

Методика

ҚР ҰҒА-ның Хабарлары. Геологиялық сериясы. Известия НАН РК.
Серия геологическая. 2010. №2. С. 87–93

УДК: 539.27

ДИАГНОСТИКА ПРИСУТСТВИЯ ФУЛЛЕРОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ (ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ)

Т. А. ШАБАНОВА¹

Электронды микроскоп әдісі арқылы C_{60} – C_{70} -фуллерендер табу әдісі ұсынылған. Микроскоп ұтынында жетілдірілген наноөлшемді фуллерит бөлшектерінің күрьымдық қатыстырыны сәйкестілігінің қүрделілігі көрсетілген.

Предложен способ обнаружения C_{60} – C_{70} -фуллеренов методом электронной микроскопии. Показана сложность идентификации структурной принадлежности наноразмерных частиц фуллеритов, выращенных в колонне микроскопа.

The way of detection C_{60} – C_{70} -fullerenes is offered by a method of electronic microscopy. Complexity of identification of a structural accessory nanosize particles fullerites, grown up in a microscope column is shown.

Новые материалы, широко используемые в различных отраслях производства – начиная от пищевой промышленности, медицины, до широко внедряемых высоких технологий, создаются искусственно. Высокая стоимость получаемого продукта (наноматериалов, наноразмерных частиц и др.), определяемая сложностью получения и незначительным выходом, является инициатором поиска их источника в природе. Наноматериалы могут стать ценным природным сырьём, но в настоящее время углеродистые (и кремнистые) наночастицы образуя различные комплексы с металлами, часто способствуют выводу этих элементов из процессов обогащения и добычи. Одним из видов таких соединений являются металлофуллерены, в которых атомы металлов химически слабо взаимодействуют с фуллеритом (клатраты). В таких объектах кристалл фуллерита служит матрицей, задающей тип и период подрешетки, формируемой атомами металла. Описание структуры большинства фуллеридов основано на косвенных методах, во многих случаях опираясь на результаты моделирования и анализа оптических спектров рассеяния, и зачастую носит предположительный характер [1,2]. Таким образом, необходимость идентификации структуры легированных фуллеритов обуславливает важность и актуальность работ по изучению особенностей формирования таких объектов.

Молекула наиболее распространенного фуллерена C_{60} имеет 10 осей симметрии 3-го порядка и 6 осей симметрии пятого порядка. Диаметр молекулы – 7.1埃, диаметр внутренней полости – 3埃. Длина связи C-C в пятиугольнике – 1.43埃 (связь одинарная), в шестиугольнике 1.39埃 (двойная на границе двух гексагонов) и 1.46埃 (одинарная на границе гексагона и пентагона). В конденсированном состоянии фуллерены образуют молекулярный кристалл, называемый фуллеритом. При комнатной температуре он имеет ГЦК решетку [3].

В известных процессах фуллерен C_{70} образуется в количествах в 5-6 раз меньших, чем C_{60} . По форме он близок к эллипсоиду, размер осей которого 7.88 и 6.82埃. В C_{70} имеется 5 кристаллохимически неэквивалентных позиций атомов углерода. Длины связи C-C, образованные гексагонами, принимают значения 1.38–1.46 Å. Фуллерен C_{70} при комнатной температуре образует гексагональную плотную упаковку [2].

Фуллериды, сформированные в результате инкапсуляции атомов металла во внутреннюю полость молекулы C_{60} , можно представить как твердые растворы замещения, образованные молекулами двух сортов: C_{60} и $Me@C_{60}$.

ГЦК решетка, составленная из эндодральных молекул $Me@C_{60}$, и ГЦК решетка чистого фуллерита соответствуют структурному типу меди (A1).

¹Институт Геологических Наук им. К.И.Сатпаева, 050010 ул. Кабанбай батыра, 69, Алматы, Казахстан.

Структуры металлофуллеренов условно можно рассматривать как твердые растворы внедрения: в узлах кристаллической решетки которых находятся молекулы фуллерена, а в межузельных позициях атомы легирующего компонента. В случае стопроцентного заполнения позиций того или иного типа в кристалле фуллерита расположение атомов металла и молекул соответствует координатам атомов в стандартных структурных типах кубической системы.

