

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА В ПЛАЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА

Г. В. Абрамов, А. Н. Гаврилов, Е. С. Татаркин

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 6.05.2011 г.

Аннотация. Представлена модель формирования кластеров углерода в плазме электродугового разряда основанная на уравнение Власова—Максвелла с численным решением методом крупных частиц. Представлены результаты моделирования формирования кластеров по длине межэлектродного пространства, в середине и в при катодной области.

Ключевые слова: плазма, наноструктура, нанотрубки, фуллерен, метод крупных частиц

Abstract. Model of carbon clusters formation in the plasma arc discharge based on the Vlasov—Maxwell equations with the numerical solution method «particle-in-cell». The results of modeling the clusters formation of along the length of the discharge space in the middle and at the cathode region are presented.

Keywords: Plasma, nanostructure, nanotube, fullerene, particle-in-cell

ВВЕДЕНИЕ

Для определения условий механизмов роста углеродных наноструктур (фуллерен, нанотрубка) необходимо исследовать роль взаимодействий атомов углерода, происходящих в процессе их синтеза.

Одним из самых распространенных методов получения углеродных наноструктур, является метод термического распыления графитового электрода в плазме электродугового разряда при использовании среды буферного газа [1]. В плазме между электродами идет целый ряд процессов между элементами плазмы: ионизация, рекомбинация, химические реакции, механические взаимодействия и т.д. [2].

При парном взаимодействии частиц углерода (атомы, ионы или кластеры) условие образования энергетической связи можно описать правилом $E_1 + E_2 > E^*$, где E_1, E_2 — кинетические энергии взаимодействующих частиц, а E^* — энергия активации химической связи между частицами.

Теоретическая энергия активации химической связи определяется методами квантовой химии [3] или из уравнения Аррениуса [3]. Расчет энергии активации образования кластеров

C_n методами квантовой химии не тривиальная задача, зависящая от множества параметров взаимодействующих частиц, таких как заряд, спин, ориентация в пространстве, конфигурация электронных облаков, энергий частиц и т.д. Для расчета по уравнению Аррениуса необходимо заранее знать частоту столкновений реагирующих частиц и константу скорости химической реакции, которая определяется по экспериментальным данным. Поэтому для первоначальных исследований по взаимодействию атомов углерода в плазме дугового разряда вместо энергии активации целесообразно применять энергию связи, близкую по своему физическому смыслу.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении исследований взаимодействий частиц за основу математической модели была взята система уравнений Власова—Максвелла, которая позволяет описать движения частиц в плазме с дальнедействующими кулоновскими силами и получить численное решение методом крупных частиц [4].

Уравнения Власова—Максвелла записываются в виде:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \vec{\vartheta} \frac{\partial f_\alpha}{\partial \vec{r}} - q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{\vartheta}, \vec{B}] \right) \frac{\partial f_\alpha}{\partial \vec{p}} = 0, \quad (1)$$

© Абрамов Г. В., Гаврилов А. Н., Татаркин Е. С., 2011

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{4\pi\vec{j}}{c} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0, \quad (4)$$

$$\text{div } \vec{E} = 4\pi\rho, \quad (5)$$

$$\rho = e \int (f_i - f_e) d\vec{p}, \quad (6)$$

$$\vec{j} = e \int (f_i - f_e) \vec{v} d\vec{p}, \quad (7)$$

где $f_\alpha(\vec{r}, \vec{v}, t)$ — функция распределения для каждой компоненты плазмы; \vec{r} — координаты частицы; \vec{p} — поле импульса частицы; \vec{v} — поле скоростей частицы; \vec{E}, \vec{B} — напряженность электрического и магнитного поля; ρ — плотность заряда; \vec{j} — плотность тока; q — заряд частицы; $q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v}, \vec{B}] \right)$ — сила Лоренца.

Уравнение (1) является бесстолкновительным кинетическим уравнением Власова, уравнения (2—5) образуют систему уравнений Максвелла, уравнения (6), (7) определяют плотности заряда и тока через функции распределения частиц. Считаем, что все величины зависят от пространственных координат (x, y, z). Расчетная область имеет форму параллелепипеда: ($0 \leq x \leq lx; 0 \leq y \leq ly; 0 \leq z \leq lz$) направление инжекции пучка параллельно оси x .

