

04;05;06;12

Структура фуллереновой сажи на различных стадиях образования при электродуговом испарении графита

© О.П. Горелик,³ Г.А. Дюжев,¹ Д.В. Новиков,² В.М. Ойченко,¹ А.А. Ситникова¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dgan@hm.csa.ru

² Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,

Санкт-Петербург, Россия

³ Фирма „ФОМА“, Хьюстон, США

(Поступило в Редакцию 29 декабря 2001 г.)

Методами электронной микроскопии изучена структура нанокластеров углеродной сажи, осажденной на зонд в различных областях дугового разряда при испарении графита в условиях синтеза фуллеренов. Установлено, что пространственная сетка нанокластеров сажи образована чередующимися областями повышенной плотности или ассоциатами углеродных частиц.

Обнаружено два типа нанокластеров с корреляционным радиусом ассоциатов, равным 0.6–0.8 и 1.6–2.2 nm соответственно. Нанокластеры первого типа составляют основу микрочастиц сажи и их структура практически не меняется с увеличением расстояния r сажесборника от оси разряда в исследованном диапазоне значений $r = 1–9$ см. Рассчитанный на основе скейлинговых соотношений эффективный радиус R_0 „элементарных“ частиц, формирующих ассоциаты в нанокластерах сажи первого типа, составляет 0.15–0.17 nm и близок по величине к газокинетическому радиусу атомов углерода.

Нанокластеры второго типа обнаружены в саже при $r > 3$ см. Рассчитанная для них величина R_0 составляет 0.6–0.9 nm и уменьшается с увеличением r , что позволяет предположить присутствие в таких нанокластерах ассоциатов молекул фуллерена.

В работе [1] была изучена структура углеродной сажи, полученной при испарении в дуговом разряде в условиях синтеза фуллеренов. Показано, что сажа характеризуется многоуровневой структурой, зависящей от масштаба изучения. „Элементарными“ частицами сажи являются либо фуллерены, либо углеродные частицы, имеющие размер порядка размера фуллеренов („неудавшиеся“ фуллерены). „Элементарные“ частицы агрегируют между собой с образованием ассоциатов, формирующих пространственную сетку фрактальных нанокластеров размером 30–80 nm. Нанокластеры объединяются в агрегаты, которые в свою очередь являются составной частью микрочастиц сажи. В [1] исследовалась сажа, высадившаяся на стенках реактора (диаметр 90 mm), и ответа на вопрос, на каком расстоянии от разряда образуются те или иные углеродные частицы, эти результаты дать не могли.

В работе [2] изучалось осаждение углерода на металлические зонды, помещенные на пути газоплазменной струи, вытекающей из межэлектродного зазора дугового разряда. В работе [3] экспериментальные результаты, полученные в [2], были проанализированы на основе простой газодинамической модели струи и весьма общей модели спектра кластеров по размерам. Было показано, что углеродные цепочки и кольца начинают трансформироваться в фуллерен на расстояниях от оси дуги $r > 3$ см, а число частиц в ассоциате S превосходит единицу при $r > 4$ см.

Целью настоящей работы является проверка выводов, сделанных в [3], путем непосредственного исследования структуры сажи на различных расстояниях от оси дуги.

Экспериментальная часть

Дуговой разряд между графитовыми электродами диаметром 6 mm горел в вакуумной камере диаметром 180 mm. Параметры дуги: ток 80 А, давление гелия 70 Torr, межэлектродное расстояние 3–4 mm. Вокруг дугового разряда на различных расстояниях от оси располагались медные водоохлаждаемые проволоки диаметром 1.5 mm. Углеродная сажа, высадившаяся на проволоки, собиралась и анализировалась.

Морфологию частиц сажи изучали в электронном микроскопе Philips при ускоряющем напряжении 100 kV. Препарирование образцов проводили путем их ультразвукового диспергирования и последующего помещения на медную сеточку со специально подготовленной пленкой-подложкой из аморфного углерода.

Компьютерная обработка микрофотографий велась при увеличении $5 \cdot 10^6$ с использованием кластерной решеточной модели [4] по методике [1]. Плоская квадратная решетка, накладываемая на изображение, имела расстояние между узлами 0.2 nm. Площадь сканирования изображения составляла около $5 \cdot 10^3$ nm². Анализировались не менее 10 изображений для каждого образца сажи.

Для количественной характеристики пространственного распределения плотности нанокластеров использовались функция радиального распределения решеточной плотности $g(R)$ и зависимость средней решеточной плотности $\rho_{\Pi}(R)$ от величины масштаба R [1]. Из угла наклона зависимости $\rho_{\Pi}(R)$ в логарифмических координатах

натах определялась фрактальная размерность нанокластера D .