ГЦК – фуллерид, с атомами металла, находящихся в октаэдрических межузловых пустотах, соответствует структурному типу NaCl (B1).

ГЦК – фуллерид, с атомами металла, заполняющими тетраэдрические межузловые пустоты, соответствует структурному типу CaF_2 (C1) [1].

В настоящее время основными источниками фуллеренов являются фуллеренсодержащие сажи, получаемые при испарении графита в дуговом разряде [4] и в пламёнах [5]. Получаемый продукт кроме фуллеренов содержит, как правило, широкий спектр промежуточных продуктов горения углеводородов, в число которых входят: CH , C_2H , CH_2 и т.д. Их вклад визуализирует спектры искомого фуллерена. Фуллерены обычно определяют массспектрометрическим и ИК – спектроскопическим методами. С помощью рентгеновских методов анализа устанавливается присутствие различных упаковок фуллеренов – фуллеритовых структур.

Цель данного исследования – выявить диагностические признаки, характеризующие $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ -фуллеренсодержащие вещества в электронно-микроскопических (просвечивающая электронная микроскопия – ПЭМ) исследованиях и визуализировать получаемые структуры.

Методика эксперимента. Представленные заведомо фуллеренсодержащие образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM – 100CX. В колонне микроскопа, при исследованиях (давление в колонне микроскопа -10^{-6} торр, магнитное поле и пучок электронов с энергией 100 кэВ) создаются специфические условия, способствующие трансформации [8] изучаемого вещества. Поэтому важную роль играет способ подготовки образца для исследования – препарирование. После апробации различных методик, наиболее приемлемыми оказались методы сухого препара-

рирования с применением плёнки-подложки из аморфного углерода. Препараты для этого исследования готовились на медно–пальладированных сеточках с подложкой из аморфного углерода. Для образцов в виде порошков – использован метод сухого препарирования, исключающий воздействие на вещество растворителей; для жидких вытяжек – метод супензий.

Объекты исследования. Для исследований выбраны синтезированные фуллеренсодержащие образцы, поскольку они являются «чистыми» и могут стать эталонами при поисках этих частиц в природном веществе. Объектами исследования явились порошки фуллеренсодержащих саж (где, по данным рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии было установлено наличие $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ -фуллеренов), вытяжки фуллеренов, полученные с помощью бензола и толуола, и образовавшиеся после экстракции осадки [6,7].

Для достоверности полученных результатов были исследованы $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ -фуллеренсодержащие образцы, полученные из различных источников.

Результаты и их обсуждение. Известно, что фуллерен C_{60} имеет наружный диаметр около 7,1 \AA , что находится на пределе разрешения данного электронного микроскопа. Поэтому основное внимание было уделено выявлению идентификационных признаков веществ, содержащих фуллерены.

1. Морфология частиц

Анализ морфоструктур частиц значительного количества образцов не выявил характерной морфологии фуллеренсодержащих структур. Вещество образцов, содержащих $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ -фуллерены, зачастую представлено агрегатами плотных пластинчатых или округлых частиц. Известно, что под воздействием электронного пучка частицы могут трансформироваться [8]. В округлых образованиях фуллеренсодержащего образца (рис. 1а) например, могут проявиться концентрические зоны повышенной плотности (рис. 1б), или частицы приобретают сложное внутреннее строение (рис. 1в).

При наблюдении вещества в колонне электронного микроскопа образуется «наноразмерная реакционная зона» со своими термодинамическими характеристиками. Энергетика этой «зоны» достаточна для уменьшения энергии связей между отдельными фрагментами в частице и началу