Граничные условия периодические:

$$F|x=0 = F|x=lx; F|y=0 = F|y=ly; \\ F|z=0 = F|z=lz,$$

где F обозначает любую из величин $\vec{E}, \vec{B}, f_\alpha, \vec{j}, \rho$. Налагались условия однородности начальной плотности электронов, ионов и электронов пучка. Распределение по скоростям ионов задавалась максвелловским, распределение по скоростям электронов плазмы было сдвинутым максвелловским для компенсации тока пучка $\vec{j} \Big|_{t=0} = 0$.

Использование метода крупных частиц состоит в том, что фазовое пространство для каждой компоненты в начальный момент времени разбивается на ячейки. В соответствии с начальной функцией распределения каждой компоненты $f(\vec{r}, \vec{v}, 0)$ учитывается число частиц в каждой ячейке. Затем суммируются заряды всех частиц данного вида, содержащиеся в одной ячейке, суммарный

заряд присваиваются одной модельной частице данного сорта, которую помещают в узел сетки. В итоге получается не только начальное распределение макрочастиц, но и задается в каждом узле начальное значение плотности заряда и тока. Далее рассчитываются электрическое и магнитное поле по имеющимся значениям заряда и тока в узлах. После этого рассчитывается траектория движения частиц, их новое положение в фазовом пространстве в последующий момент времени. Таким образом, определяется текущая функция распределения [4].

Условие возникновения взаимодействия между частицами — расстояние между ними должно быть меньше длины ковалентной связи C=C равной 1,34 Е, а энергия связи 614 кДж/моль [1]. В результате образования химической связи выделяется энергия $\Delta E = (E_1 + E_2) - (n-1)E^*$:

$$C + C_n \rightarrow C_{n+1} + \Delta E. \quad (8)$$

Вектор скорости образованной частицы определяется из закона сохранения импульса при неупругом ударе:

$$\vec{v}_k = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}, \quad (9)$$

где m_1, m_2 — массы взаимодействующих частиц, \vec{v}_1, \vec{v}_2 — их скорости.

С учетом выделения энергии в виде тепла скорость образованной частицы будет определяться следующим образом:

$$\vec{v} = \frac{|\vec{v}_k| \sqrt{m}}{\sqrt{2(n-1)E^*}} \vec{v}_k, \quad (10)$$

где n — количество атомов в частице.

Взаимодействие частиц углерода с атомом гелия можно принять из принципа идеального упругого удара. При взаимодействии происходит перераспределение энергий и частицы меняют направление движения.

$$C_n + He \rightarrow C_n^* + He^*. \quad (11)$$

Скорости взаимодействующих частиц определяются из уравнений:

$$\vec{v}_C^* = \frac{2m_{He} \vec{v}_{He} + \vec{v}_C (m_C - m_{He})}{m_C + m_{He}}, \quad (12)$$

$$\vec{v}_{He}^* = \frac{2m_C \vec{v}_C + \vec{v}_{He} (m_{He} - m_C)}{m_{He} + m_C}. \quad (13)$$

У частиц, которые приняли участие в парном взаимодействии, изменяется вектор скоро-

сти согласно (8) и (11). Далее продолжается цикл расчета методом крупных частиц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По приведенной выше модели взаимодействия частиц в плазме был произведен расчет количества сформированных кластеров C_2 , C_3 и рассчитано количество столкновений с атомами гелия, буферным газом. Исходные данные выбирались следующим образом: межэлектродное расстояние 1 мм, диаметр электродов 10 мм, сила тока 150 А [2], давление буферного газа в камере 400 Торр. Из-за значительных затрат вычислительных ресурсов и времени, время расчета 10^{-5} с, с шагом по времени 10^{-9} с.

Взаимодействия рассчитывались в 5-ти зонах размером $0,2 \times 0,2 \times 0,2$ мм вдоль цент-

ральной оси между электродами от анода к катоду, а не во всем объеме разряда. Результаты расчета представлены на рис. 1.

