

ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНОЙ ФАЗЫ, СОПУТСТВУЮЩЕЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОМУ СИНТЕЗУ ФУЛЛЕРЕНОВ

© С.М. Кузьмин, В.В.Кузнецов, А.М. Колкер

Институт химии растворов РАН, Иваново
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступило в Редакцию 26 апреля 2006 г.

Исследовано образование прозрачных кристаллитов, включенных в осажденный субстрат, получаемый в реакторе дугового синтеза фуллеренов. Проведен рентгеноструктурный анализ субстрата.

Внимание к моно- и поликристаллическим алмазоподобным материалам определяется уникальными свойствами этих материалов. Синтез таких материалов осуществляют как химическим осаждением на горячую (800–1200 К) подложку (CVD-метод), так и изменением структуры углерода в условиях высоких температуры и давления. Молекулы фуллерена могут быть использованы в качестве исходного углеродного материала как в первом, так и во втором подходе к синтезу алмазоподобных структур [1, 2].

Цель настоящей работы – исследовать процессы формирования различных форм углерода при дуговом распылении графитового стержня, а также определить необходимые условия для образования алмазоподобной структуры.

Экспериментальная часть

В реакторе для электродугового синтеза фуллеренов (рис. 1) располагали неохлаждаемую металлическую подложку l на расстоянии 1–10 см от дуги. В качестве электрода использовали прямоугольные графитовые стержни длиной 10 см, сечением от 2×4 до 4×6 мм. Электрод отжигали пропусканием постоянного тока величиной 50–70 А через короткозамкнутые электроды в течение 8–10 ч при остаточном давлении в реакторе в пределах 10^{-2} Па или в атмосфере гелия. Рабочее давление $2 \cdot 10^4$ Па обеспечивает максимальный выход фуллеренов для данного реактора. В процессе распыления ток дуги составлял 100–150 А при напряжении на разрядном промежутке 20–25 В. Время распыления 10–15 мин. Окончание процесса распыления определяли визуально.

Осаждаемый на подложку субстрат анализировали методами РСА и микрофотографии. Рентгеноструктурные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение $Mo_{K\alpha}$, монохроматизированное Zr фильтром), модернизированном для работы с веществами в конденсированном и поликристаллическом состояниях с возможностью

Таблица 1

Влияние материала подложки и расстояния от зоны испарения графита до подложки на возможность образования кристаллитов

Материал подложки	Расстояние от дуги до подложки, см	Наличие кристаллитов в субстрате
Медь	1	Нет
	3	»
	10	»
Алюминий (фольга)	1	Нет*
	5	Да
	10	Нет
Оцинкованное железо	1	Нет**
	3	Да
	10	Нет

* Подложка расплавилась.

** Субстрат не образуется.

получения дифрактограмм в диапазоне углов θ 1–50° по схеме Дебая–Шеррера.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, позволяет предположить, что образование кристаллитов (рис. 2) определяется как материалом подложки, так и расстоянием от зоны испарения графита до подложки. При этом критическим параметром процесса может оказаться: а) состав углеродного пара вблизи подложки, б) температура подложки, в) наличие очагов расплавленного металла на поверхности подложки, г) химизм взаимодействия углерода с материалом подложки.

Формирование состава углеродного пара вблизи подложки обусловлено следующими факторами. Испаряемый дуговым способом графит образует поток углеродного пара, в котором протекает процесс конденсации кластеров углерода. При этом состав пара определяется процессами [3]: первая стадия – $C_i + C_j \rightarrow C_{ij}$, где ij – целые числа от 2 до $k/2$; вторая стадия – $C_{k1} + C_{k2} \rightarrow C_{60}$.

