

CONTROLLING ROLE OF ELECTRON CONCENTRATION IN PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS

Churilov G.N.*

L.V. Kirensky Institute of physics SB RAS, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

Introduction

One of the promising applications of low-temperature plasma is plasma-chemical synthesis of new materials. In point of fact, if one does not take into account low energy processes which are complicated and often nonlinear, low-temperature plasma is an ideal environment for investigations of molecules formation processes, even at quantum-chemical level. Low-temperature plasma is the object for investigations of substance formation processes with accounting for statistics. On the other hand, in low-temperature plasma one can relatively easily control parameters (temperature and electron concentration) and, therefore, control synthesis process.

In the case of absence of local thermodynamic equilibrium, for example, in glow discharge plasma at pressure lower than 200 torr, often ionization waves can be observed [1,2]. Ionization waves develop in a tube restricted space and can be observed visually. Ionization wave is a local inhomogeneity of electron concentration changing in time [1].

It is historically formed that the method of effective synthesis of fullerenes, new soluble carbon allotrope, was developed by the group of W. Kreatschmer in 1990. The synthesis was carried out in cooling carbon-helium plasma at 100 torr pressure. This plasma corresponds to glow discharge plasma, i.e. self-excited ionization waves can appear in this plasma. Other plasma synthesis methods exist (laser ablation, combustion of organic compounds in the absence of oxygen), but they are less efficient. In setups fed by direct current or alternating current of industrial frequency the increasing of pressure to more than 200 torr leads to the absence of fullerenes in carbon condensate. On the other hand, there is no information about observations of ionization waves at high pressures including atmospheric pressure.

Further, in the base of ionization waves theory lies the condition of electron recombination on the walls of tube restricting discharge volume, and the question about opportunity of the ionization waves presence without this condition remain undetermined. Thus, one can state that

1. Electron concentration together with temperature are the main parameters determining the fullerene molecules formation.

2. Generation of forced oscillations of electron density will permit fullerene synthesis at atmospheric pressure.

Results and discussion

We considered fullerene molecules formation in carbon plasma basing on quantum-chemical calculations with accounting for statistics and charges of carbon clusters. The charges of carbon clusters depend on ionization potential, electron affinity and electron concentration [3,4].

In Fig.1 one can see that taking into account cluster charges leads to absolutely different result in comparison with electro-neutral carbon vapor. The same results were obtained in calculations of two stages of fullerene formation. For every temperature the electron concentration exists at which the C₆₀ formation rate is maximal.

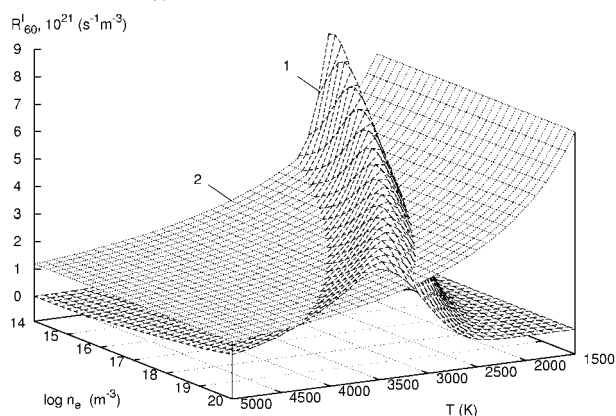


Fig. 1. Formation rate of C₆₀ in one stage of reactions: 1 – with accounting for the cluster charges, 2 – without accounting for the cluster charges.

In Fig.2 one can see that the influence of ionization waves reduces to increasing the fullerene formation rate in certain area of temperatures and electron concentrations.

Conclusions

The experiments carried out allowed us to detect forced ionization waves in discharges of kilohertz frequency range at atmospheric pressure

* Факс: (3912) 494476

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

[5]. It required not only to reconsider main conceptions of ionization waves arising, but also allowed developing ideas connected with controlling role of electron concentration in plasma synthesis of carbon nanostructures.

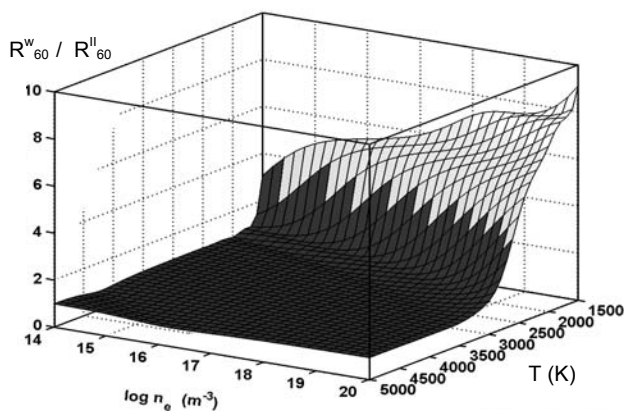


Fig. 2. Influence of electron concentration waves on C_{60} formation rate.

