

УДК 537.525

ИСПАРЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ УГЛЕРОДА В СЛАБОТОЧНОМ ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ С ГРАФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов^а, *, А. Р. Сорокина^а, В. К. Болдышева^а,
Э. Р. Латыпов^а, А. А. Сайфутдинова^а

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

*E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

В работе в рамках единой модели слаботочного разряда постоянного тока, описывающей процессы, протекающие в газоразрядном промежутке и в электродах, проведены численные расчеты по исследованию испарения атомов и молекул углерода с графитовых электродов в неравновесную плазму дугового разряда в гелии. Для различных значений плотности разрядного тока представлены распределения атомарного и молекулярного углерода и их ионов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, углерод, неравновесная плазма, атмосферное давление, дуговой разряд

DOI: 10.31857/S0023119322060171, **EDN:** DDHCAS

ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр применения углеродных наноматериалов, в том числе высокопрочных композиций, устройств накопления энергии, сенсоров и полупроводниковых устройств нанометрового размера является причиной возросшего интереса, как к фундаментальным вопросам физики неравновесной атмосферной плазмы, так и к задачам синтеза наноструктур [1, 2]. Разряды постоянного тока с графитовыми электродами являются одним из основных инструментов для получения углеродных наноструктур: фуллеренов, однослойных [3, 4] и многостенных углеродных нанотрубок [5, 6], nano- и микроалмазов [7, 8].

Для того, чтобы прогнозировать и управлять основными механизмами синтеза наноматериалов, необходимо в первую очередь разобраться с физическими и химическими процессами, протекающими в газоразрядной плазме, включая ее взаимодействие с электродами. Необходимо отметить, что экспериментальная диагностика неравновесной плазмы в условиях синтеза наноструктур является чрезвычайно сложной задачей [5, 6, 9–15]. В связи с этим недостающие экспериментальные данные могут быть восполнены с помощью численных экспериментов. При этом постановка задачи и формулировка модели должны учитывать достаточно большой спектр процессов, протекающих в газовом разряде в широком

диапазоне пространственных и временных масштабов.

В последние годы были сформулированы модели, направленные на единое самосогласованное описание разрядов постоянного тока в инертных и молекулярных газах, учитывающих процессы, протекающие как в газоразрядном промежутке, так и в электродах [16–19].

Однако до сих пор без должного внимания остается учет испарения материала электродов на распределения основных параметров плазмы в дуговых разрядах. С другой стороны, в случае графитовых электродов в дуговых разрядах, именно испарение углерода в неравновесную плазму является важнейшим этапом синтеза углеродных наноструктур.

В представленной работе в рамках единого самосогласованного описания газоразрядной плазмы и электродов проводятся численные исследования влияния испарения углерода с графитовых электродов в слаботочном дуговом разряде в гелии на распределение основных параметров плазмы. При этом особое внимание уделено пространственным распределениям концентраций атомов и молекул углерода, их ионов.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Единая, с точки зрения описания разрядного промежутка и электродов, самосогласованная модель [16–19], основана на расширенном гидродинамическом описании плазмы. Она включает k уравнений баланса концентраций для всех сортов рассматриваемых частиц (нейтральных, возбужденных частиц, электронов и ионов) n_k , уравнение баланса плотности энергии электронов n_e , два уравнения баланса энергий для тяжелой компоненты: для гелия и углерода, а также уравнение Пуассона для электрического потенциала φ :

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_k = \sum_{j=1}^{N_r} (a_{kj}^R - a_{kj}^L) k_j \prod_{k=1}^{N_s} n_k^{v_{kj}^L}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{Q}_e + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_e = -Q_{el} - Q_{in}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_{\text{He}} k_B T \right) - \nabla \cdot \mathbf{q} + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_{\text{He}} = Q_{el, \text{He}} - Q_{el, \text{HeC}}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_C k_B T_C \right) - \nabla \cdot \mathbf{q}_C + e\mathbf{E} \cdot \Gamma_{\text{IC}} = \\ = Q_{el, \text{eC}} + Q_{el, \text{HeC}} + Q_{\text{chem}} + Q_{\text{rec}}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_{k=1}^N z_k n_k - n_e \right), \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi. \quad (5)$$

Здесь правая часть уравнения (1) описывает изменение числа частиц сорта k вследствие реакции j следующего вида $\sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^L [A]_k \rightarrow \sum_{k=1}^{N_s} a_{kj}^R [A]_k$, где a_{kj}^L и a_{kj}^R стехиометрические коэффициенты, и определяется через константу реакции k_j ; суммирование проводится по всем реакциям j , протекающим в разряде, а произведение — по всем сортам частиц, участвующим в реакции. $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, распределение которого определяется из связи с потенциалом φ , определяемым из уравнения Пуассона (3), e — заряд электрона и ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, z_k — безразмерное зарядовое число частицы сорта k . T — температура нейтральных, возбужденных и заряженных частиц гелия, T_C — температура нейтральных, возбужденных и заряженных частиц углерода. Плотность энергии электронов определяется как $n_e = n_e \bar{\epsilon}$, где n_e — концентрация электронов, $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия всего ансамбля электронов. Под температурой электронов $T_e = 2/3 \bar{\epsilon}$ понимается $2/3$ средней энергии всего ансамбля $\bar{\epsilon}$. Потоки концентраций заряженных, возбужденных и нейтральных частиц Γ_k в уравнении (1), где $k = e, i, n$, а также поток плотности энергии электронов $\mathbf{Q}_e$ в уравнении (2), соответственно, записаны в диффузионно-дрейфовом приближении

