

05;06;07;12

Исследование состава высших фуллеренов при абляции углеродсодержащих материалов

© М.А. Ходорковский,¹ Т.О. Артамонова,¹ С.В. Мурашов,¹ А.Л. Шахмин,¹ А.А. Беляева,¹
Л.П. Ракчеева,¹ И.М. Фонсека,² С.Б. Любчик²

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие
Российский научный центр „Прикладная химия“,
197198 Санкт-Петербург, Россия

² Новый университет Лиссабона,
2825 Монте Капарика, Португалия
e-mail: mkhodorkovskii@rscac.spb.ru

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2004 г. В окончательной редакции 27 января 2005 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований состава высших фуллеренов при абляции различных материалов. Выявлены зависимости эффективности их образования от типа углеродсодержащих исходных продуктов и параметров лазерного излучения.

Введение

Как известно, производство чистых фуллеренов основано на методе их экстракции органическими растворителями из фуллереновой сажи, полученной с помощью лазерной абляции [1] или электродугового метода [2]. Процент получения наиболее доступных фуллеренов C_{60} и C_{70} из фуллереновой сажи по разным литературным данным не превышает 15%, а выход более тяжелых фуллеренов с массой до C_{84} не превышает долей процента.

Низкий процент выхода высших фуллеренов определяет крайне высокую их себестоимость, что существенно влияет на уровень сегодняшних исследований свойств этих молекул. В то же время интерес к ним непрерывно растет, в особенности из-за возможного их использования для создания эндокомплексов больших размеров. Такие комплексы, как ожидается, могут содержать внутри полости высших фуллеренов не только отдельные атомы, но и молекулы, что существенно расширит возможности применения фуллеренов в различных областях науки и техники.

Существенным фактором, определяющим столь низкий выход высших фуллеренов, является процент их содержания в исходной фуллереновой саже. В рамках настоящей работы были проведены исследования зависимости образования высших и гигантских фуллеренов от параметров лазерного излучения и типа углеродсодержащих материалов в процессе лазерной абляции.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований была разработана методика, основанная на регистрации методом времяпролетной масс-спектрометрии положительных ионов, образующихся при лазерной абляции углеродсодержащих материалов. Экспериментальная установка включала в себя времяпролетный масс-спектрометр, в источнике ионов которого осуществлялось формирование лазерной

плазмы. В качестве источника излучения использовался перестраиваемый лазер на красителе, накачиваемый импульсным эксимерным лазером. Диапазон используемых длин волн располагался в двух областях 480–520 и 240–260 nm. Длительность лазерного импульса была 15 ns, а частота следования составляла 1 Hz. Излучение фокусировалось на образце, установленном на оси масс-спектрометра. Диаметр лазерного пятна на образце составлял 0.1 mm, а плотность мощности при этом лежала в диапазоне 10^5 – 10^7 W/cm². Образцы приготавливались из порошкообразных углеродсодержащих материалов путем осаждения их из взвеси в спиртовом растворе на металлическую подложку. Образцы откачивались в предварительной камере низкого давления и затем с помощью манипулятора передавались в сверхвысоковакуумную камеру. Количество лазерных импульсов зависело от соотношения сигнал–шум. Ионные продукты абляции направлялись с помощью импульсного напряжения выталкивания в дрейфовую камеру масс-спектрометра, разрешение которого позволяло уверенно регистрировать соседние фуллереновые ионы (C_{2N} , $C_{2(N+1)}$).

Помимо традиционных измерений масс-спектров продуктов лазерной абляции применялась времяпролетная методика, позволяющая проводить анализ ионного состава продуктов абляции в зависимости от стадии формирования лазерной плазмы. Суть методики заключается в регистрации ионов лазерной плазмы в течение коротких интервалов времени, задержанных относительно лазерного импульса. Изменяя величину задержки и интервал времени регистрации, можно получать дополнительную информацию о природе образования наблюдаемых ионов. В случае абляции материалов, содержащих изначально углеродные образования, этот метод является крайне важным, так как позволяет выявить в наблюдаемом масс-спектре фуллереновые ионы, образованные в процессе кластеризации ионов исходных молекул и их фрагментов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как указывалось выше масс-спектры положительных ионов, возникающих в результате абляции углеродсодержащих материалов, позволяют выявить зависимость состава фуллеренов от типа углеродсодержащих материалов. В настоящей работе в качестве таких материалов использовались различные графиты, углеродные и фуллереновые сажи, углеродные сорбенты, нанопористые углеродные материалы, полученные из карбида бора, кремния и титана.