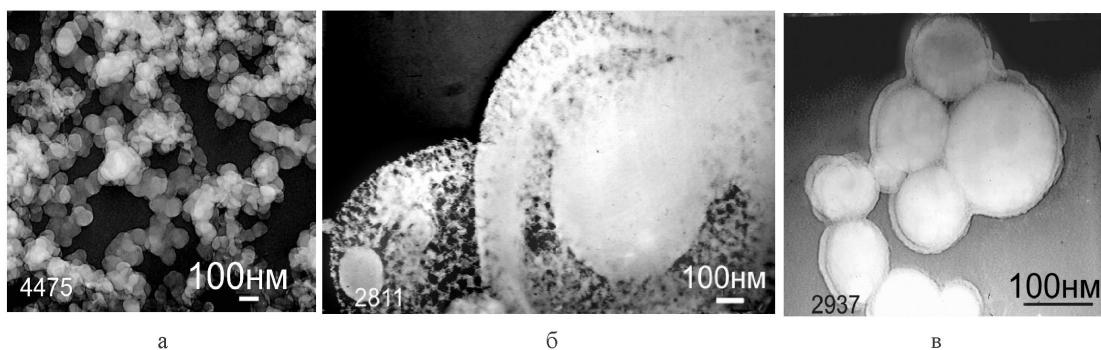


Рис. 1. Морфоструктуры окружных частиц C_{60} - C_{70} -фуллеренсодержащего вещества: окружные частицы – а; частицы с зональным строением – б, в

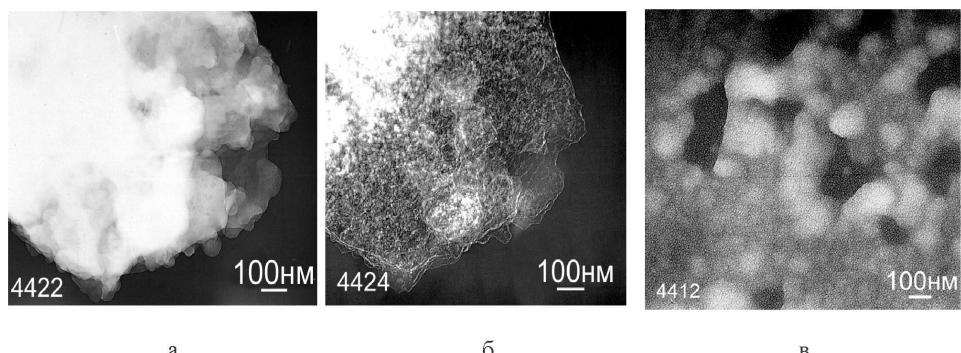


Рис. 2 Морфоструктуры агрегата исходного вещества – а, его контур после трансформации – б; новообразования на подложке из аморфного углерода – в.

фазовых превращений. Высвобожденные фрагменты исходного агрегата (рис.2а) могут частично удалиться вакуумной системой микроскопа, оставаться в пределах частицы (рис.2б), и частично осесть на подложке и кристаллитах образца, находящихся рядом – производя непреднамеренное «декорирование».

«Осыпшие» фрагменты распавшейся частицы не видны даже под электронным микроскопом. Присутствие этих «выпавших» частиц выявляется по их очень высокой активности – они вызывают бурный (мгновенный) рост новых морфологических структур. На аморфной угольной подложке появляются полупрозрачные образования (рис. 2в).

Распределение новообразований на поверхности препарата указывает направление на трансформированную частицу (рис. 3а,б). Преимущественное направление роста новых структур определяется законами кристаллической структуры частицы (среды) [9], на которую они оседают (рис. 3в). Поверхности кристаллитов, на которые попадают такие «активные» ча-

стицы, покрываются новыми морфоструктурами различного вида.

Частицы, образование которых обусловлено выпадением фрагментов преобразованного исходного вещества могут иметь различную морфологию. Это могут быть удлинённые частицы – «ворс», имеющие видимую ширину около 5 – 10 нм. Иногда внутри «ворсинок» вдоль частицы проявляется центральный полый канал с поперечными тяжами, образующими звенья – ячейки (или петельки) (рис.4а). Частицы в виде плёнок или «листиков», имеющие крупные поры (рис. 4б), удлинённые частицы с четкими продольными полосками (рис.4в), и др. Вероятно, это разнообразие морфологии растущих частиц обусловлено различными фазами выпадающих «активных затравок роста».