$$\Gamma_{e,i} = -D_{e,i} \nabla n_{e,i} + z_{e,i} \mu_{e,i} \mathbf{E} n_{e,i}, \quad (6)$$

$$\Gamma_n = -D_n \nabla n_n, \quad (7)$$

$$\mathbf{Q}_e = -D_e \nabla n_e - \mu_e \mathbf{E} n_e, \quad (8)$$

где D_e, D_i — коэффициенты диффузии электронов и ионов, D_n — коэффициенты диффузии возбужденных и нейтральных частиц плазмы, μ_e, μ_i — подвижности заряженных частиц в электрическом поле, μ_e — “энергетическая” подвижность, D_e — коэффициент энергетической диффузии электронов.

Слагаемое в (2) $Q_{el} = Q_{el, \text{eHe}} + Q_{el, \text{eC}}$ описывает энергообмен при упругих соударениях электронов с нейтральными частицами газа (гелия и углерода). Второе слагаемое в правой части (2) описывает изменение энергии вследствие неупругих столкновений электронов и тяжелых частиц плазмы и определяется следующим образом $Q_{in} = \sum_j \Delta \epsilon_j R_j$, где $\Delta \epsilon_j$ — доля энергии, теряемая (или приобретаемая, если $\Delta \epsilon_j < 0$) электроном в данной реакции и R_j — скорость реакции, которая определяется константой соответствующего неупругого процесса с участием электрона $R_j = k_j(T_e) n_e n_n$, где n_n — сорт нейтральной частицы.

Потоки, входящие в уравнения баланса энергии тяжелой компоненты плазмы (3) и (4), записывались в следующем виде

$$\mathbf{q} = \lambda_{\text{He}} \nabla T + \sum_k \lambda_{\text{He}}^{\text{in}} \nabla T^{\text{in}} + \sum_k h_k \mathbf{J}_k, \quad (9)$$

$$\mathbf{q}_C = \lambda_C \nabla T_C + \sum_k \lambda_{\text{IC}}^{\text{in}} \nabla T_C^{\text{in}} + \sum_k h_{kC} \mathbf{J}_{kC}. \quad (10)$$

Здесь λ_{He} и λ_C — теплопроводности гелия и углеродного газа, значения которых определялись как функции температуры [20]. Вторые слагаемые в правой части (9) и (10) описывают потоки тепла, обусловленные возбужденными состояниями гелия и углерода. Члены $\sum_k h_k \mathbf{J}_k$ и $\sum_k h_{kC} \mathbf{J}_{kC}$ в уравнениях (9) и (10) соответствуют потокам энthalпии, обусловленным диффузией молекул.

Последнее слагаемое в (3) $Q_{el, \text{HeC}}$ — представляет собой обмен энергией между гелием и углеродом, полученным для модели твердых сфер. Слагаемое Q_{chem} в (4) описывает энергию, потерянную или полученную углеродным газом в результате экзотермических и эндотермических химических реакций, а Q_{rec} относится к энергии, полученной в результате реакций диссоциативной рекомбинации.

Перейдем к описанию элементарных процессов в плазме дугового разряда. Плазмобразующим газом предполагался гелий. В табл. 1 представлены нейтральные, возбужденные и заряженные атомы и молекулы гелия, учитываемые в модели, а в табл. 2 набор плазмохимических процессов с их участием, взятый из работы [21].

Таблица 1. Учитываемые состояния атома гелия в плазме при среднем давлении

№	Обозначение	Энергия, эВ	Стат. вес	Компоненты эффективного уровня
1	He	0	1	1^1S_0
2	He ^T	19.8196	3	2^3S_1
3	He ^S	20.6157	1	2^1S_0
4	He*	23.02	36	$3^3S_0, 3^1S_1, 3^3P_2^0, 3^3P_1^0, 3^3P_0^0, 3^3D_3, 3^3D_2, 3^3D_1, 3^1D_2, 3^1P_1^0$
5	He ⁺	24.5874	1	He ⁺
6	He ₂ ⁺	22.24	1	He ₂ ⁺
7	He ₂ [*]	17.95	3	He ₂ [*]

Кроме того, учитывались реакции с атомами С и молекулами С₂ и С₃ углерода. В табл. 3 представлены учитываемые сорта частиц углерода. Видно, что, помимо атомарных С⁺ и молекулярных С₂⁺ и С₃⁺ ионов учитывались по одному возбужденному атомарному и молекулярному состоянию для каждого сорта частиц углерода на основе доминирующего перехода. Для атомарного углерода, используя данные о возбуждении из [22], доминирующим возбужденным энергетическим уровнем является $2p3p(^3P)$, для которого разность энергий от основного состояния составляет 8.846 эВ [23]. Для молекулярного углерода в литературе имеется лишь фрагментарная информация, в связи с этим были учтены следующие возбужденные состояния. Для С₂ полосы Свана обнаруживаются в углеродных дугах относительно высокого давления [24]. Излучение полос Свана, соответствующее переходу $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ является наиболее интенсивным излучением С₂ [25]. Разность энергий между указанными уровнями составляет 2.394 эВ [26]. Точно так же наиболее часто наблюдаемое излучение для С₃ — это излучение полосы Свинга [24], соответствующее переходу между $X^1\Sigma_g$ и $a^1\Pi_u$, поэтому последнее состояние считается возбужденным уровнем в модели с разностью энергий 3.061 эВ [27].