Результаты исследования показали, что получение высших фуллеренов при использовании перечисленных материалов, за исключением фуллереновой сажи, было крайне затруднено и в отдельных случаях можно было получить обычные фуллерены C_{60} и C_{70} и незначительные количества фуллеренов с массой не более C_{180} . Наиболее перспективным углеродсодержащим материалом для получения высших фуллеренов оказались различные образцы фуллереновой сажи, в продуктах абляции которых зарегистрированы высшие фуллерены, содержащие до 500 атомов углерода. Для сравнения эффективности образования высших фуллеренов из различных материалов на рис. 1 приведены масс-спектры графита и фуллереновой сажи при одинаковых параметрах лазерного излучения. Как видно из этого рисунка, спектр графита содержит только малые углеродные кластеры C_3 – C_{27} , структура которых не соответствует фуллереновым ионам. В то же время ионный состав лазерной плазмы фуллереновой сажи состоит в основном из фуллереновых ионов с характерным распределением, включающим гигантские фуллерены. Интересно отметить, что по мере увеличения числа облученной зоны лазерного воздействия в спектре фуллереновой сажи происходит постепенное исчезновение ионов с большими массами и вид масс-спектра становится все более похожим на случай графитового образца (рис. 2). Иными словами, по мере увеличения

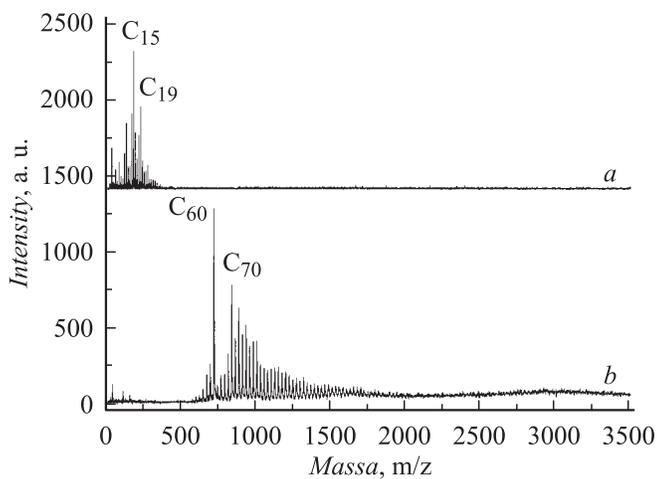


Рис. 1. Масс-спектры графита (а) и фуллереновой сажи (б).

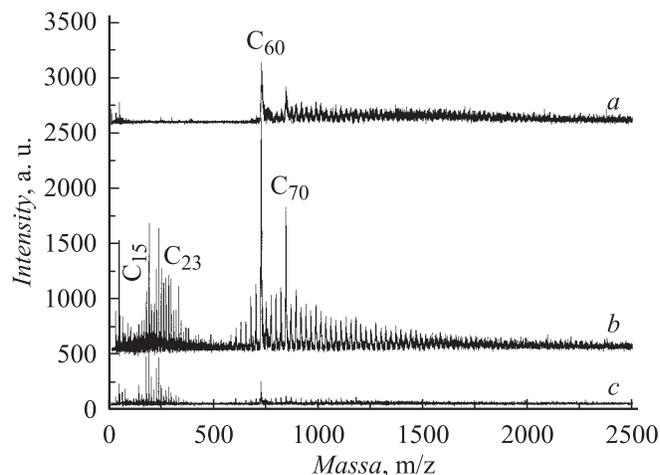


Рис. 2. Масс-спектры фуллереновой сажи в зависимости от числа лазерных импульсов: а — первые 5 облучений поверхности, б — после 50 облучений, с — после 70 облучений.

