]. В случае фуллереновой дуги к гелиевой струе подмешиваются атомы углерода, испарившиеся с анода. При разлете углеродного пара в плазменной струе происходит трансформация углерода — образуются фуллерены, ассоциаты, нанокластеры, агрегаты и сажевые частицы [8]. В работе сделана попытка с помощью зондов, собирающих углерод, получить сведения о такой трансформации.

2. Дуга горела между двумя вертикально расположенными графитовыми электродами диаметром 6 мм в вакуумной камере диаметром 180 мм. Основные измерения были проведены в режиме, оптимальном для производства фуллеренов: ток дуги 70 А, давление гелия 60 Торг, межэлектродное расстояние 4 мм. Вокруг дуги на различных расстояниях r от оси располагались собирающие углерод зонды, которые представляли собой вольфрамовые проволоки диаметром $2a = 1.5$ мм и длиной $L = 60$ мм, ориентированные параллельно оси. После окончания разряда определялась масса сажи, высадившейся на отдельные зонды, $m(r)$ и полная масса углерода, вылетевшая из межэлектродного зазора дугового разряда, m_0 .

3. Осаждение примеси на зонд в потоке газа принято характеризовать параметром захвата $\varepsilon(r)$ [9], который определяет отношение потока примеси к потоку, задаваемому прямолинейным движением примесных частиц. Для одиночного зонда параметр захвата $\varepsilon(r) = (m/m_0)/a/\pi r$, где a — радиус зонда.

В процессе горения разряда углерод высаживается на зонд и его эффективный диаметр увеличивается. На рис. 1, *a* приведена временная зависимость максимального диаметра зонда, полученного при обработке

фотографий зонда, сделанных во время горения разряда. Видно, что при $t < 3$ мин экспериментальные точки можно аппроксимировать прямой линией. Несовпадение результата экстраполяции на $t = 0$ с диаметром зонда (для $r = 12$ мм), возможно, связано с пусковой эрозией дуги. Форма напыленного на зонд слоя углерода от времени зависит слабо (рис. 1, *b*). Если за границу струи принять полуширину распределения массы по длине зонда, то угол раскрытия струи получается $\sim 100^\circ$, во всяком случае при $r < 30$ мм.

Величина m_0 определяется многими, зачастую неконтролируемыми факторами, и измерение зависимостей $m(r)$ необходимо проводить в процессе одного эксперимента. Поэтому во всех экспериментах было выбрано время горения разряда $t = 3$ мин, когда при малых r диаметр проволочек за счет высадившегося

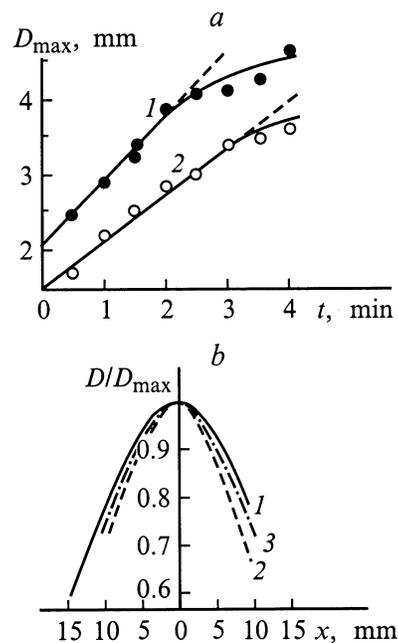


Рис. 1. Зависимость максимального диаметра зонда от времени горения разряда при $r = 12$ (1), 20 мм (2) и относительные распределения высадившейся массы углерода по длине зонда при $r = 12$ мм; $t = 1$ (1), 2 (2) и 2.5 мин (3) (b).

углерода увеличивался практически линейно, а при больших r высадившуюся массу можно было надежно взвесить. При вычислении параметра захвата исходный диаметр зонда $2a = 1.5 \text{ mm}$ был увеличен на величину $\delta = 1/4(D_{\text{max}} - 2a)$ (линейное усреднение по времени и по рабочей длине зонда), а величина D_{max} измерялась после окончания разряда.

Зависимости параметра захвата от r представлены на рис. 2. Каждая экспериментальная точка на этом рисунке является результатом усреднения по 4 экспериментам. Несмотря на то что величины m_0 в отдельных экспериментах различаются до 1.5 раза, отношение (m/m_0) сохраняется постоянным с точностью не хуже 10%. Это говорит о том, что свойства струи слабо зависят от количества углеродной присадки.

