

С. У. ИСМАТИЛЛАЕВА

(Институт Химии и химической технологии НАН КР, г. Бишкек, Кыргызстан)

## НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ В ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕ

### Аннотация

В работе исследовано влияние природы органической среды на состав продуктов диспергирования графита и кремния, полученных в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами графита/кремния, при энергии единичного импульса 0,05 Дж, силе тока 6 А, напряжении 220 В в органической среде.

**Ключевые слова:** органическая среда, импульсная плазма, наноструктура углерода, наночастица.

**Кілт сөздөр:** органикалык орта, импульсты плазма, көміртектің нанокұралымы, нанобөлшек.

**Keywords:** organic Wednesday, pulsed plasma carbon nanoparticle, nanostructure.

Материалы в ультрадисперсном состоянии (нано-,  $1\text{ нм} = 10^9\text{ м}$ ) обладают специфическими свойствами, которые обусловлены наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности наноматериала. Поверхностные атомы в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления наночастиц, которые называют энергонасыщенными системами [1]. К энергонасыщенным относятся среды, в которые тем или иным способом введена избыточная энергия, соизмеримая с внутренней энергией равновесной конденсированной среды. Энергонасыщенная среда (ЭНС) может быть сформирована в результате диспергирования вещества, пластической деформации твердых тел и т.п. [2]. Специфические свойства веществ в наностоянии открывают широкие возможности для создания новых эффективных материалов и использования их в технике, медицине и сельском хозяйстве.

Структура и свойства наноструктур углерода, как наиболее изученного элемента Периодической системы, в значительной мере определяются методом его производства. Известные способы получения углеродных наноструктур, такие как электродуговой,

пиролитический, требуют больших энергетических затрат из-за несовершенства аппаратного обеспечения.

Одним из самых локализованных пространственно эффективных высокоэнергетических воздействий является низковольтный импульсный электрический разряд (НИЭР) в жидких средах [3-4]. НИЭР в жидких средах возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с), высокую плотность тока ( $10^6$ - $10^8$  А/см<sup>2</sup>) и очень высокую температуру в канале разряда ( $10^4$ - $10^5$  К) и давление - 3-10 кбар и распространяется в объеме  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>, т.е. характеризуется сильной локализованностью воздействия на твердое тело. Энергии единичного импульса (0,05 Дж) достаточно для диспергирования любого тугоплавкого токопроводящего материала с формированием наноструктур. Процесс синтеза наночастиц может протекать в водной фазе, органических средах.

Повышенное внимание широкого круга ученых к углеродным наноматериалам и их соединениям обусловлено необычным разнообразием их физико-химических, механических, оптических, электрических и других свойств [5].

Фуллерены - еще одна аллотропная модификация углерода, полученная в 1990 году [6]. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C<sub>60</sub>, которая характеризуется наиболее высокой симметрией и наибольшей стабильностью. В молекуле фуллерена атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников, так что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Таким образом, каждый атом углерода в молекуле C<sub>60</sub> находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника [7]. Электрические, оптические и механические свойства фуллеренов в конденсированном состоянии указывают на значительные перспективы использования этих материалов в электронике, оптоэлектронике и других областях техники.

Алмаз - самый твердый минерал, кубическая полиморфная модификация углерода, устойчивая при высоком давлении. При атмосферном давлении и комнатной температуре алмаз метастабилен, но может существовать неограниченно долго, не превращаясь в стабильный в этих условиях графит. Кристаллическая решетка алмаза - кубическая гранецентрированная (ГЦК),  $a=0,357$  нм пространственная группа Fd3m. Валентный угол между любыми связями составляет  $109,28^\circ$  [8].

Нами изучены фазовый состав и морфология дисперсий, полученных при наноструктурировании графита и кремния воздействием высокоэнергетической импульсной плазмы в жидкостях (ИПЖ). При воздействии на графит и кремния энергии импульсной плазмы, создаваемой в органических жидкостях (стирол, гексан), формируются следующие наноструктуры: наночастицы, фуллерены и ультрадисперсный алмаз [9].