Сечение возбуждения С₂ взято из [28], а данные для С₃ взяты из [29]. Для обоих видов данные относятся только к энергии электронов ниже 10 эВ. Таким образом, данные были экстраполированы с использованием экспоненциальной аппроксимации до высоких значений энергии для расчета коэффициентов скоростей реакций. Для учета тушения или деовозбуждения (деактивации) предполагался принцип детального равновесия для нахождения соответствующих сечений.

Кроме того, модель предполагала учет тушения из-за спонтанного излучения, например по-

лосы Свана и Свинга. Предполагалось, что значения частот составляет 7.14×10^6 Гц, которое оценено на основе времени жизни полос Свана высокого давления [24, 30]. В настоящей модели предполагалась оптически тонкая плазма, поэтому захват излучения не учитывался.

Экспериментальные данные для ионизации молекулярных частиц С₂ и С₃ недоступны, поэтому для получения этих данных были использованы результаты теоретических расчетов. Сечения ионизации электронным ударом для двухатомного и трехатомного углерода взяты из [31]. Для сечения ступенчатой ионизации атомарного углерода используется формула Вринса и Смитса [32]

$$\sigma(\epsilon) = \pi a_0^2 \frac{4R_y^2}{\epsilon + \alpha E_i} \left(\frac{5}{3E_i} - \frac{1}{\epsilon} - \frac{2E_i}{3\epsilon^2} \right), \quad (11)$$

где $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ м — радиус Бора, $R_y = 13.605$ эВ — постоянная Ридберга, α — коэффициент, который предполагается равным $\alpha = 3.25$. Сечение $\sigma(\epsilon)$ дано в м². Из-за отсутствия данных по сечениям молекул С₂ и С₃ формула (11) использовалась для получения сечения ступенчатой ионизации молекулярных частиц углерода.

Трехчастичная рекомбинация учитывалась с помощью формулы [33],

$$k_{\text{rec}} = 8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}, \quad (12)$$

где размерность k_{rec} см⁶/с, и применялась ко всем типам ионов. Диссоциативная рекомбинация [33] ионов С₂⁺ и С₃⁺ также учитывалась в модели. Сечение диссоциативной рекомбинации $\text{C}_2^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{C}$ было определено для электронной температуры от 0.01 эВ до 1.5 эВ [34] и экстраполировалось в область больших значений электронных температур. Ввиду отсутствия данных для диссоциативной рекомбинации с участием иона С₃⁺ сечение диссоциативной рекомбинации принималось

Таблица 2. Набор учитываемых плазмохимических процессов в гелии

№	Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с, или м ⁶ /с	Описание
1	$e^- + He \rightarrow e^- + He$	$f_0(\sigma, w)$	Упругое рассеяние
2	$e^- + He \rightarrow e^- + He^T$		Возбуждение
3	$e^- + He \rightarrow e^- + He^S$		
4	$e^- + He \rightarrow e^- + He^*$		
5	$e^- + He \rightarrow 2e^- + He^+$		Прямая ионизация
6	$e^- + He^T \rightarrow 2e^- + He^+$		Ступенчатая ионизация
7	$e^- + He^S \rightarrow 2e^- + He^+$		
8	$e^- + He^T \rightarrow He + e^-$	8×10^{-21}	Сверхупругие столкновения
9	$e^- + He^S \rightarrow He + e^-$		
10	$He^S + e \rightarrow He^T + e$		
11	$He^S + He \rightarrow 2He$	8×10^{-17}	Тушение
12	$He^* + He \rightarrow He_2^+ + 2e^-$	8×10^{-17}	Ассоциативная ионизация
13	$He^T + 2He \rightarrow He_2^* + He$	1.94×10^{-43}	Конверсия
14	$He^T + He^T \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	1.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
15	$He^S + He^S \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	3.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
16	$He^T + He^S \rightarrow He^+ + He + e^- \rightarrow He_2^+ + e^-$	3×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
17	$He^T + He_2^* \rightarrow He^+ + 2He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	2.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
18	$He^S + He_2^* \rightarrow He^+ + 2He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	3×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
20	$He_2^* + He_2^* \rightarrow He^+ + 3He + e^- \rightarrow He_2^+ + He + e^-$	1.5×10^{-15}	Пеннинговская ионизация*
19	$He^+ + 2He \rightarrow He_2^+ + He$	6.5×10^{-44}	Ионная конверсия
21	$He_2^+ + 2e^- \rightarrow He^* + He + e^-$	4×10^{-32}	Диссоциативная рекомбинация
22	$He^+ + 2e^- \rightarrow He^{**} + e^-$	6×10^{-32}	Рекомбинация
23	$He_2^+ + e^- + He \rightarrow He_2^* + He$	5×10^{-39}	Рекомбинация

* В процессах 14–19 ионы He^+ и He_2^+ рождаются с вероятностью 0.3 и 0.7 соответственно.

аналогичным, что и для C_2^+ . Константы скоростей диссоциативной рекомбинации определялись сверткой сечения с функцией распределения.