Из рис. 2 видно, что при малых r параметр захвата $\varepsilon(r) > 1$. С ростом r параметр захвата $\varepsilon(r)$ уменьшается, а при $r > 50 \text{ mm}$ становится меньше 1. Эксперименты показали, что $\varepsilon(r)$ уменьшается с ростом давления гелия. Например, при $r = 15 \text{ mm}$ $\varepsilon(r) \sim 5$ при давлении гелия 30 Torr и ~ 2 при давлении 180 Torr.

4. Простейшие оценки показывают, что в условиях эксперимента любые углеродные частицы полностью увлекаются потоком гелия. В этом случае, если обтекание зонда потоком осуществляется в ламинарном и безвихревом режиме, углеродные частицы (атомы, фуллерены, ассоциаты, нанокластеры) могут попасть на зонд только за счет диффузии поперек трубок тока.

Проведем некоторые оценки. Сечение рассеяния σ оценивалось в приближении столкновения упругих шаров $\sigma = \pi/4(D_P + D_{\text{He}})^2$ (D_P — диаметр различных углеродных частиц, D_{He} — диаметр атома гелия, $D_{\text{He}} = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$). Длина свободного пробега $\lambda = 1/\sigma N$. Концентрация атомов гелия $N = P_{\text{He}}/kT$. Коэффициент диффузии $D = 1/3\lambda\bar{v}$, (\bar{v} — тепловая скорость атомов гелия).

Если в качестве времени диффузии τ взять время пролета частицей области, где расположен зонд, $\tau = 2a/v_0$ (v_0 — скорость невозмущенного потока), то диффузи-

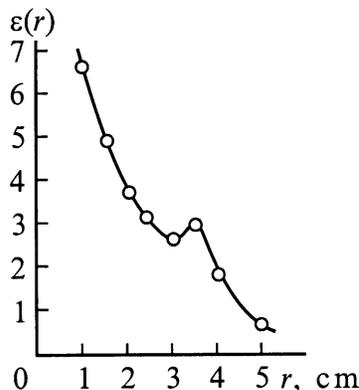


Рис. 2. Зависимость безразмерного параметра захвата $\varepsilon(r)$ от расстояния r от оси разряда.

Частица	$D_P, \text{ cm}$	$\varepsilon(r)$				
		$T, \text{ K}$	10^3		10^4	
			$v_0, \text{ cm/s}$	10^3	10^4	10^3
Атом	$3 \cdot 10^{-8}$		1.3	0.41	7.3	2.31
Фуллерен	$7 \cdot 10^{-8}$		0.72	0.23	4.1	1.30
Ассоциат	$3 \cdot 10^{-6}$		0.02	0.006	0.11	0.035

онная длина $L = (D\tau)^{1/2}$. В этом случае на зонд могут высадиться частицы, которые находятся в трубках тока, отстоящих от нулевой трубки на расстояние L , и параметр захвата можно оценить как $\varepsilon \sim L/a$.

В таблице для давления гелия $P_{\text{He}} = 60 \text{ Torr}$ и диаметра зонда $2a = 1.5 \text{ mm}$ приведены оценки параметра захвата для трех сортов углеродных частиц. Вычисление было проведено для двух значений температуры T и скорости потока v_0 . Из сопоставления таблицы и рис. 2 видно, что при малых r экспериментальным значениям $\varepsilon(r)$ могут удовлетворить только атомы углерода и то при вполне определенных значениях T и v_0 . Напротив, при больших r $\varepsilon < 1$ получается только для ассоциатов. Полученное соответствие качественно вполне разумно. В частности, в работе [10] было показано, что область образования фуллеренов расположена при $10 \text{ mm} < r < 30 \text{ mm}$. Однако для каких-либо количественных заключений по этому поводу необходимо проведение расчетов.

Авторы благодарят А.А. Богданова за дискуссии.

Работа выполнена в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" (комплексный проект № 3) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16928).

Список литературы

- [1] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 347. P. 354.
- [2] Афанасьев Д.В., Блинов И.Л., Богданова А.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76.
- [3] Бубнов В.П., Краинский И.С., Лаухина Е.Э., Ягубский Э.Я. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 5. С. 805–809.
- [4] Huczko A., Lange H., Byszewski P. et al. // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 1267.
- [5] Belz T., Find J., Herein D. et al. // Ber. Bunsengers. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. N 4. P. 712.
- [6] Ramakrishnan S., Stokes A., Lowke J. // J. Phys. D. 1978. Vol. 11. P. 2267–2280.
- [7] Нерушев О.А., Сухинин Г.И. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 41–49.
- [8] Горелик О.П., Дюжнев Г.А., Новиков Д.В. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 118–125.
- [9] Натансон Г.Л. // ДАН. 1957. Т. 112. Вып. 1. С. 100–103.
- [10] Дюжнев Г.А., Каратаев В.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.