Рассмотрим результаты исследований по выделению фуллерена C<sub>60</sub> из состава сажи, полученной из импульсной плазмы в стироле. Анализ дифрактограммы (рис.1) показал,

что наряду с дифракционными пиками, характерными для графита, наблюдается ряд других пиков. Обнаружены дифракционные линии, свойственные фуллерену  $C_{60}$  с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой и параметром кристаллической решетки  $a=14.178\text{\AA}$ , пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и фуллерену  $C_{60}$  с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) с параметрами  $a=9,979\text{\AA}$  и  $a=16,302\text{\AA}$ . Кроме того, установлено формирование в импульсной плазме фуллерена  $C_{70}$  с ГЦК структурой (параметр решетки  $a=14,442\text{\AA}$ ) и ГПУ структурой с параметрами кристаллической решетки:  $a=10,55\text{\AA}$  и  $c=17,27\text{\AA}$ . Дальнейший анализ дифрактограммы позволил выявить рефлексы (111), (200) и (311), свойственные алмазу с собственной ГЦК структурой и параметром кристаллической решетки  $a=3,557\text{\AA}$ .

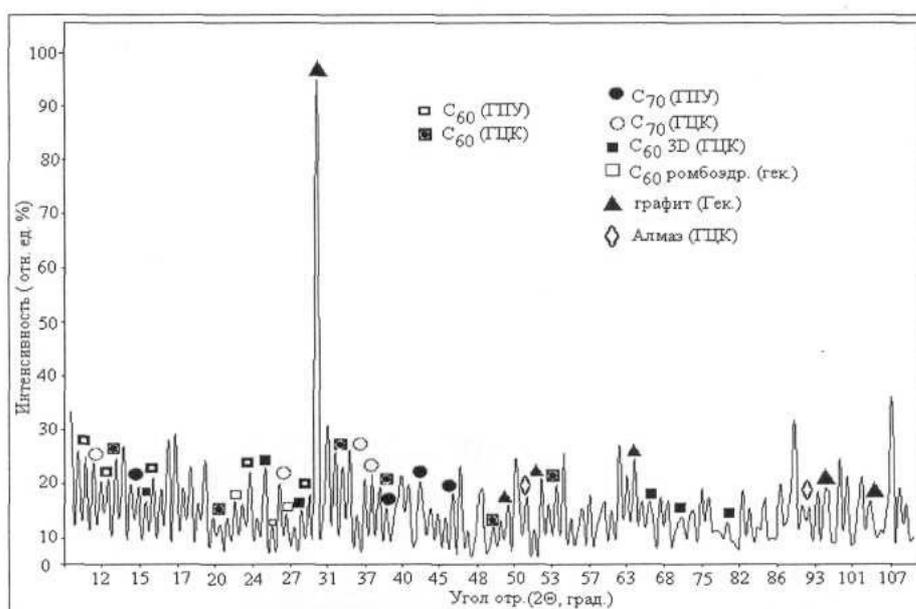


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца, полученного в стироле.

Анализ дифрактограммы продукта разрушения графита в среде гексана показал, что образуется фуллерен  $C_{60}$  с ГЦК структурой ( $a=14,179\text{\AA}$ ) и ГПУ ( $a=10,05\text{\AA}$  и  $c=16,36\text{\AA}$ ). Фуллерен  $C_{70}$  также встречается в двух модификациях: ГЦК ( $a=14,41\text{\AA}$ ) и ГПУ ( $a=10,55\text{\AA}$  и  $c=17,27\text{\AA}$ ). Кроме того, выявлены рефлексы (111), (200) и (311) ультрадисперсного ГЦК алмаза ( $a=3,557\text{\AA}$ ) и графита ( $a=2,463\text{\AA}$  и  $c=6,764\text{\AA}$ ) с гексагональной структурой.

Таким образом, рентгенофазовый анализ показал, что при диспергировании графита в ИПЖ в стироле и гексане, образуются одни и те же смешанные ГЦК и ГПУ-фазы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , с большой долей ГПУ структуры, а также высокотемпературные модификации углерода, такие как полимеризованные фазы фуллеренов и ультрадисперсный алмаз.