Реакции диссоциации могут оказывать значительное влияние на распределение концентрации частиц, поэтому они были также учтены в модели. Для констант скоростей диссоциации молеку-

лярных частиц углерода использовалась модель Блоттнера [35], которая была разработана для исследования состава марсианской атмосферы. Коэффициенты скоростей определяются следующим образом

$$k = \beta T^N \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right), \quad (13)$$

где β , N и Θ – константы, а T – температура газа в Кельвинах. Обратите внимание, что единицы измерения – $(\text{см}^3/\text{моль})/\text{с}$ для реакций с участием двух реагентов и $(\text{см}^3/\text{моль})^2/\text{с}$ для реакций с участием трех реагентов.

Используя модель Блоттнера, в данной работе учитывались дополнительные реакции с участием ионов. Поскольку данные о реакциях диссоциации тяжелых частиц с участием ионов отсутствуют, предполагаются коэффициенты скоростей аналогичные коэффициентам с участием нейтральных частиц. Это связано с тем, что энергии диссоциации близки [36]. Таким образом, полный набор плазмохимических реакций с участием атомарных и молекулярных частиц углерода представлен в табл. 4.

Для уравнения неразрывности (1), записанного для атомарных и молекулярных частиц углерода, граничное условие на поток должно учитывать испарение материала. Предполагалось, что вблизи поверхности электрода существует слой Кнудсена с давлением паров $p_{\text{sat},C}$. Массоперенос материала электрода из твердой фазы в газообразную описывался с помощью уравнения Герца–Кнудсена–Ленгмюра [37]

$$\Gamma_{\text{vap}} = \sum_{i=1}^3 (p_{\text{sat},Ci}(T) - p_{Ci}) \sqrt{\frac{M_{Ci}}{2\pi k_B T}}, \quad (14)$$

где $p_{\text{sat},Ci}(T)$ – давления насыщенных паров атомов и молекул углерода, соответственно, $p_{Ci} = n_{Ci}kT$ – парциальные давления атомарного и молекулярных частиц углерода вблизи поверхности электрода; M_{Ci} – масса атома, и молекул углерода. Здесь учтен тот факт, что наличие фонового газа вблизи поверхности электрода будет препятствовать оттоку аблируемого материала с электрода, что приведет к его скоплению вблизи поверхности. Это создаст обратный поток аблированного материала к поверхности испарения, уменьшая тем самым абляционный поток. Очевидно, что фоновый газ может заметно влиять на суммарный абляционный поток за счет нарастания приповерхностного давления углерода p_{Ci} .

Давления насыщенных паров атомарных и молекулярных частиц углерода у поверхности электрода, определялись из соотношений вида [38, 39]

$$\log_{10}(p_1) = -\frac{37277.3}{T_{c,a}} + 8.143, \quad (15)$$

$$\log_{10}(p_2) = -\frac{42332.6}{T_{c,a}} + 9.693, \quad (16)$$

$$\log_{10}(p_3) = -\frac{40296.0}{T_{c,a}} + 9.811, \quad (17)$$

Таблица 3. Учитываемые состояния частиц углерода

Сорт частицы	Энергия уровня, эВ	Комментарий
C	0	—
C*	8.846	$2p3p(^3P)$
C ⁺	11.26	—
C ₂	0	—
C ₂ *	2.394	C ₂ * → C ₂ (полосы Свана)
C ₂ ⁺	11.79	—
C ₃	0	—
C ₃ *	3.062	C ₃ * → C ₃ (полосы Свинга)
C ₃ ⁺	12.00	—

где p_1 , p_2 , p_3 – парциальные давления паров C, C₂, C₃, T_c – температура материала электродов.

Граничные условия для уравнений (1)–(10) записывались аналогично работам [18, 19]. Пространственные распределения температур в катоде и аноде определялись из уравнений теплопроводности с учетом граничных условий, учитывающих различные каналы нагрева поверхности электродов, граничащих с плазмой [18, 19]. При этом учитывались дополнительные каналы охлаждения и нагрева поверхности электродов, за счет испарения материала электродов, фазового перехода и осаждения атомов и молекул углерода на поверхности электродов, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные исследования были проведены для разряда постоянного тока в широком диапазоне плотностей тока при давлении 760 Тор. Длина межэлектродного промежутка предполагалась равной 1 мм, а длины электродов 1 см. При определении плотностей потоков тепла в граничных условиях задавались площади поверхностей электродов, которые предполагались в виде окружностей: для катода радиус принимался равным 1.5 мм, а у анода 3 мм.