Так же, как и в случае исходных фуллеренсодержащих частиц, не выявлено характерных морфоструктур появляющихся «новообразований». Однако, само явление: рост новообразований на аморфизированной плёнке-подложке и фрагментах образца, находящихся рядом с транс-

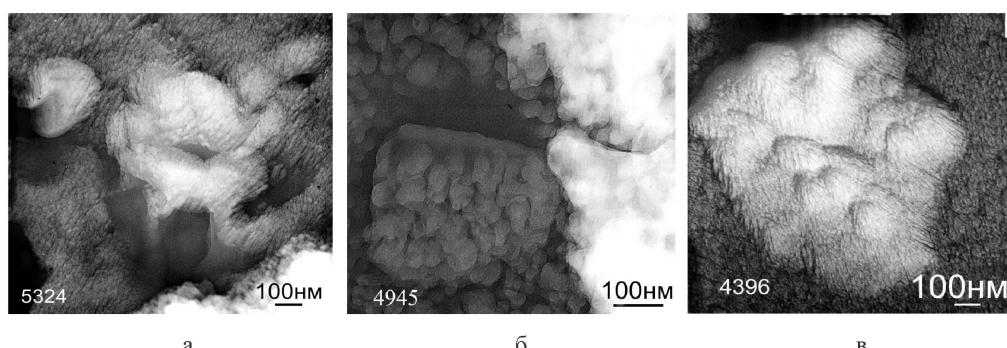


Рис. 3. Морфоструктуры новообразований на частицах образца: направленный рост обусловлен траекторией выпадающих частиц – а, б; рост, определяемый законами симметрии данного кристаллита – в

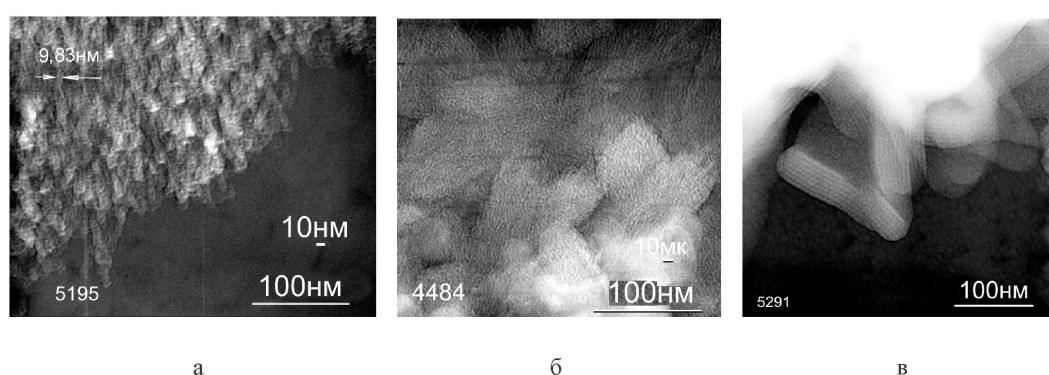


Рис. 4. Морфоструктуры новообразований: «ворсинки» – а, пористые «листики» – б, частицы с продольными полосами – в

формировавшейся частицей, которое было зарегистрировано для всех исследованных C_{60} - C_{70} -фуллеренсодержащих образцов, не отмечалось ранее, для образцов, не содержащих фуллеренов.

Как известно, при декорировании (и оттенении) образца другими материалами, фрагменты «осевших» частиц не вызывают роста новых структурных образований.

Поскольку рост новообразованных «фуллереновых» структур отчетливо проявился на аморфизированных углеродных поверхностях, были приготовлены препараты C_{60} -фуллеренсодержащих саж на аморфной кремниевой и поликристаллической алюминиевой подложках. При электронно-микроскопическом изучении этих препаратов отмечено появление вышеописанных структур на аморфизированной, и отсутствие подобных новообразований на кристаллической пленках-подложках. Следовательно, для развития «новых» морфоструктур необходимо аморфизированное вещество, имеющее доступную для выпавших частиц энергию образования химических связей.