Thus, our investigations showed that in inert gas flow one can produce local inhomogeneity of electron concentration by exciting forced ionization waves at atmospheric pressure. Ionization waves provide more favorable regime for fullerene formation. Earlier our group reported about plasma-chemical reactor for fullerene synthesis at atmospheric pressure in carbon-helium flow [6,7]. Carbon condensate produced in the reactor contained up to 15% of fullerene mixture: 60% of C_{60} , 25% of C_{70} and 15% of higher fullerenes. But of major importance is the possibility to synthesize such substances as endohedral and heterofullerenes at atmospheric pressure. It is possible because at atmospheric pressure one can fulfill continuous input of a doping substance without disturbance of plasma parameters. By adding easily ionized substances, like Na or K, one can increase electron

concentration and decrease temperature. We have produced new perspective substance – heterofullerene $C_{59}B$. This molecule has a dipole moment of 0.75 D.

Further we plan to measure plasma parameters directly during the synthesis. Also we plan to continue synthesis of new substances whose molecules have asymmetric distribution of electron density, i.e. the molecules that have a dipole moment.

The work was supported by INTAS (01-2399) and RFBR (03-03-32326), and with support of President RAS program (direction №9, project №1) and Russian state science and technical program.

References

1. Nedospasov AV. Strata. UFN. 1968. №94. P.439.
2. Pekarek L. Ionization waves (strata) in discharge plasma. UFN. 1968. № 94. P. 463.
3. Churilov GN, Fedorov AS, Novikov PV. Fullerene C_{60} formation in partially ionized carbon vapor *Pis'ma v JETP* 2002; 76(8): 604-608.
4. Churilov GN, Fedorov AS, Novikov PV. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma. *Carbon* 2003; 41(1): 173-178.
5. Churilov GN, Lopatin VA, Novikov PV, Vnukova NG. Method and setup for investigation of alternating current discharges dynamics. Stratification of the discharge in argon flow at atmospheric pressure. *PTE* 2001; 4: 105-109.
6. Churilov GN. Plasma synthesis of fullerenes. *PTE* 2000; 1: 5-15.
7. Churilov GN, Soloviev LA, Churilova YaN, Chupina OV, Maltseva SS. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow. *Carbon* 1999; 37: 427-431.

УПРАВЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Чурилов Г.Н. *

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 Россия

Введение

Одно из перспективных приложений низкотемпературной плазмы – это плазмохимический синтез новых материалов. В сущности, если не учитывать низкоэнергетические процессы, которые сложны и зачастую не линейны, то низкотемпературная плазма – это идеальная среда для исследования процессов образования молекул даже на квантово-химическом уровне. При учете статистики низкотемпературная плазма становится объектом для исследования процессов образования вещества. С другой стороны, в низкотемпературной плазме относительно легко управлять параметрами (температурой и электронной концентрацией), а значит, есть возможность управлять процессом синтеза.

В случае отсутствия локального термодинамического равновесия, например, в плазме тлеющего разряда, возникающего при давлениях менее 200 Торр, часто наблюдаются ионизационные волны [1, 2]. Ионизационные волны развиваются в ограниченном трубкой пространстве и легко наблюдаются визуально. Ионизационная волна это локальная неоднородность электронной концентрации изменяющаяся во времени [1].

Исторически сложилось так, что группой исследователей под руководством В. Кретчера в 1990 г. был разработан метод эффективного получения фуллеренов, растворимой аллотропной модификации углерода. Синтез осуществляется при охлаждении углеродно-гелиевой плазмы при давлении 100 Торр. Эта плазма по параметрам соответствует плазме тлеющего разряда, т.е. в ней могут возникать самовозбуждающиеся ионизационные волны. Существуют еще и другие плазменные методы получения фуллеренов (метод лазерного испарения и метод сжигания органических веществ в условиях недостатка кислорода), но они менее эффективны. В установках, работающих на постоянном токе или токе промышленной

частоты, повышение давления более 200 Торр приводит к отсутствию фуллеренов в углеродном конденсате. С другой стороны, в литературе невозможно найти информацию о наблюдении ионизационных волн при высоких давлениях, включая и атмосферное. Более того, в основе теории ионизационных волн лежит условие рекомбинации электронов на стенках трубки ограничивающей объем разрядной камеры и остается открытым вопрос о возможности возникновения ионизационных волн без этого условия. И так, можно сделать следующие утверждения:

3. Электронная концентрация, наряду с температурой являются основными параметрами, определяющими формирование молекул фуллерена.

4. Генерация вынужденных колебаний электронной плотности позволит обеспечить синтез фуллеренов при атмосферном давлении.

Результаты и обсуждение

Мы рассмотрели образование молекул фуллерена в углеродной плазме на основе квантово-химических расчетов, с учетом статистики и зарядов углеродных кластеров. Сечение коагуляции углеродных кластеров, а значит и скорость образования фуллеренов зависит от их зарядов. Заряды кластеров зависят как от потенциалов ионизации, так и от сродства к электрону и от концентрации электронов [3-4].

Из рис. 1 видно, что учет заряженности кластеров приводит к совершенно иному результату. Такие же результаты получаются и при расчете в две стадии. Для каждой температуры существует концентрация электронов, при которой скорость образования C_{60} максимальна.