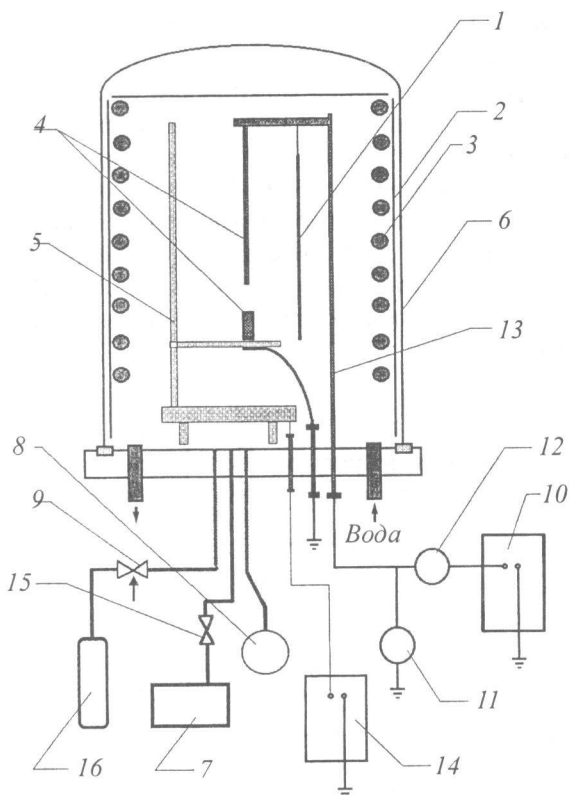


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 - подложка, 2 - отражатель, 3 - охлаждающий контур, 4 - графитовые стержни, 5 - микролифт, 6 - вакуумный колпак, 7 - вакуумный пост, 8 - манометр, 9 - натекаль, 10 - блок питания разряда, 11 - вольтметр, 12 - амперметр, 13 - токоведущая штанга, 14 - блок питания микролифта, 15 - вакуумный кран, 16 - баллон с гелием.

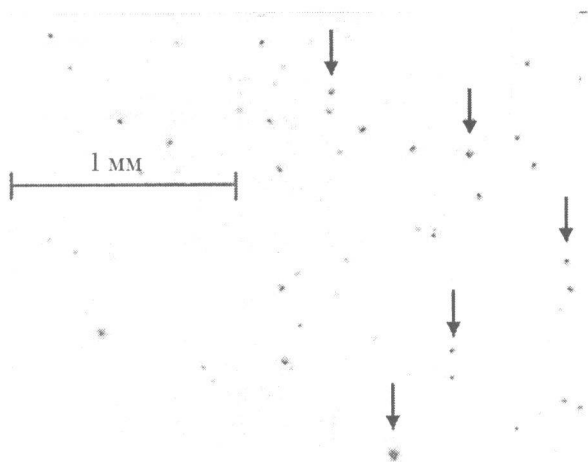


Рис. 2. Микрофотография (негатив) типичного субстрата по окончании процесса синтеза. Стрелками указаны кристаллиты.

Протекание обратного процесса - распад колебательно возбужденных кластеров подавляется за счет передачи возбуждения атомам инертного газа в столкновениях.

Авторы работы [4] оценили область формирования фуллерена C_{60} размером зоны приблизительно 2,5 см, время протекания процессов образования кластера $C_{60} \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ с при скорости пара в струе около 10^4 см·с⁻¹. В соответствии с этим расстояния от области испарения графита до подложки выбраны таким образом, чтобы состав углеродного пара вблизи подложки существенно различался. В частности, он представлен существенно различающимися по свойствам частицами: малыми углеродными фрагментами (1 см от зоны испарения), «горячими» фуллереновыми и нефуллереновыми кластерами (3 см от зоны испарения), «холодными» кластерами (10 см от зоны испарения).

Отсутствие кристаллитов при достаточном удалении подложки, на наш взгляд, свидетельствует о том, что их формирование происходит на подложке, а не в газовой фазе. Такое положение вещей делает наблюдаемый процесс родственным CVD-методу. Авторы работы [5] отмечают формирование различных структур в зависимости от состава газа и температуры подложки и указывают интервал температур подложки (800–1000°C) и концентраций углеводорода (не более 5%) для эффективного образования алмаза. Можно предположить, что, располагая подложку на расстоянии 3 см от дуги, получим согласующиеся с данными [5] характеристики процесса. В частности, можно утверждать, что температура подложки заметно превосходит температуру плавления цинка для эксперимента с оцинкованным железом в качестве материала подложки для расстояния от зоны испарения графита 1 и 3 см.

Наличие на используемой подложке центров нуклеации является важным фактором для образования кристаллитов алмаза. Наиболее часто в качестве такого центра выступает соответствующий карбид (например, SiC, образующийся на кремниевой подложке [6]). В исследуемом случае химические свойства подложки заметно различаются. В случае алюминия [7] можно ожидать как формирования композиционного материала Al/C₆₀, так и образования карбида Al₄C₃. Цинк [8] достаточно легко образует карбид ZnC₂. В противовес этому медь взаимодействует с углеродом с трудом [9–11]. Это, по-видимому, один из факторов, не позволяющих сформироваться кристаллитам на медной подложке.