На рис. 1а представлена классическая картина зависимости напряжения на разряде от плотности тока. Наблюдаются различные режимы горения разряда: аномальный тлеющий разряд (GD), переход от тлеющего к дуговому разряду (GD to Arc) и непосредственно неравновесный дуговой

Таблица 4. Набор плазмохимических реакций с участием атомарных и молекулярных частиц углерода

	Реакция	Энергия, эВ	Скорость реакции	Комментарий
1	$C + e \rightarrow C + e$	—	$f(\sigma, E/N)$	Упругие столкновения
2	$C_2 + e \rightarrow C_2 + e$	—		
3	$C_3 + e \rightarrow C_3 + e$	—		
4	$C + e \rightarrow C^+ + e + e$	11.26		Ионизация
5	$C + e \rightarrow C^* + e$	8.85		Возбуждение
6	$C^* + e \rightarrow C + e$	−8.85		Девозбуждение
7	$C^* + e \rightarrow C^+ + e + e$	2.41		Ступенчатая ионизация
8	$C_2 + e \rightarrow C_2^+ + e + e$	11.8		Ионизация
9	$C_2 + e \rightarrow C_2^* + e$	2.39		Возбуждение
10	$C_2^* + e \rightarrow C_2 + e$	−2.39		Девозбуждение
11	$C_2^* + e \rightarrow C_2^+ + e + e$	9.41		Ступенчатая ионизация
12	$C_3 + e \rightarrow C_3^+ + e + e$	13		Ионизация
13	$C_3 + e \rightarrow C_3^* + e$	3.06		Возбуждение
14	$C_3^* + e \rightarrow C_3 + e$	−3.06		Девозбуждение
15	$C_3^* + e \rightarrow C_3^+ + e + e$	9.94		Ступенчатая ионизация
Реакции диссоциации				
16	$C_3 + C \rightarrow C_2 + C_2$	1.53	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	Диссоциация с участием нейтральных частиц
17	$C_2 + C_2 \rightarrow C_3 + C$	−1.53	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
18	$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	6.08	$4.5 \times 10^{18} T^{-1} \exp(-7.093 \times 10^4/T)$	
19	$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	−6.08	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
20	$C_3 + M \rightarrow C + C_2 + M$	7.61	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	
21	$C + C_2 + M \rightarrow C_3 + M$	−7.61	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	Диссоциация с участием ионов
22	$C_3 + C^+ \rightarrow C_2^+ + C_2$	1.89	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	
23	$C_2^+ + C_2 \rightarrow C_3 + C^+$	−1.89	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
24	$C_3^+ + C \rightarrow C_2^+ + C_2$	1.41	$1.7 \times 10^9 T^{1.5} \exp(-1.958 \times 10^4/T)$	
25	$C_2^+ + C_2 \rightarrow C_3^+ + C$	−1.41	$5 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-3.02 \times 10^3/T)$	
26	$C_2^+ + M \rightarrow C^+ + C + M$	5.72	$4.5 \times 10^{18} T^{-1} \exp(-7.093 \times 10^4/T)$	
27	$C^+ + C + M \rightarrow C_2^+ + M$	−5.72	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	

Таблица 4. Окончание

	Реакция	Энергия, эВ	Скорость реакции	Комментарий
28	$C_3^+ + M \rightarrow C^+ + C_2 + M$	7.12	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	Диссоциация с участием ионов
29	$C^+ + C_2 + M \rightarrow C_3^+ + M$	-7.12	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
30	$C_3^+ + M \rightarrow C + C_2^+ + M$	7.51	$1.6 \times 10^{16} T \exp(-8.748 \times 10^4/T)$	
31	$C + C_2^+ + M \rightarrow C_3^+ + M$	-7.51	$1 \times 10^{16} T^{-0.5}$	
Реакции рекомбинации				
32	$C^+ + 2e \rightarrow C^* + e$	—	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	Трехтельная рекомбинация
33	$C_2^+ + 2e \rightarrow C_2^* + e$	—	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	
34	$C_3^+ + 2e \rightarrow C_3^* + e$	—	$8.75 \times 10^{-27} T^{-4.5}$	
35	$C_2^+ + e \rightarrow C + C$	11.79	$f(\sigma, E/N)$	Диссоциативная рекомбинация
36	$C_3^+ + e \rightarrow C + C$	12.00	$f(\sigma, E/N)$	
37	$C_2^* \rightarrow C_2$	—	7.14×10^6	Излучение
38	$C_3^* \rightarrow C_3$	—	7.14×10^6	

разряд (Arc). Отметим, что в аномальном режиме тлеющий разряд становится затрудненным [33]. Также приведены зависимости температуры поверхности электродов от плотности тока. В тлеющем режиме и в режиме дугового разряда наблюдается более интенсивный нагрев анода по сравнению с катодом. В режиме перехода от тлеющего разряда к дуге наблюдается более интенсивный нагрев катода по сравнению с анодом.

На рис. 1б представлены усредненные значения концентраций электронов, атомарных и молекулярных ионов гелия, а также атомарных и молекулярных ионов углерода. Видно, что в режиме аномального тлеющего разряда и в режиме перехода от тлеющего разряда к дуге доминирующими ионами являются атомарные и молекулярные ионы гелия. При переходе к дуговому режиму концентрация атомарных ионов гелия начинает превышать концентрацию молекулярных ионов гелия. Также обращают на себя внимание высокие значения концентрации атомов и молекул углерода в переходном режиме от тлеющего разряда к дуге, что связано с низким потенциалом ионизации и возбуждения атомов углерода и высоким приведенным значением напряженности электрического поля и температуры электронов. В диапазоне плотностей тока от 8.6×10^4 А/м² до 4.4×10^5 А/м² наблюдается слабое снижение концентрации атомарных ионов углерода, что связано

со снижением приведенного значения напряженности электрического поля.