Многофазность полученных продуктов обусловлена условиями импульсной плазмы. Высокая концентрация электронов, градиент температур, давлений, возникающих в околоискровом пространстве, способствуют образованию различных углеродных наноструктур.

Кремний образует две аллотропные модификации - аморфный и кристаллический кремний.

Чистый кремний - кристаллическое сине-серое вещество с металлическим блеском, имеющее кубическую гранцентрированную решетку типа алмаза с периодом  $a=5,43 \text{ \AA}$ , но значительно уступающее ему по твердости, довольно хрупкое. Температура плавления -  $1415^\circ\text{C}$ , температура кипения -  $2680^\circ\text{C}$ , плотность -  $2,33 \text{ г/см}^3$ . При комнатной температуре кристаллический кремний обладает малой реакционной способностью и реагирует только со фтором. Обладает полупроводниковыми свойствами [8].

Образцы нанокремния были ранее получены в СВЧ плазмохимической установке [10]. Было показано, что образцы нанокремния имеют сферическую форму и средний размер, равный 46 нм. На дифрактограмме наночастиц кремния из СВЧ плазмы обнаружены интенсивные дифракционные пики, характерные для нанокристаллического кремния с ГЦК решеткой со средним размером частиц 48 нм.

Владимиров А.Г. с соавторами [11] представили исследование, связанное с получением и изучением оптических свойств кремниевой нанопудры, получаемой посредством лазерного пиролиза моносилана в проточном реакторе. Размеры наночастиц, полученных в результате эксперимента, исследовались при помощи сканирующего атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Также размеры определялись при помощи эффекта дифракции рентгеновских лучей. Исследования размеров и микроструктуры наночастиц кремния показали, что частицы в основном имеют кристаллическую структуру, сферическую форму и диаметр порядка 10-50 нм (рис.2).

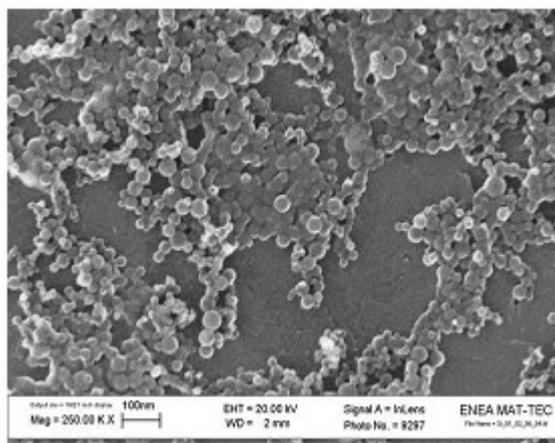


Рисунок 2 – Микроснимок наночастиц кремния, полученный с помощью СЭМ[11].

Наночастицы кремния обладают такими свойствами, как биосовместимость, биodeградируеmость и высокая проникающая способность. Они повышают проницаемость медицинских препаратов в клеточные мембраны, благодаря чему лекарственные вещества, связанные с частицами, можно принимать в меньших дозах.

Кроме этого, наночастицы кремния тормозят деление раковых клеток, а в сочетании с ультразвуком разрушают их [12].

Анализ дифрактограммы (рис.3) продукта диспергирования кремния в гексане, полученного с использованием ИПЖ, показал образование частиц кремния и карбида кремния. Частицы кремния кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа F43m (216)) с параметром решетки  $a=5,423 \text{ \AA}$ . Карбид кремния также относится к кубической сингонии (пространственная группа F43m (216)) с параметром решетки  $a=4,372 \text{ \AA}$ . В сравнении с массивным кремнием и карбидом кремния кристаллические решетки кремния и карбида кремния из импульсной плазмы расширены.

По результатам энергодисперсионного анализа основная фаза - кремний (70,65 %), оставшаяся - карбид кремния (29,35 %). На СЭМ снимке (рис.3) видны хорошо сформированные сферические наночастицы кремния из ИПЖ размерами от 5-7 до 25-120 нм [13].