Представленные на рис. 3 дифрактограммы характеризуют изменение структуры углеродного материала в процессе эксперимента. Сопоставление экспериментально полученных дифрактограмм с литературными данными приведено в табл. 2. Легко заметить, что исходный углеродный материал (дифрактограмма 1) соответствует графиту, для которого характерно наличие дифракционного максимума наибольшей интенсивности от плоскости 002 (меж-

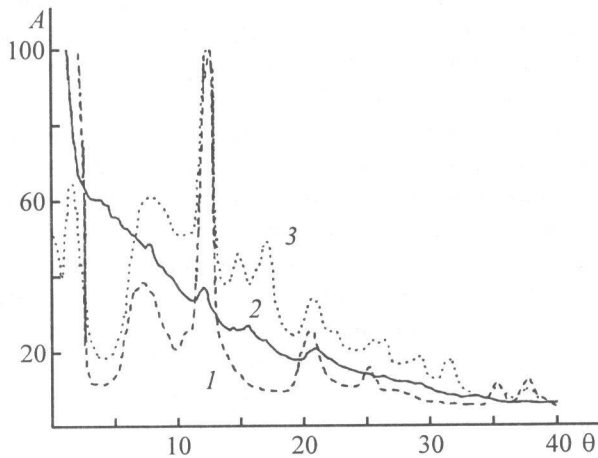


Рис 3. Дифрактограммы, характеризующие изменение природы углеродного материала в процессе эксперимента. A – интенсивность (отн. ед.), θ – угол дифракции (град). 1 – исходный графит; 2 – субстрат, собранный с неохлаждаемой оцинкованной пластины; 3 – субстрат после отжига.

плоскостное расстояние 0.336 нм наблюдается при угле θ 12.2°). Дифрактограмма 2 соответствует распыленному в условиях эксперимента субстрату, собранному с неохлаждаемой оцинкованной пластины. Очевидно, что субстрат состоит из смеси различных форм углерода. В согласии с литературными данными [12] дифрактограмма 2 содержит обширное гало аморфного углерода, на котором проявляются дифракционные максимумы малой интенсивности. Наличие пика при 12.2° можно связать с присутствием в субстрате перекристаллизованного графита. Отметим, что соотношение интенсивностей рефлексов при 12.2 и 20.5° для распыленного субстрата заметно отличается от данного соотношения для исходного графита. Заметное увеличение относительной интенсивности рефлекса при 20.5° (межплоскостное расстояние 0.203 нм для 101 плоскости графита и 0.206 нм для 111 плоскости алмаза) может указывать на появление алмазоподобной фазы в полученном субстрате. Наличие в субстрате фуллереновой фракции показано ранее [13–15] методами спектроскопии, ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Присутствие в субстрате неупорядоченных фуллеренов проявляется в виде плеча на дифрактограмме 2 в области 3.3–5.7° ($d = 0.715$ – 1.233 нм) [7, 16]. Проявление максимумов после отжига субстрата на воздухе при 500°C связано с частичным удалением (за счет окисления и перестройки структуры) аморфной фракции углерода. Кроме того, процесс отжига, как видно из рентгенограммы образца 3, сопровождается уменьшением доли фуллереновой фракции углерода в образце. Доля графитизированного углерода, напротив, заметно возрастает. Графитизация различных форм углерода, является, по-видимому, наиболее частым результатом процессов отжига углеродного материала [17]. Набор рефлексов субстрата после от-

жига частично принадлежит разным формам кристаллического углерода (табл. 2). Несмотря на огромное количество различных форм углерода, ряд пиков в области 14–18 и 26–32° можно связать с образованием оксида цинка ZnO (гексагональная решетка $a = 0.325$ нм, $c = 0.52$ нм согласно данным работ [18, 19] и таблицы JCPDS N 36-1451). Образование данного продукта, являющегося известным белым пигментом, изменяет цвет отожженного образца и косвенно подтверждает приведенные выше рассуждения об участии цинка в образовании зародышей кристаллитов.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий углеродных материалов

Образец	θ , град	D , нм	A , отн.ед.	hkl	
1 (исходный графит)	12.2	0.336	90	002 графит	
	20.5	0.2027	15	101 графит	
	25.1	0.1674	6	004 графит	
	35.5	0.1223	6	110 графит	
	37.8	0.1158	6	112 графит	
2 (распыленный субстрат)	3.3–5.7	0.715–1.233	–	–	
	12.2	0.336	5	002 графит	
	20.5	0.2027	4	101 графит+ +111 алмаз	
	3 (отожженный субстрат)	12.2	0.336	62	002 графит
		14.9	0.276	9	–
		17	0.243	23	–
		20.5	0.2027	12	101 графит+ +111 алмаз
		22.5	0.185	4?	–
		25.3	0.166	4	004 графит?
		26.5	0.159	6	–
29.4		0.145	5.5	–	
31.5		0.136	8	–	
35.5		0.1223	3	110 графит	
37.8	0.1158	3	112 графит		
Графит (таблица ASTM N 23-65)	0.336	100	002		
	0.203	50	101		
	0.1678	80	004		
	0.1232	30	110		
	0.1158	50	112		
	0.0994	40	114+106		
Алмаз (таблица ASTM N 6-0675)	0.206	100	111		
	0.1261	27	220		
	0.10754	16	311		
	0.08182	15	331		
Хаонт (таблица	0.447	100	110		
	0.426	100	111		