Для расчета эффективного радиуса R_0 „элементарных“ частиц, составляющих ассоциаты в нанокластере, и среднего количества частиц S в ассоциате использовались соотношения, полученные в работе [1],

$$R_0 = \left(\frac{2}{\pi} \rho_{\Pi} L \xi^{1-D} \right)^{1/(2-D)}, \quad (1)$$

$$S = \omega (\xi / R_0)^D, \quad (2)$$

где L — период пространственного чередования ассоциатов в нанокластере, ξ — средний корреляционный радиус ассоциата, ρ_{Π} — степень заполнения ассоциатами нанокластера при $R = \xi$, D — фрактальная размерность нанокластера, ω — плотность ассоциата (для случайной упаковки твердых сфер $\omega = 0.637$ [5]).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии нанокластеров сажи, собранной на различных расстояниях r от оси разряда. Видно, что нанокластеры сажи имеют внутреннюю сетчатую структуру, образованную пространственным чередованием областей повышенной плотности. Эти области можно отнести к ассоциатам углеродных частиц.

При изменении r от 1 до 3 см структура нанокластеров практически не изменяется (рис. 1, *a*) и может быть описана радиальной функцией распределения плотности $g(R)$, представленной на рис. 2. Положение первого минимума функции $g(R)$ соответствует величине корреляционного радиуса ассоциатов ξ ($\xi = 0.6$ nm), а следующего за ним максимума — величине периода пространственного чередования ассоциатов в нанокластере L ($L = 0.93$ nm).

Поскольку в результате увеличения масштаба R средняя плотность нанокластеров $\rho_{\Pi}(R)$ убывает по закону $\rho_{\Pi}(R) \sim R^{D-2}$ и в логарифмических координатах зависимость $\rho_{\Pi}(R)$ является прямолинейной (рис. 3), нанокластеры сажи можно характеризовать как фрактальную структуру с фрактальной размерностью $D \approx 1.7$. Переход к однородной непрерывной сетке перколяционного кластера ($D \approx 2$) соответствует точке излома зависимости $\ln \rho_{\Pi}$ от $\ln R$ и происходит на масштабе, близком к величине корреляционного радиуса ξ .

Рассчитанный с использованием скейлинговых соотношений (1) и (2) эффективный радиус R_0 „элементарных“ частиц, составляющих ассоциаты в нанокластере сажи, при $r \leq 3$ см составляет 0.15 nm и близок по величине к газокинетическому радиусу атома углерода.

При $r \geq 4$ см в саже наряду с описанными выше появляются фрактальные нанокластеры другого типа (рис. 1, *b, c*) с более крупными по размеру ассоциатами углеродных частиц, соответствующими величине $\xi = 1.6$ – 2.2 nm. Содержание таких нанокластеров в саже возрастает по мере увеличения r .