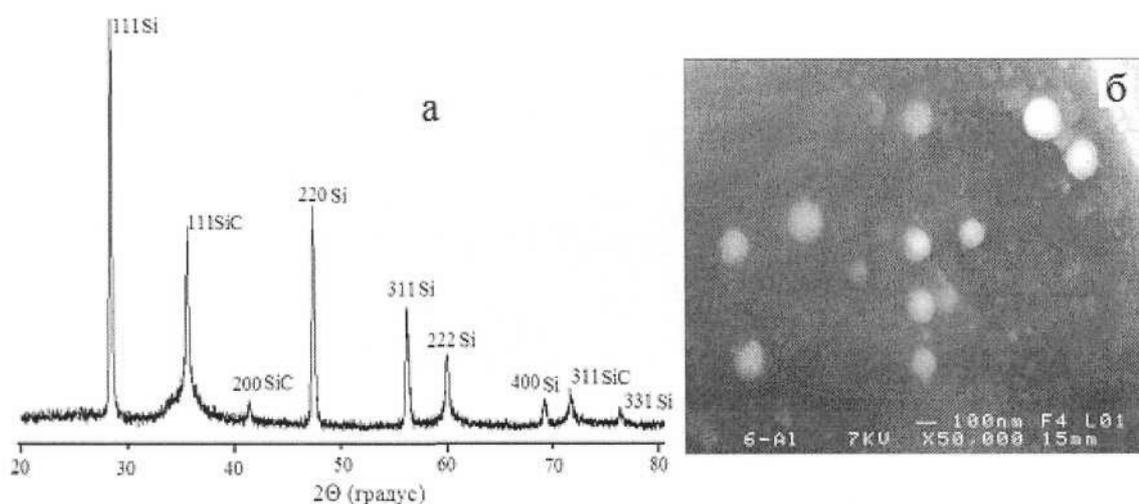


Рисунок 3 – Дифрактограмма и СЭМ снимок продукта диспергирования кремния в гексане.

Таким образом, при диспергировании графита в импульсной плазме, создаваемой в жидких углеводородах, образуются ультрадисперсный алмаз, фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . А при наноструктурировании кремния в гексане с использованием энергии ИПЖ, формируются сферические наночастицы кремния в кубической сингонии с ГЦК решеткой.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.1. К.: Академперіодика, 2001. 588 с.
- 2 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Бишкек, Кыргызпатент, 2002. 264 с.



11 *Vladimirov A.G., Korovin S.B., Pustova V.I.* Luminescence of silicon nanoparticles. // Book of Abstracts I - Forum on "Rusnanotech-08" nanotechnologies, Moscow (Russia), on December 3-5, 2008, P. 767-769 (in Russ.).

12 *Tymoshenko V.Y.* Silicon nanocrystals against a cancer. // In the science world. Nanomedicine. 2012. V. 08. August. P. 4 - 9 (in Russ.).

13 Patent KG N° 1284. Way of receiving films of nanocrystal silicon. / *Sulaymankulova S.K., Asanov U.A., Matkasymova A.A. et. al.* 2010. 12 p (in Russ.).

## Резюме

*С. У. Исматилаева*

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясы,

Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан)

## ИМПУЛЬСТЫ ПЛАЗМАДА КӨМІРТЕКТИҢ ЖӘНЕ КРЕМНИЙДІҢ НАНОҚҰРЫЛЫМДАНУЫ

Жұмыста бірліктік импульстың 0,05Дж энергиясы, 6А ток күші, 220В кернеу кезіндегі органикалық ортада екі электродтың графит/кремний арасында туындайтын импульсты плазмада алынған графит пен кремнийдің бытырау өнімдерінің құрамына органикалық орта табиғатының ықпалы зерттелді.

**Кілт сөздер:** органикалық орта, импульсты плазма, көміртектің нанокұралымы, нанобөлшек.

## Summary

*S. U. Ismatillaeva*

(Institute of Chemistry and Chemical Technology,

National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan)

## NANOSTRUCTURING OF CARBON AND SILICON IN THE PULSED PLASMA

The influence of the nature of the organic medium to disperse the product composition of graphite and silicon derived in the pulse plasma created between the two electrodes of graphite / silicon, with single pulse energy 0.05 J, current strength of 6 A, voltage 220 V in the organic medium.

**Keywords:** organic Wednesday, pulsed plasma carbon nanoparticle, nanostructure.

*Поступила 15.03.2013. г.*