С увеличением значения плотности тока от 4.4×10^5 А/м² и выше наблюдается резкий рост концентраций атомарных и молекулярных ионов углерода. При значении плотности тока 2.0×10^6 А/м² доминирующим ионом становится ион атомарного углерода. Другими словами, наблюдается эффект смены плазмообразующего газа, что связано с высокими значениями концентраций атомарных частиц углерода и низким значением потенциала ионизации атомов углерода по сравнению с атомами гелия.

На рис. 1в представлены усредненные по разрядному промежутку значения испаренных атомов и молекул углерода от плотности тока. Видно, что в режиме перехода от тлеющего разряда к дуговому наблюдаются значительные концентрации атомов и молекул углерода: $\sim 10^{14} - 10^{16}$ м⁻³ для атомов С и $10^{11} - 10^{15}$ м⁻³ для C₂ и C₃ соответственно. Наибольшие значения концентрации испаренных атомов и молекул наблюдаются в дуговом режиме и составляют $10^{20} - 10^{21}$ м⁻³.

Необходимо отметить, что во всем диапазоне разрядных токов доминирующей испаренной частицей является атом углерода. Второй по значению является концентрация молекул углерода C₃ в диапазоне плотностей тока до 1.3×10^6 А/м².

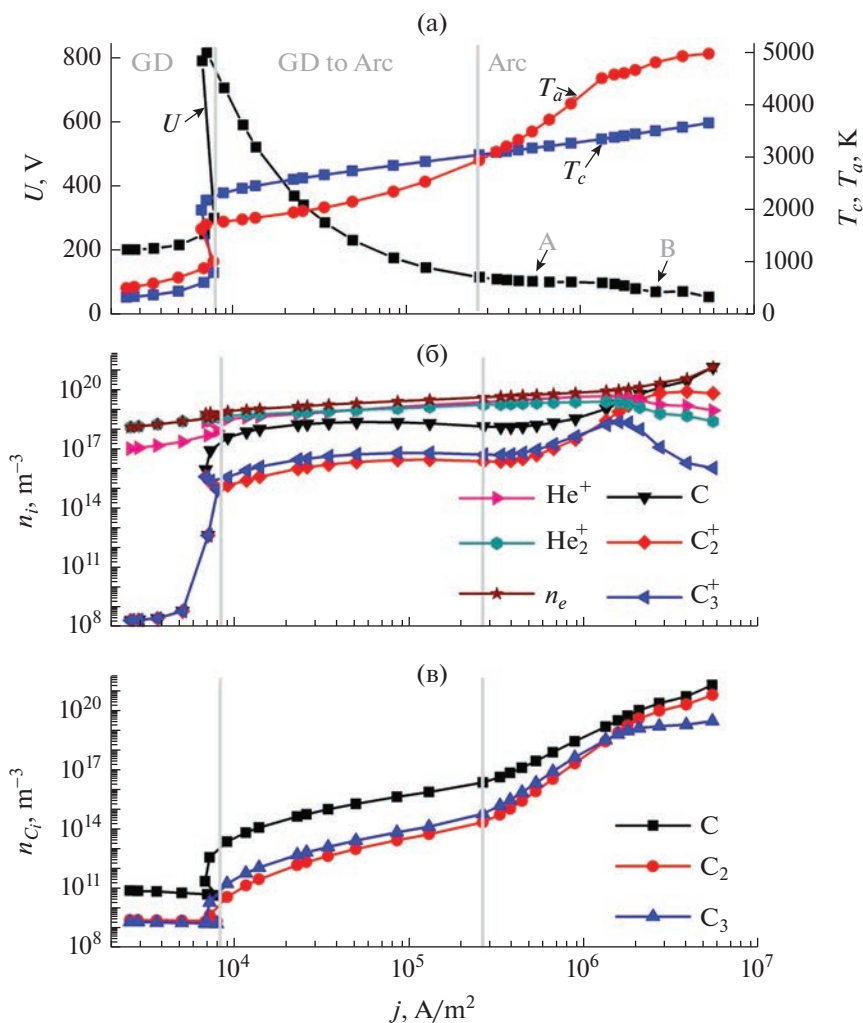


Рис. 1. Зависимости (а) напряжения на разряде, (б) заряженных частиц от плотности разрядного тока, (в) усредненных по разрядному промежутку концентраций атомов и молекул углерода.

При значениях плотности тока выше 1.3×10^6 А/м² концентрация молекул C_2 начинает превышать концентрацию молекул C_3 .

На рис. 2 и 3 представлены распределения концентраций заряженных частиц и нейтральных атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для значений плотности тока 5.5×10^5 А/м² и 2.7×10^6 А/м² соответственно.

Видно, что при значении плотности тока 5.5×10^5 А/м² максимумы концентраций заряженных частиц наблюдаются вблизи катода, а при плотности тока 2.7×10^6 А/м² максимум концентраций электронов и ионов углерода смещается в центральную область разрядного промежутка. Максимумы концентраций ионов гелия наблюдаются вблизи катода, что связано с наличием катодного падения потенциала и высокого значе-

ния потенциала ионизации атомов гелия. В квазинейтральной плазме доминирующими ионами являются ионы углерода C^+ и C_2^+ . Максимумы нейтральных атомов и молекул углерода наблюдается вблизи катода и анода соответственно. При этом значения концентраций вблизи анода, выше, чем у катода, что также связано с высоким значением температуры поверхности анода, по сравнению с катодом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе в рамках самосогласованного единого описания газоразрядного промежутка и электродов проведены численные исследования процессов испарения атомов и молекул углерода в газоразрядный промежуток.