Так же был произведен расчет в 5-ти зонах размером $0,2 \times 2 \times 0,2$ мм в середине межэлектродного пространства и в прикатодной области перпендикулярно оси электродов (рис. 2).

Представленные выше результаты моделирования позволяют сделать вывод — кластеры C_2 и C_3 начинают формироваться в плазме во всем межэлектродном пространстве от испарения атомов углерода с анода до осаждения на катод. Однако количество образующихся кластеров C_3 , определяющих формирование структур фуллеренов и нанотрубок, неравномерно по сечению плазмы. Начиная от середины плазменной области по центральной оси к катоду, количество формирующихся кластеров

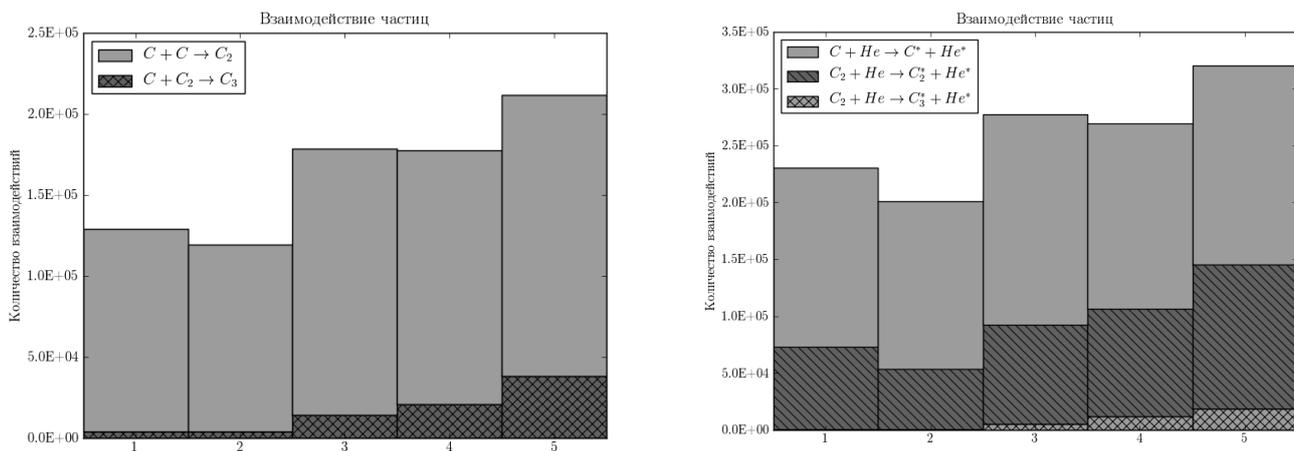


Рис. 1. Количество взаимодействий частиц по длине разряда

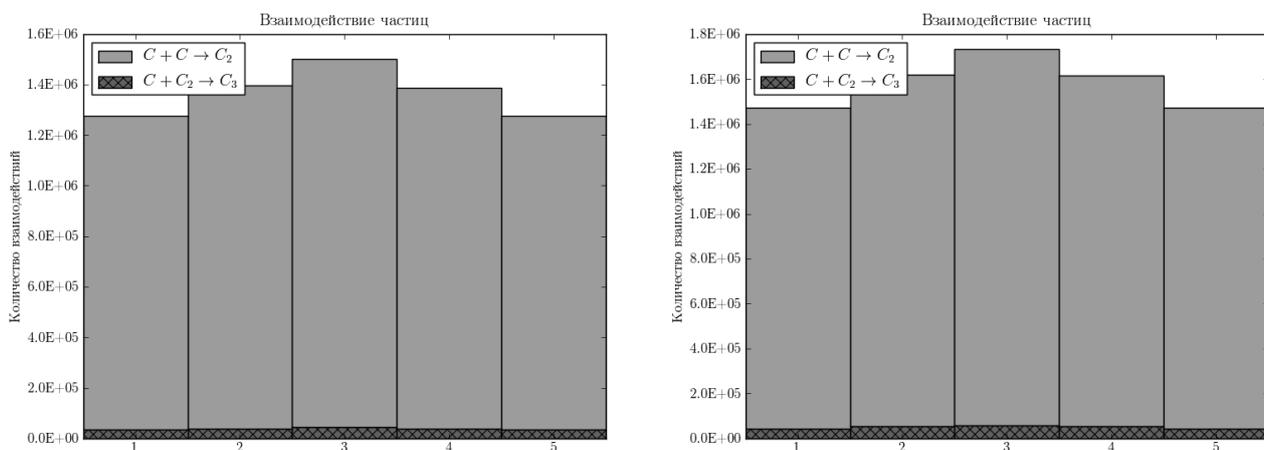


Рис. 2. Количество взаимодействий частиц углерода, слева — в середине межэлектродного пространства, справа — в прикатодной области

