

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;  $\rho$  — 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

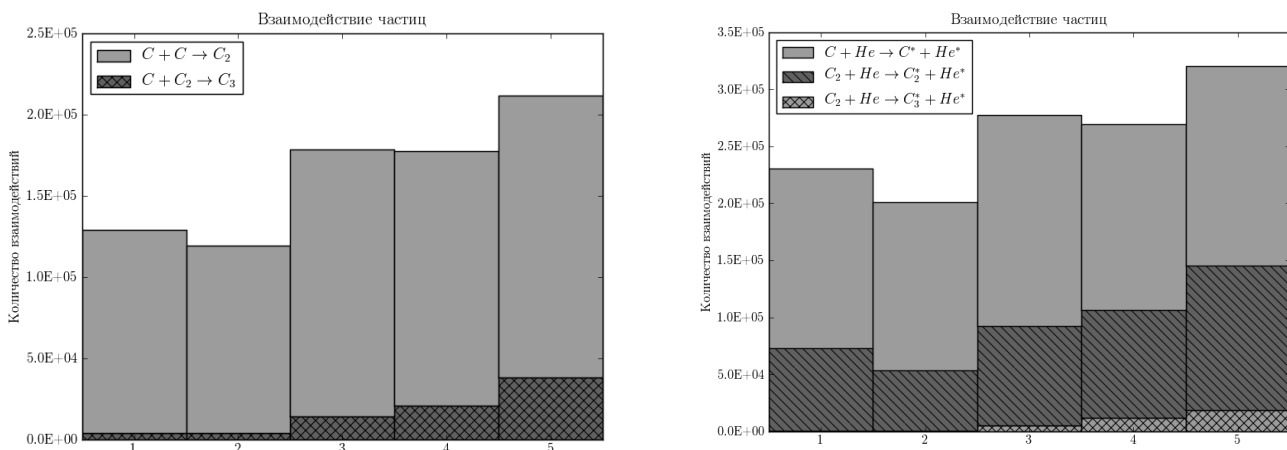


Рис. 1. Количество взаимодействий частиц по длине разряда

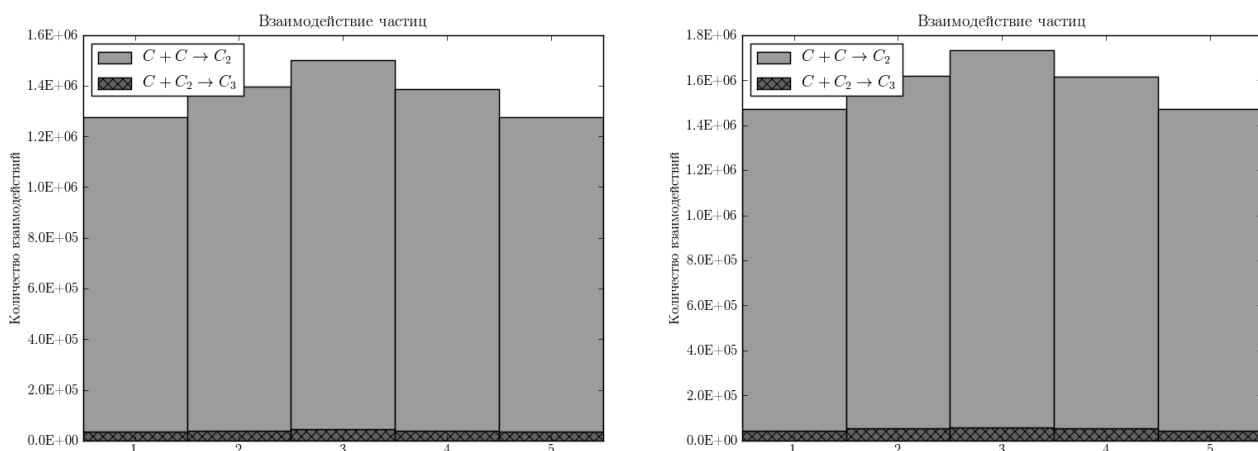


Рис. 2. Количество взаимодействий частиц углерода, слева — в середине межэлектродного пространства, справа — в прикатодной области

$C_3$  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