числа лазерных воздействий фуллереновой сажи происходит ее графитизация. Эффективность образования высших фуллеренов из сажи указывает на то, что в исходном продукте содержатся углеродные соединения, которые при лазерном воздействии легко переходят в высшие фуллерены.

Исследования исходного состава фуллереновой сажи, проведенные различными авторами [3,4], показали наличие богатого спектра углеродных структур — от небольших чешуек графита до гигантских углеродных кластеров. Попытки выделения этих кластеров с помощью активных растворителей обнаружили фуллереновую природу их строения. Авторы работы [4] использовали для анализа выделенных структур метод масс-спектрометрии с лазерной десорбцией и ионизацией, который показал наличие в продуктах экстракции широкого спектра фуллереновых молекул от C_{60} до C_{418} . Однако интерпретация масс-спектрометрических данных, сделанная авторами работы, представляется далеко не бесспорной из-за возможности синтеза молекулярных ионов высших фуллеренов в процессе лазерной абляции продуктов экстракции.

С целью выяснения зависимости состава продуктов абляции от типа фуллереновой сажи были проведены исследования различных ее образцов. На рис. 3 и 4 приведены масс-спектры фуллереновой сажи, полученной при сжигании различных графитовых электродов (рис. 3) и при различных давлениях буферного газа в камере синтеза (рис. 4). Как видно из этих рисунков, для всех случаев наблюдается широкое распределение ионов вплоть до масс, соответствующих C_{400} – C_{500} . Следует заметить, что регистрируемые ионы принадлежат именно фуллереновым соединениям, так как разница в массе между соседними пиками равна 24 m/z . Эта разница является характерной „меткой“ при масс-спектрометрических исследованиях фуллеренов и соответствует комплексу C_2 , который является основной структурной единицей,

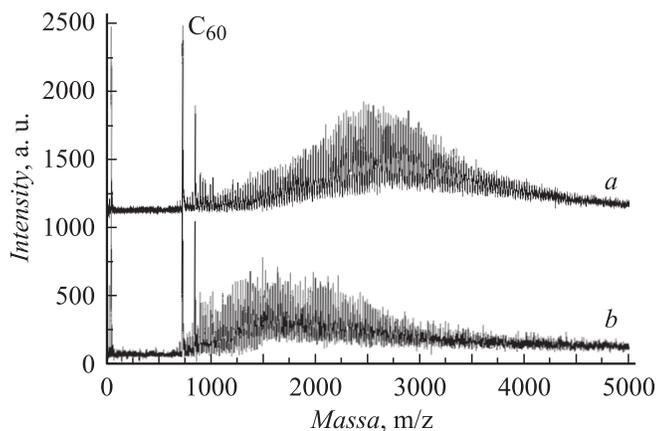


Рис. 3. Масс-спектры фуллереновой сажи в зависимости от типа графита *a* и *b*.

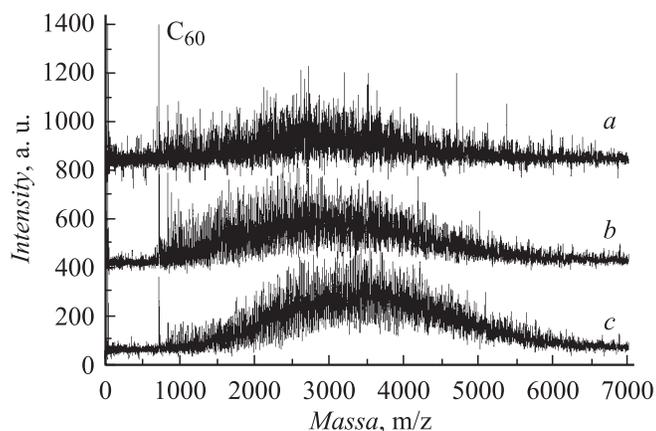


Рис. 4. Масс-спектры фуллереновой сажи, полученных при различных давлениях гелия: *a* — 100, *b* — 400, *c* — 500 Торр.

теряемой фуллереном при различных видах воздействия на него [5–7]. Зависимость границ и вида распределений, приведенных на рис. 3 и 4, свидетельствует, во-первых, о влиянии условий синтеза на состав фуллереновой сажи и, во-вторых, о наличии наиболее перспективных видов саж для создания высших фуллеренов в процессе лазерной абляции.