Из рис. 2 мы можем видеть, что влияние ионизационной волны на скорость образования фуллеренов сводится к ее увеличению в некоторой области температур и электронных концентраций.

* Факс: (3912) 494476

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

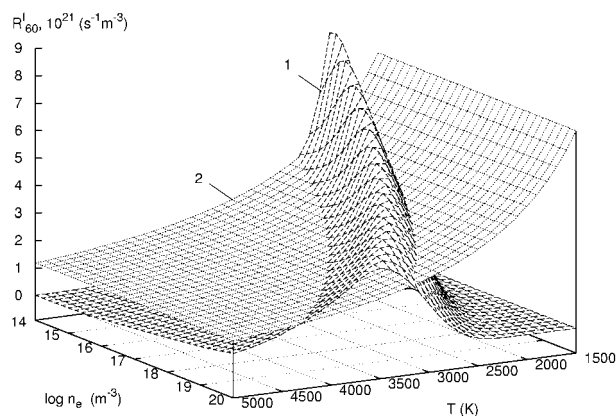


Рис. 1. Скорость образования C_{60} в одну стадию реакций: 1 – с учетом зарядов кластеров, 2 – без учета зарядов кластеров.

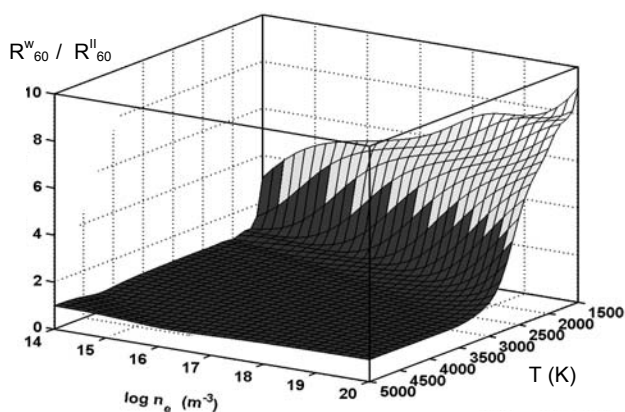


Рис. 2. Влияние волн n_e на скорость образования C_{60}

Выводы

Проведенные нами эксперименты позволили обнаружить вынужденные ионизационные волны, возникающие в разрядах кГц диапазона при атмосферном давлении [5]. Это не только потребовало от нас пересмотреть основные концепции возникновения ионизационных волн, но и позволило развить идеи связанные с управляющей ролью электронной концентрации при плазменном синтезе углеродных наноструктур.

Таким образом, данные исследования показали, что в потоке инертного газа можно осуществить локальную неоднородность электронной концентрации, возбуждая вынужденные ионизационные волны при атмосферном давлении. Ионизационные волны обеспечивают более благоприятный режим образования фуллеренов. Ранее нашим коллективом докладывалось о разработанном нами плазмохимическом реакторе для синтеза фуллеренов при атмосферном давлении в потоке углеродно-гелиевой плазмы [6, 7].

Углеродный конденсат, полученный в реакторе, содержит до 15% фуллереновой смеси: 60% C_{60} , 25% C_{70} и 15% высших фуллеренов. Но самое важное это то, что при атмосферном давлении можно синтезировать такие вещества как эндо- и гетерофуллерены. Это возможно, так как при атмосферном давлении можно осуществлять непрерывное введение вещества-допанта без нарушения параметров плазмы. Добавляя легко ионизирующиеся вещества типа Na или K можно увеличивать электронную концентрацию и снижать температуру плазмы. Нами уже получено новое перспективное вещество - гетерофуллерен $C_{59}V$. Его молекула обладает дипольным моментом (0,75 D).

В дальнейшем мы планируем регистрировать параметры плазмы непосредственно в процессе синтеза. Так же мы планируем продолжить синтез новых веществ, молекулы которых имеют несимметричное распределение электронной концентрации, т.е. обладают дипольным моментом.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (01-2399) и РФФИ (03-03-32326), при поддержке программы Президиума РАН (направление № 9, проект № 1) и Российской государственной научно-технической программы.

Литература

1. Недоспасов АВ. Страты. УФН. 1968. № 94. С. 439.
2. Пекарек Л. Ионизационные волны (страты) в разрядной плазме. УФН. 1968. № 94. С. 463.
3. Чурилов ГН, Федоров АС, Новиков ПВ. Образование фуллерена C_{60} в частично ионизованном углеродном паре. Письма в ЖЭТФ 2002; 76(8): 604-608.
4. Churilov GN, Fedorov AS, Novikov PV. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma. Carbon 2003; 41(1): 173-178.
5. Чурилов ГН, Лопатин ВА, Новиков ПВ, Внукова НГ. Методика и устройство для исследования динамики разрядов переменного тока. Стратификация разряда в потоке аргона при атмосферном давлении ПТЭ 2001; 4: 105-109.
6. Чурилов ГН. Плазменный синтез фуллеренов. ПТЭ 2000; 1: 5-15.
7. Churilov GN, Soloviev LA, Churilova YaN, Chupina OV, Maltseva SS. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow. Carbon 1999; 37: 427-431.