Таблица 2 (продолжение)

Образец	θ , град	D , нм	A , отн.ед.	hkl
ASTMN 22-1069)		0.412	80	103
		0.371	40	201
		0.322	40	104
		0.303	60	203
		0.294	20	210
		0.255	60	310
		0.246	40	213
		0.228	60	205
		0.224	40	220
		0.21	40	304
		0.1985	20	306
		0.191	20	401
		0.1496	20	227
		0.137	20	416+228
		0.1289	20	600+506
		0.126	20	336
	0.1197	40	337+523	
	0.1184	40	427	

Проведенный анализ дифрактограмм с достаточной степенью вероятности позволяет предположить, что наблюдаемые в распыленном субстрате кристаллиты являются алмазоподобной фракцией углерода. Косвенным подтверждением этому могут служить высокий показатель преломления и высокая твердость полученных кристаллитов. Измеренный по набору фотографий средний размер кристаллитов составил около 0.05 мкм. Учитывая, что длительность дугового распыления исходного графитового стержня около 10 мин, можно оценить скорость роста кристаллитов, которая составила приблизительно $0.3 \text{ мкм}\cdot\text{ч}^{-1}$. Такая скорость роста кристалла является аномально высокой, так как обычно для алмазоподобной структуры она не превышает $10 \text{ мкм}\cdot\text{ч}^{-1}$ [20]. Более высокая скорость процесса образования алмазоподобной фазы в данном случае может быть вызвана наличием фуллеренов в углеродном паре, осаждаемом на подложку.

Выводы

Показано, что переход углерода в алмазоподобную фазу может сопутствовать электродуговому синтезу фуллеренов. Образование кристаллитов (средняя скорость роста кристаллита $0.3 \text{ мкм}\cdot\text{ч}^{-1}$) зависит от ма-

териала подложки и расстояния подложки от зоны испарения графита. Согласно качественным оценкам кристаллиты со средним размером около 0.05 мкм обладают высокой твердостью и высоким показателем преломления.

Список литературы

- [1] *Erdevir A., Bindal C., Fenske G.R. et al.* // *Diamond a. Related Materials*. 1996. V. 5. P. 923–931.
- [2] *Homae T., Wakabayashi K., Nakamura K.G., Kondo K.* // *J. Mat. Sci. Lett.* 2001. V. 20. P. 1107–1108.
- [3] *Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V.* // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 173–178.
- [4] *Афанасьев Д.И., Дюжев Г.А., Кругликов А.А.* // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. № 7. С. 137–139.
- [5] *Obraztsov A.N., Zolotukhin A.A., Ustino A.O. et al.* // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 837–839.
- [6] *Stockel R., Janischwsky K., Stammer M. et al.* // *Diamond a. Related Materials*. 1998. V. 7. P. 7147–7151.
- [7] *Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E. et al.* // *Acta Materialia*. 2003. V. 51. P. 4575–4582.
- [8] *Shulzhenko A.A., Ignatyeva I.Yu., Osipov A.S., Smirnova T.I.* // *Diamond a. Related Materials*. 2000. V. 9. P. 129–133.
- [9] *Berner A., Fuks D., Ellis D.E. et al.* // *Appl. Surface Sci.* 1999. V. 144–145. P. 677–681.
- [10] *Pauleau Y., Thiery F.* // *Materials Lett.* 2002. V. 56. P. 1053–1058.
- [11] *Singhal S.K., Kanda H.* // *J. Crystal Growth*. 1995. V. 154. P. 297–302.
- [12] *Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. и др.* // *ЖТФ*. 2005. Т. 75. № 11. С. 65–68.
- [13] *Кузьмин С.М., Пелинец О.В.* // VII Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 8–11 окт. 2001 г. С. 184.
- [14] *Кузьмин С.М., Козлов А.В., Леонов А.А.* // VII Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 8–11 окт. 2001 г. С. 185.
- [15] *Кузьмин С.М., Боровков М.Ю., Колкер А.М., Бражюнас В.Л.* // *ЖПХ*. 2005. Т. 78. № 4. С. 566–571.
- [16] *Никитина Е.А.* // <http://plasma.karelia.ru> НОЦ «Плазма». Петрозаводск, 2003.
- [17] *Satoshi Tomita, Burian A., Dore J.C. et al.* // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1469–1474.
- [18] *Ормонт Б.Ф.* Структуры неорганических веществ. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. 968 с.
- [19] *Xu C., Xu G., Liu Y., Wang G.* // *Solid State Commun.* 2002. V. 122. P. 175–179.
- [20] *Samokhvalov N.V., Opalev O.A., Volkov Yu.Ya. et al.* // *Diamond a. Related Materials*. 1998. V. 7. P. 1433–1436.