С целью дополнительного подтверждения эффективности фуллереновой сажи как исходного материала для формирования фуллеренов в лазерной плазме были проведены исследования зависимости образования фуллереновых соединений от числа облучений образцов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате абляции на поверхности образца происходит осаждение продуктов лазерной плазмы и появление фуллереновых ионов обусловлено взаимодействием лазерного излучения не с исходной поверхностью, а с осажденными углеродными соединениями, сформированными предыдущими лазерными воздействиями [1]. Особенно ярко это проявляется при абляции графита, где в результате однократного облучения получение высших фуллеренов практически невозможно. Эти данные

подтверждают сделанное выше заключение об эффективности использования фуллереновой сажи, природа которой сходна с осажденными продуктами абляции графита [1,8–10].

Таким образом, результаты исследования показали, что наиболее перспективным углеродсодержащим материалом для получения высших фуллеренов является фуллереновая сажа, в продуктах абляции которой зарегистрированы высшие фуллерены, содержащие до 500 атомов углерода. В остальных исследованных продуктах получение высших фуллеренов было крайне затруднено, и в отдельных случаях можно было получить обычные фуллерены C_{60} и C_{70} и незначительные количества фуллеренов с массов не более C_{180} .

При исследовании зависимости эффективности формирования положительных ионов высших фуллеренов от режимов лазерного облучения углеродсодержащих материалов использовались наиболее перспективные фуллереновые сажи, показавшие максимальный выход образования высших фуллеренов. Для получения зависимости эффективности образования этих соединений от режимов лазерного облучения варьировались длина волны и мощность излучения, а также исследовался состав ионов на различных стадиях развития лазерной плазмы.

Так как используемый лазер на красителе позволял работать в двух диапазонах длин волн (240–260 и 480–520 nm), то спектральная зависимость эффективности образования фуллереновых соединений была исследована для ближнего ультрафиолета (УФ) и видимого диапазонов при вариации плотности мощности импульсного лазерного излучения в диапазоне от 10^5 до 10^7 W/cm².

Результаты исследований показали, что при использовании видимого излучения наряду с процессами коалесценции, ответственными за образование высших фуллеренов, заметную роль играют процессы фрагментации, ведущие к деградации фуллереновых образований и увеличению доли малых углеродных кластеров. Такая же зависимость наблюдается и при плотности мощности лазерного излучения больше 10^6 W/cm² независимо от длины волны. Полученные закономерности указывают на то, что при превышении определенного порога температуры лазерной плазмы исходные углеродные соединения разлагаются на атомы и малые кластеры, которые при последующей коалесценции образуют уже не объемные фуллереновые соединения, а линейные или плоскостные конфигурации. Интересно отметить, что перегрев плазмы при использовании видимого излучения возникает, по-видимому, за счет поглощения излучения в приповерхностном слое образца, где концентрация испаренных углеродных частиц, ответственных за образование высших фуллеренов, максимальна.

С целью выяснения влияния температуры плазмы на образование фуллереновых ионов были проведены исследования зависимости вида масс-спектра фуллереновой сажи от стадии развития лазерной плазмы. На

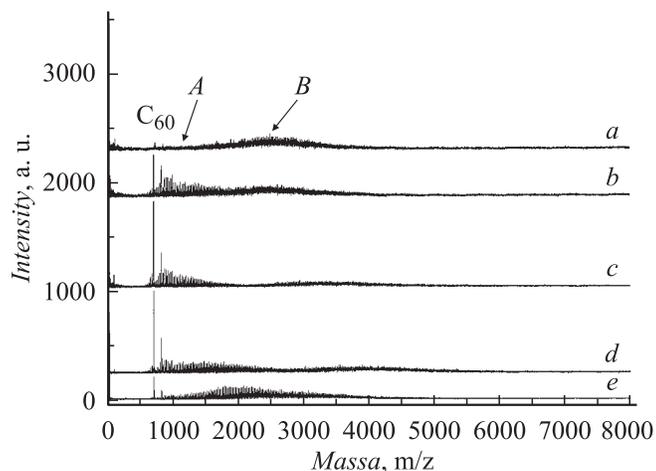


Рис. 5. Масс-спектры фуллереновой сажи в зависимости от времени задержки между лазерным импульсом и прикладываемым напряжением выталкивания: *a* — 5, *b* — 10, *c* — 15, *d* — 20, *e* — 40 μ s.