2. Микродифракционное исследование

Микродифракционные картины, получаемые от исходных (не преобразованных пучком электронов) частиц C_{60} - C_{70} -фуллеренсодержащих образцов (рис. 2а), практически не выявляют наличия структурной упорядоченности. Вероятно, это связано с содержанием в частицах большого количества полициклических или ароматических углеводородов. В процессе преобразования вещества под воздействием электронов на микродифракционных картинах проявляются рефлексы, т.е. признаки наличия кристаллической структуры. Электронограмма, приведённая на рисунке 5а, принадлежит веществу, оставшемуся после трансформации частицы в её прежних контурах (рис. 2б). Параметры, полученные из дифрактограмм от новообразованных структур, практически все соответствуют структуре фуллерена C_{60} кубической сингонии (PC PDF WIN). Характерная электронограмма от новых образований показана на рисунке 5б. Уширение и размытие рефлексов электронограмм, может быть вызвано дисперсностью, дефектностью, либо

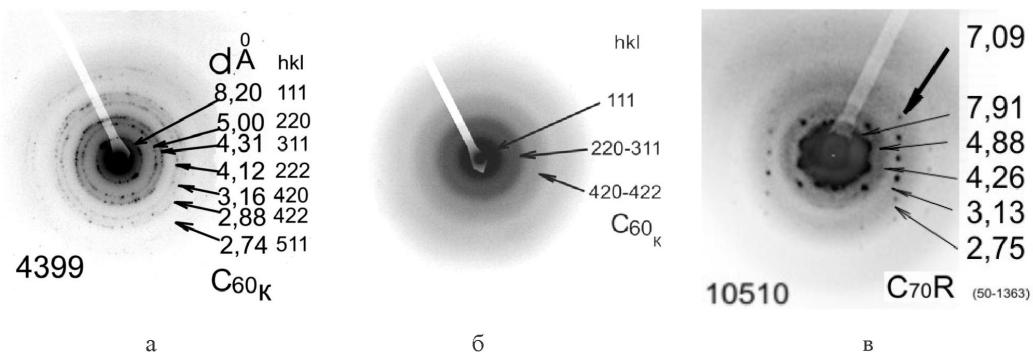


Рис. 5. Электронограммы, полученные от вещества: оставшегося после трансформации в контурах исходной частицы ($C_{60}K$) – а, на поверхности подложки ($C_{60}K$) – б, на поверхности частицы ($C_{70}R$)

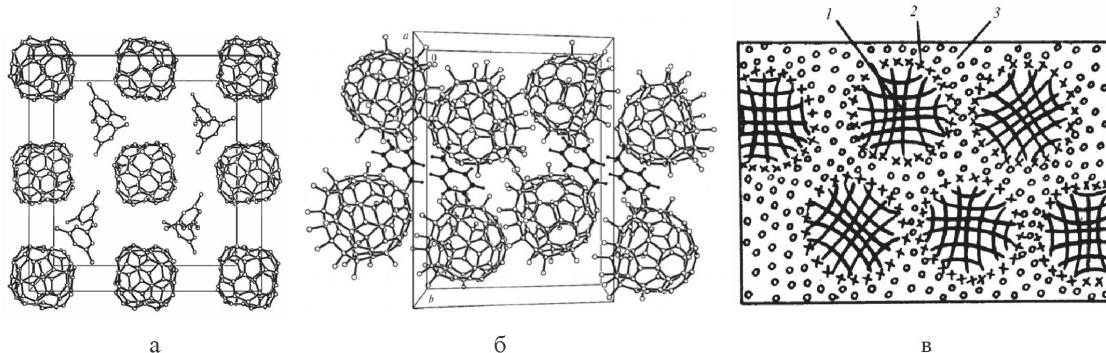


Рис. 6. Модели некоторых фуллеритовых решеток [10,11]: входжение примесных групп молекул в кубическую – а, ромбическую – б ячейки однотипных фуллеренов; изменение значений параметров: в центральной части – в1, на краю – в2 фуллеритовой наночастицы, в зоне контакта с матрицей – в3

наличием нескольких близких по структуре веществ (рис. 5в). Как правило, такие дифрактограммы также можно идентифицировать как одну из разновидностей фуллеренового вещества.