Показано, что уже в режиме перехода от аномального тлеющего разряда к дуговому наблюда-

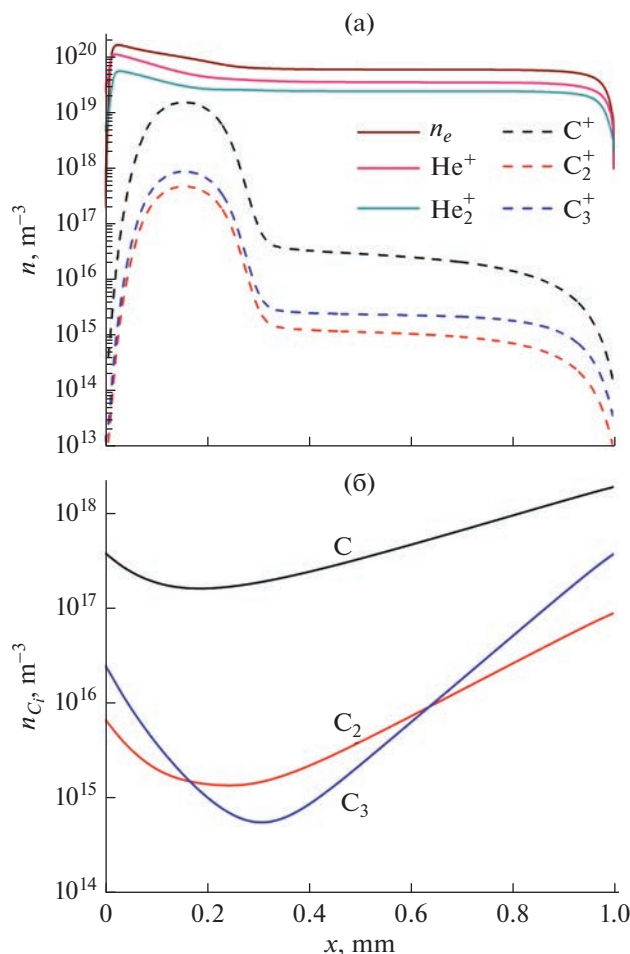


Рис. 2. Распределения концентраций (а) заряженных частиц и (б) атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для плотности тока $5.5 \times 10^5 \text{ А/м}^2$.

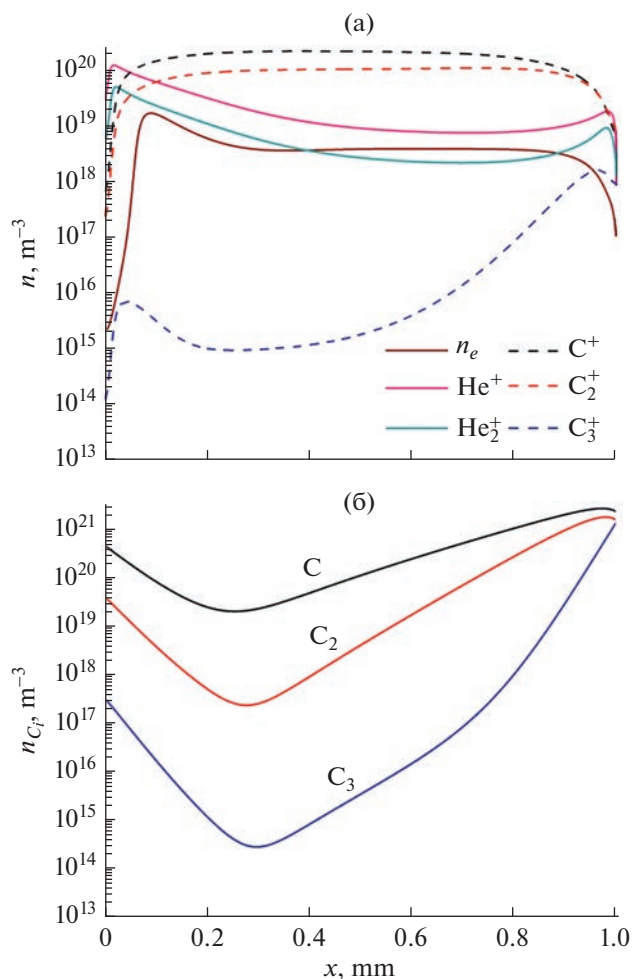


Рис. 3. Распределения концентраций (а) заряженных частиц и (б) атомов и молекул углерода вдоль разрядного промежутка для плотности тока $2.7 \times 10^6 \text{ А/м}^2$.

ется интенсивное испарение атомов и молекул углерода, что может быть эффективным в задачах синтеза наноструктур.

В дуговом режиме, при достижении и превышении поверхности анода температуры кипения, наблюдается смена плазмообразующего газа: доминирующим ионом становится ион углерода. При этом максимальные значения концентраций атомов и молекул углерода наблюдаются вблизи поверхности катода и анода. В центре разрядного промежутка наблюдается минимумы в концентрациях, что связано с учетом осаждения атомов и молекул углерода на поверхности электродов.