C_3 возрастает. Также в межэлектродном пространстве количество взаимодействий и образований C_3 возрастает от краев плазмы к её середине.

Этот результат можно объяснить тем, что плотность потока атомов углерода максимальна в средней области плазмы и с увеличением средней скорости потока ионов углерода от анода к катоду за счет влияния электромагнитного и температурного полей.

Более плотный поток в середине плазмы, чем на ее поверхности, связан также с диффузией за границы разрядного объема, вызванной тепловым движением и появлением неравномерностей распределения зарядов. Так как большей подвижностью обладают электроны, то они чаще выходят за границы дуги. При этом они увлекают за собой положительные ионы, и из объема дуги уходят одновременно заряды обоих знаков.

Количество столкновений кластеров C_2 , C_3 с атомами гелия достаточно велико, неравномерно и однозначно влияет на процесс. Гелий может как «охлаждать», так и «нагревать» кластеры углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная выше модель взаимодействия частиц использующая метод крупных частиц при численных расчетах, позволяет определить зоны формирования углеродных кластеров в плазме. В модели не рассмотрена диссоциация кластеров C_n , процессы ионизации, деионизации и образования кластеров углерода высоких

порядков ($n \gg 3$), не описан механизм формирования катодного депозита. Формирование депозита играет значимую роль в электродуговом синтезе [6]. Тем не менее, может быть основой для исследования механизмов формирования углеродных наноструктур в плазме дугового разряда и исследования коллективных явлений в плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки, УФН, сентябрь 1997г, т. 167, № 9, ст. 954
2. Абрамов Г. В., Гаврилов А. Н., Татаркин Е. С. Влияние газоплазменной струи в процессе электродугового испарения графитового электрода на формирование углеродных нанотрубок. Вестник Воронежской государственной технологической академии. Серия: Информационные технологии, моделирование и управление / Воронеж: ВГТА, 2010, № 2(44). С. 60—63.
3. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.:Химия, 1986. — 248 с.
4. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 640 с.
5. Цветков И. В. Применение численных методов для моделирования процессов в плазме: учебное пособие. М.: МИФИ, 2007. 84 с
6. Абрамов Г. В., Гаврилов А. Н., Положно Е. А., Татаркин Е. С. Исследование свойств углеродного депозита получаемого при распылении графитового электрода в плазме электродугового разряда // Кибернетика и высокие технологии XXI века. X международная научно-техническая конференция. Том 2 / Воронеж: ВГУ, 2009. С. 785—709.

Абрамов Геннадий Владимирович, доктор технических наук, профессор, Воронежская государственная технологическая академия
Телефон: (473) 255-25-50
E-mail: agw@vgta.vrn.ru

Abramov G. V., Doctor of Technical Sciences, Professor, Voronezh state technological academy
Tel: (473) 255-25-50
E-mail: agw@vgta.vrn.ru

Гаврилов Александр Николаевич, кандидат технических наук, доцент, Воронежская государственная технологическая академия
Телефон: (473) 275-62-09
E-mail: ganivrn@mail.ru

Gavrilov A. N., Ph. D., Associate Professor, Voronezh state technological academy
Tel: (473) 275-62-09
E-mail: ganivrn@mail.ru

Татаркин Евгений Сергеевич, аспирант, Воронежская государственная технологическая академия
Телефон: +7 906 679 00 70
E-mail: tatarkin.evg@gmail.com

Tatarkin E. S., Postgraduate student Voronezh state technological academy
Tel: +7 906 679 00 70
E-mail: tatarkin.evg@gmail.com