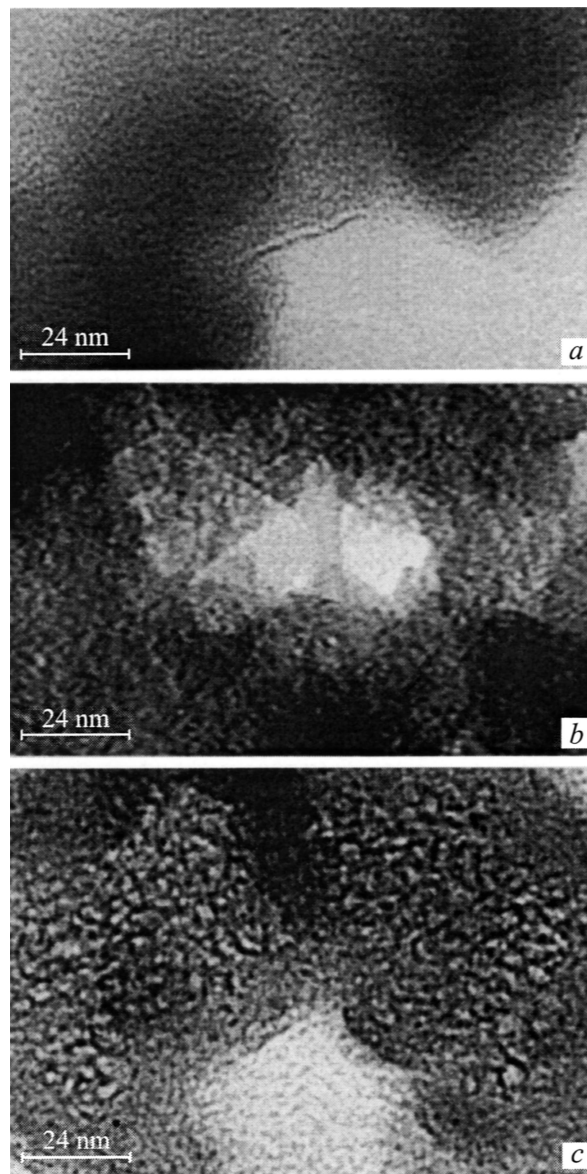


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанокластеров углеродной сажи, собранной на различных расстояниях r от оси разряда. $r = 3$ (*a*), 4 (*b*), 5 см (*c*).

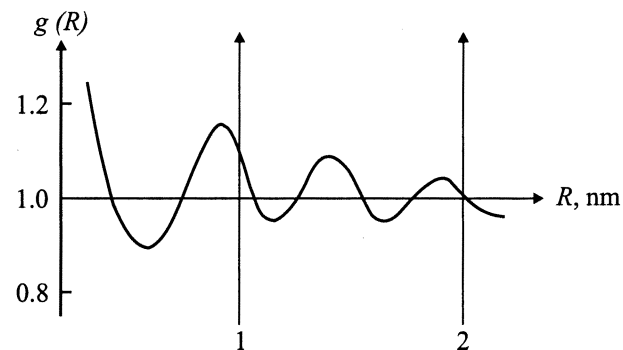


Рис. 2. Функция $g(R)$ пространственного распределения плотности в типичных нанокластерах углеродной сажи.

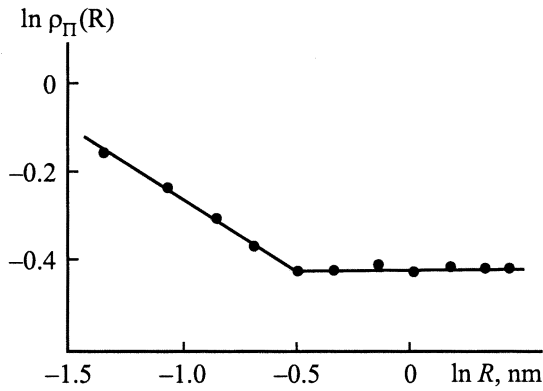


Рис. 3. Зависимость решеточной плотности $\rho_{\text{П}}$ типичных нанокластеров углеродной сажи от величины масштаба.

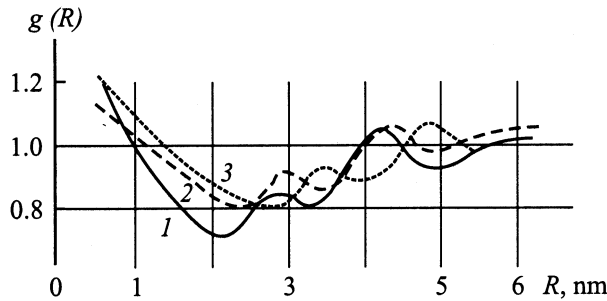


Рис. 4. Функция $g(R)$ пространственного распределения ассоциатов фуллереноподобных частиц в нанокластерах сажи, собранной на расстояниях 4 (1), 5 (2) и 9 см (3) от оси разряда.

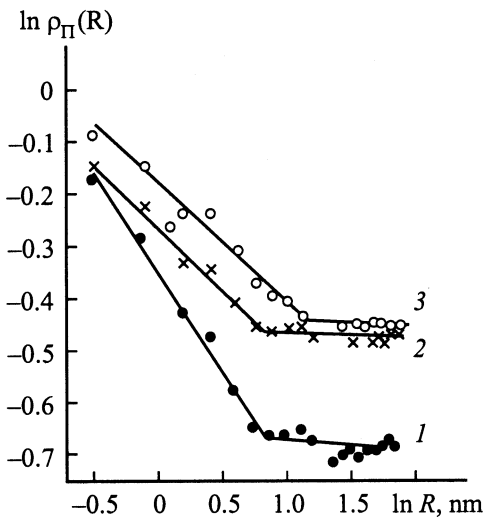


Рис. 5. Зависимость решеточной плотности $\rho_{\text{П}}$ нанокластеров сажи, содержащей фуллереновые ассоциаты, от величины масштаба. $r = 4$ (1), 5 (2) и 9 см (3).