По определению ИЮПАК, фуллерен состоит только из атомов углерода, расположенных по вершинам многоугольника, близкого к икосаэдру, образованному 12 пентагонами и 20 гексагонами. Внутренней трансляционной симметрии каркасная молекула C_{60} -фуллерена (и др. аналогичные молекулы фуллеренового ряда) и, соответственно, дифракционной картины не имеют. Такой симметрией могут обладать фуллериты – упорядоченные углеродные структуры, состоящие из фуллеренов. Таким образом, рентгенограмма «фуллерена C_{60} кубической сингонии» представленная в базе данных PC PDF WIN, вероятно, соответствует фуллериту (фуллеритовой структуре) построенному из молекул C_{60} упакованных по законам кубической сингонии. Аналогично можно трактовать и другие «структурные и фазовые разновидности фуллеренов»: фуллерен $C_{60}R$ – фуллеритовая структура с ромби-

ческой упаковкой C_{60} , фуллерен $C_{70}K$ – фуллеритовая структура с кубической упаковкой C_{70} и т.д.

В работе А.Н. Дроздова и др. [1], рассматривается построение решеток кристаллов металлофуллеренов в зависимости от расположения атомов Ві в тетраэдрических или октаэдрических позициях пустот кубической решетки, образуемой фуллеренами. Предложенная авторами модель строения металлофуллеренов как аналог твердых растворов внедрения, вероятно, может быть использована и в случае замены Ві на атомы, молекулы и кластеры углерода (и кремния) аморфной матрицы (рис. 6 а,б).

Как видно из представленных схем, экспериментально полученные флуктуации значений межплоскостных расстояний могут быть связаны с различием между периодами решёток фуллереновой фазы и частиц внедрения (в данном случае, возможно, элементов матрицы), находящимися в пространстве между фуллеренами. Кроме того, возможно проявление неустойчивости значений межплоскостных расстояний в нанокристаллах фуллерита, в зависимости от размеров последних (рис. 6 в).

Таблица 1. Идентификация дифракционных параметров решеток, полученных при использовании электронов и рентгеновских лучей

баз.(E) 8,14; 8,21			баз.(E)			баз.(E)		
C_{60} -K 81-2220 /82-0505; 43-0995; 44-0558;			«X» (возможно C_{60} -K 82-0505)			C_{60} -Г47-0787/ C_{70} -P50-1363		
I	d E	d _{hkl}	I	d E	d _{hkl}	I	d E	d _{hkl}
8	8,14-8,3	111	10	8,3-8,5	111	8	8,7-8,8	100/003
8	4,9-5,0	220	10	5,1-5,2	220 (002)	10	5,2-5,3	110/104
8	4,1-4,2	222-311	10	4,4-4,6	222-311-220	10	4,4-4,5	112/110-113
5	3,1-3,2	420-331	8	4,2-4,3	311	4	3,3-3,4	114/205
5	2,8-2,9	422	5	3,2-3,3	331-400	3	3,0-3,1	214
5	2,7-2,8	511/333	4	2,9-3,1	422-024	3	2,9-3,0	300/009
3	2,0-2,1	444/711	4	2,8	422-333			
3	1,5-1,6	911	1	2,16				
* »2; 1; 4/2; 4/4			* »2; 4/2; 4/3			* » 4/1;		

* шифр образца, » преобладают в образце.

Одновременное присутствие указанных (и многих других) решеток в наноразмерных областях исследуемой частицы, очевидно, должно приводить к уширению и смещению рефлексов электронограмм (рис.5), полученных от этого вещества. Это, в свою очередь, приводит к неоднозначности трактовки результатов, полученных с помощью дифракции электронов.

В столбце «I» таблицы показано (визуальное) распределение интенсивностей рефлексов, доминирующих в данном интервале межплоскостных расстояний d (E), конкретной электронограммы.

Предлагается при идентификации межплоскостных расстояний учитывать погрешность ($\pm 0,1E$), которая, вероятно, сможет нивелировать вклад от наноразмерных неоднородностей решеток образца (таблица 1). Следствием заложенных нами колебаний параметров d (E) фуллерита, фиксируемых при расчете электронограмм, является группировка данных некоторых карточек PC PDF WIN. Это, в свою очередь, позволяет «грубо» идентифицировать фуллериты, «выращенные с помощью просвечивающего электронного микроскопа», из C_{60} -фуллеренсодержащих веществ, предоставленных четырьмя различными источниками, полученных по различным методикам. По данным электронограмм, ПЭМ – полученную фазу фуллерита, межплоскостные расстояния которой подобны приведенным в столбце 1 (см. табл.1), можно рассматривать как кубически упакованный C_{60} -фуллерит, без учета вклада от вида «дефектов», которые