рис. 5 приведена динамика изменения масс-спектра ионов, поступающих в зону регистрации в различные моменты времени, по отношению к импульсу лазерного воздействия на поверхность фуллереновой сажи. Как видно из этого рисунка, вид распределения существенно зависит от стадии развития лазерной плазмы. Начало развития, характеризующееся наиболее быстрыми ионами, состоит из двух широких распределений, существенно отличающихся по массам. По мере продвижения в сторону более поздних стадий эти распределения сначала уширяются и сдвигаются в область больших масс с последующим изменением двугорбого распределения на одно широкое распределение.

Такое изменение масс-спектра может быть объяснено процессами кластеризации фуллереновых ионов на ранних стадиях развития плазмы, когда концентрация исходных ионов (область *A*) еще достаточно велика для образования более крупных фуллереновых ионов (область *B*). Только в случае формирования кластеров и их газодинамического ускорения можно объяснить одинаковую скорость столь разных по массе частиц, которые в противном случае имели бы скорость, обратно пропорциональную корню квадратному их массы [11]. Аналогичное объяснение формирования гигантских фуллереновых ионов приведено в работе [12], где образование последних происходило в процессе абляции поверхности графита.

В то же время вопрос образования первой группы (область *A*) фуллереновых ионов с меньшими массами остается пока неясным. Их формирование может происходить как в результате лазерной ионизации соответствующих молекул в случае их наличия в фуллереновой саже, так и за счет процессов кластеризации ионов с малыми массами, полученными за счет перевода в ионный пар графитовых чешуек, содержащихся в саже.

Выводы

В результате исследования показано, что для образования высших фуллеренов в процессе импульсной лазерной абляции наиболее эффективным исходным материалом является фуллереновая сажа. При этом максимальный эффект достигается при использовании ультрафиолетового излучения, мощность которого не превышает 10^6 W/cm². Следует особо отметить, что при использовании в качестве исходного материала графита при тех же мощностях ультрафиолетового излучения в масс-спектрах наблюдаются только малые углеродные кластеры C₃–C₂₇. Помимо этого выявлена зависимость образования фуллереновых соединений от стадии развития лазерной плазмы и дана качественная оценка процессов, ответственных за коалесценцию и фрагментацию.

Полученные данные позволяют определить диапазон условий, при которых эффективность образования высших фуллеренов является максимальной в зависимости от режимов лазерного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32249), государственной научно-технической программы „Фуллерены и атомные кластеры“, программы НАТО „Наука во имя Мира“ (проект № 977984), программы SERH/BPD/7150/2001.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., Smalley R.E. et al. // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 152–154.
- [2] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. // *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- [3] Parker D.H., Wurz P., Chatterjee K. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. N 113. P. 7499–7503.
- [4] Beer F., Gugel A., Maratin K. et al. // *J. Mater. Chem.* 1997. Vol. 7. N 8. P. 1327–1330.
- [5] O'Brien S.C., Heath J.R., Curl R.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88. Issue. 1. P. 220–230.
- [6] Laskin J., Weickhardt C., Lifshitz C. // *Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes*. 1997. Vol. 161. P. L7–L11.
- [7] Hohmann H., Callegari C., Furrer S. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 73. N 14. P. 1919–1922.
- [8] Becker C.H., Palix J.B. // *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 64. Iss. 10. P. 5152–5156.
- [9] Kaizu K., Kohno M., Sasaki S. et al. // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. N 23. P. 9954–9956.
- [10] Kozlov B.N., Kirillov S.N., Mamyrin B.A. // *SPIE Proc.* 1997. Vol. 3093. P. 233.
- [11] Campbell E.E.B., Ulmer G., Busmann H.-G. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 175. N 5. P. 505–510.
- [12] Moriwaki T., Kobayashi K., Osaka M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. N 21. P. 8927–8932.