На рис. 4 представлены функции $g(R)$ распределения плотности в нанокластерах сажи второго типа в зависимости от расстояния r , а на рис. 5 — соответствующие зависимости решеточной плотности $\rho_{\text{П}}$

от величины масштаба. Структурные параметры нанокластеров приведены в таблице. В этой же таблице приведены значения содержания фуллеренов в саже α и величины параметров захвата ε углеродных частиц цилиндрическим зондом [2], измеренные в тех же самых экспериментальных условиях.

Рассчитанная для таких нанокластеров величина эффективного радиуса „элементарных“ частиц R_0 составляет 0.5–0.9 nm (см. таблицу), что существенно больше газокинетического радиуса атомов углерода и соответствует характерному размеру фуллеренов и более сложных по архитектуре углеродных кластеров. Этот факт позволяет предположить, что фуллереновые ассоциаты образуются в саже при $r > 3$ см. Это качественно хорошо согласуется с результатами расчета [3], согласно которому при $r > 4$ см в газоплазменной струе одновременно существуют углеродные цепочки, кольца и фуллерены, однако отсутствуют ассоциаты ($S < 1$).

Анализ полученных экспериментальных данных показывает следующее.

1. В нанокластерах сажи, собранной при $r < 4$ см, „элементарной“ частицей является атом углерода, а ассоциаты фуллеренов внутри нанокластера отсутствуют. Весьма возможно, что в этих условиях нанокластеры и состоящие из них агрегаты формируются не в объеме газоплазменной струи, а на поверхности сборника сажи или в приповерхностном тепловом слое.

2. Формирование ассоциатов фуллеренов, сопровождающееся резким увеличением плотности их пространственного распределения $\rho_{\text{П}}$, происходит на довольно малой длине ($r = 3$ –5 см). При $r > 5$ см решеточная плотность $\rho_{\text{П}}$ нанокластеров слабо зависит от r .

3. По мере удаления от оси дуги радиус „элементарных“ частиц R_0 в фуллереновых ассоциатах уменьшается, а их число в ассоциате возрастает.

4. Фрактальная размерность фуллереновых нанокластеров несколько возрастает при увеличении r и на стенке реактора приближается к $D \approx 1.8$, соответствующей механизму агрегации ассоциатов „элементарных“ частиц. Эта величина больше, чем значение $D = 1.6$, приведенное в работе [1]. Причина расхождения состоит с том, что в [1] анализировалась сажа, собранная со стенок полупромышленной установки, где диаметр дуговой камеры был меньше (90 мм).

5. Выводы из анализа данных электронной микроскопии хорошо коррелируют с измеренными величинами α и ε . Содержание фуллеренов в саже α растет

Структурные параметры нанокластеров сажи, содержащих ассоциаты фуллереноподобных частиц

r , cm	$\rho_{\text{П}} \pm 10\%$	ξ , nm	L , nm	$D \pm 0.03$	R_0 , nm	S	α , %	ε
2	—	—	—	—	—	—	0.05	4.35
3	—	—	—	—	—	—	6.7	1.40
4	0.52	1.8	4.2	1.62	0.9	2.4	10.2	0.63
5	0.62	2.2	4.2	1.76	0.7	4.8	11.0	0.83
6	0.62	2.6	4.5	1.73	0.6	8.0	—	—
9	0.63	2.8	5.0	1.77	0.6	9.7	11.0	—

до $r = 4$ см и далее меняется незначительно, что хорошо согласуется с результатами работы [6], где α определялось масс-спектрометрическими методами. Параметр захвата ε больше единицы при $r > 4$ см. Такое значение ε можно отнести к углеродным цепочкам, кольцам и фуллеренам [2,3]. При $r > 4$ см $\varepsilon < 1$, что соответствует фуллереновым ассоциатам.

Полученные в работе результаты позволяют высказать предположение, что микрочастицы, агрегаты и нанокластеры фуллереновой сажи формируются на поверхности сажесборника, в то время как ассоциаты, состоящие из фуллеренов и фуллереноподобных углеродных частиц, формируются в объеме дуговой камеры. Если это так, то появляется возможность управлять структурой и, естественно, свойствами фуллереновой сажи.

Работа выполнена в рамках Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“ при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16928).

Список литературы

- [1] Горелик О.П., Дюжнев Г.А., Новиков Д.В. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 11. С. 118–125.
- [2] Афанасьев Д.В., Дюжнев Г.А., Кругликов А.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 134–135.
- [3] Алексеев Н.И., Chibante F., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 122–126.
- [4] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
- [5] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
- [6] Дюжнев Г.А., Каратаев В.И. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 9. С. 2795–2798.