пока не уточняются данными рентгеноструктурного (РСА) анализа. Другую, выращенную в микроскопе фазу фуллерита, полученную от C_{60} -фуллеренсодержащего материала (см. табл.1, столбец 3), можно сопоставить с нанокомпозитным материалом, состоящим из C_{60} -фуллерита с гексагональной, и C_{70} -фуллерита с ромбоэдрической структурными упаковками. Аналогичным образом, можно трактовать и фуллеритовую фазу «X», синтезированную в колонне микроскопа из фуллеренсодержащих веществ, полученных по трем различным методикам. Возможно, эта фаза будет содержать C_{60} -фуллериты кубической и ромбической упаковок.

Заключение.

1. Показано, что диагностическим признаком наличия фуллеренов, для электронно-микроскопического анализа, может стать присутствие фуллеритов. Электронная микроскопия позволяет получать характеристики от наноразмерных зон упорядоченности фуллеренсодержащих структур.

2. Для идентификации ПЭМ полученных фуллеритов, достаточно стабильных при наблюдении с помощью электронного микроскопа, но пока не проявляющихся на рентгенограммах, предложено использовать нивелирующие интервалы значений межплоскостных расстояний структуры, полученных фуллеритовых фаз.

3. Электронно-микроскопическое исследование является трансформирующими для некоторых фуллеренсодержащих материалов. Разрушая исходную частицу, метод позволяет выращивать из её фрагментов новые, возможно, металлсодер-

жащие структуры. Способы получения фуллерен-содержащих образцов и методы их очистки влияют на параметры ПЭМ – получаемых фуллеритов и количество их фаз.

4. Для «электронно-микроскопического» получения наноразмерных материалов – фуллеритов необходимо присутствие бесструктурного (углеродистого или кремнистого) вещества, способного стать экстрагирующим материалом для фуллеренов и «наполнителем» новой фуллерено-вой структуры. Условия, существующие в электронном микроскопе, очевидно, могут стать «эталоном» при создании технологии добычи полезных компонент и востребованных новых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Пугачев А.Т. Влияние концентрации примеси на соотношение интенсивностей рентгеновских отражений от кристаллов металлофуллеренов // ФИП. 2009, т. 7, № 1-2, с 141-147.

2. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Зубарев Е.Н., Пугачев А.Т. Молекулярное распыление фуллерита низкоэнергетичными ионами висмута //Физика твердого тела. 2009, т 51, вып. 5, с. 1034-1038.

3. Никитина Е.А. Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов. НОЦ «Плазма», 2003, <http://plasma.karelia.ru>

4. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., et al. C₆₀: Buckminsterfullerene //Nature 1985, № 318. pp.162-165.

5. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., et all. Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in filaments //Nature 1991 № 352. pp.139-141.

6. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Mashan T.T., Lesbaev B.T. Formation of PAH, Fullerenes, Nanoparticles and Soot at Combustion of Hydrocarbons in Electric Field //20th international Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Montreal, Canada, 2005. pp.1-16.

7. Шабанова Т.А., Левин В.Л., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Новая характеристика C₆₀–C₇₀ – фуллеренсодержащего вещества (по данным электронной микроскопии) // Вестник КазНУ, Сер. хим. Алматы, 2005. -№ 3 (39). С. 43-48.

8. Материалы симпозиума «Исследование объектов, изменяющихся в процессе препарирования и наблюдения в электронном микроскопе» под ред. Б. К. Вайнштейна, М. Наука, 1966 С. 94.

9. Григорьев Д.П. Основы конституции минералов. М. Недра. 1966. 70 с.

10. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с 57-63.

11. Neretin I. S., Lysenko K. A., Antipin M. Yu. and Slovokhoto Yu. L. Crystal and molecular structures of fluorinated derivatives of C60 fullerene // Russ.Chem.Bull., Int.Ed., 2002, vol. 51, №. 5, p 754 -763.