Разработанная модель и проведенные численные расчеты является удобным инструментом, позволяющим предварительно прогнозировать параметры плазмы разрядов постоянного тока в условиях синтеза наноструктур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 22-22-20099.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. // Nature. 1991. 354. 56–58
<https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A de Heer // Science. 2002. Aug 2;297(5582): 787–92.
<https://doi.org/10.1126/science.1060928>
3. Journet C., Maser W., Bernier P. et al. // Nature. 1997. 388. 756–758.
<https://doi.org/10.1038/41972>
4. Ng J., Raites Y. // Journal of Applied Physics. 2015. 117. 063303.
<https://doi.org/10.1063/1.4906784>

5. *Rodney Andrews, David Jacques, Dali Qian, Terry Rantell* // *Acc Chem Res.* 2002. Dec; 35(12): 1008–17.
<https://doi.org/10.1021/ar010151m>
6. *Antisari M.V., Marazzi R., Krsmanovic R.* // *Carbon.* 41. 2393–401
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00297-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00297-5)
7. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // *High Energy Chemistry.* 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
<https://doi.org/10.1134/S0018143919050138>
8. *Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R.M.* // *Nature Communications.* 2013. 4. Article number: 2618.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3618>
9. *Ostrikov K., Murphy B.J.* // *Phys. D. Appl. Phys.* 2007. 40 2223–41.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/S01>
10. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R.K. et al.* // *High. Energy Chem.* 2021. 55. 531–536.
<https://doi.org/10.1134/S001814392106014X>
11. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Amirov R.K. et al.* // *Plasma Phys. Rep.* 2021. 47. 1014–1020.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X21100093>
12. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N. et al.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2021. 41. 171–189.
<https://doi.org/10.1007/s11090-020-10133-8>
13. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // *High Energy Chem.* 2018. 52. 324–329.
<https://doi.org/10.1134/S0018143918040100>
14. *Lebedev Y.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L.* // *Plasma Chem Plasma Process.* 2019. 39. 787–808.
<https://doi.org/10.1007/s11090-019-09975-8>
15. *Lebedev Y.A.* // *Polymers.* 2021. 13(11). 1678.
<https://doi.org/10.3390/polym13111678>
16. *Saifutdinov A.I., Fairushin I.I., Kashapov N.F.* // *JETP Letters.* 2016. 104. 180.
<https://doi.org/10.1134/S0021364016150145>
17. *Baeva M., Boretskij V.F., Gonzalez D. et al.* // *Journal of Physics D: Applied Physic.* 2021. 54(2). 025203.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abba5d>
18. *Saifutdinov A.I., Timerkaev B.A., Saifutdinova A.A.* // *JETP Letters.* 2020. 112 (7). P. 405–412.
<https://doi.org/10.1134/S0021364020190091>
19. *Saifutdinov A.I.* // *Journal of Applied Physics.* 2021. 129 (9). № 093302.
<https://doi.org/10.1063/5.0033372>
20. *Wang W., Rong M., Murphy A.B., Wu Y., Spencer J.W., Yan J.D., Fang M.T.C.* // *Thermophysical properties of carbon–argon and carbon–helium plasmas. J. of Physics D: Applied Physics.* 2011. 44(35), 355207.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/35/355207>
21. *Kutasi K., Hartmann P., Donkó Z.* // *J. Phys. D.* 2001. 34. 3368–3377.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/23/308>
22. *Sasaki S., Ohkouchi Y., Takamura S., Kato T.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1994. 63. P. 2942–2954.
23. *Kramida A., Ralchenko Y.* // *Reader J. and NIST ASD Team 2018 NIST Atomic Spectra Database (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).*
24. *Weltner W., Van Zee R.J.* // *Chem. Rev.* 1989. 89 1713–47 (1989)
<https://doi.org/10.1021/cr00098a005>
25. *Fantz U., Meir S.* // *J. Nucl. Mater.* 2005. 337. 1087–91.
26. *Huber K.P., Herzberg G.* // *Constants of diatomic molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).* 2018
27. *Jacox M.* // *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).* 2018.
28. *Halmova G., Gorfinkiel J.D., Tennyson J.* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. 39 2849.
29. *Munjal H., Baluja K.L.* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. 39. 3185–98.
<https://doi.org/10.1016/j.adt.2006.01.001>
30. *Curtis L., Engman B., Erman P.* // *Phys. Scr.* 1976. 13. 270–4.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/12/018>
31. *Deutsch H., Becker K., Mark T.D.* // *Eur. Phys. J. D.* 2000. 12. 283–7
<https://doi.org/10.1007/s100530070023>
32. *Vriens L., Smeets A.H.M.* // *Phys. Rev. A.* 1980. 22. 940–51.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.22.940>
33. *Райзер Ю.П.* // *Физика газового разряда — 3-е изд., перераб. и доп. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 734 с.*
34. *Mul P., McGowan J.* // *Astrophys. J.* 1980. 237. 749.
35. *Blottner F.G.* // *NASA SP-252.* 1970. P. 219–40.
36. *Diaz-Tendero S., Sanchez G., Hervieux P.A., Alcamí M., Martin F.* // *Braz. J. Phys.* 2006. 36. P. 529.
<https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000400009>
37. *Langmuir I.* // *Phys. Rev.* 1913. 2. 329.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.2.329>
38. *Thorn R.J., Winslow G.H.* // *J. Chem. Phys.* 1957. 26. P. 186.
39. *Mansour A.R., Hara K.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. 52. 105204.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf945>