ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 6, с. 493–498

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 537.525

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УГЛЕРОДА В СВЧ-РАЗРЯДЕ В СМЕСИ ГАЗОВ АРГОН–ЭТАНОЛ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2021 г. О. Г. Напалков[a], А. И. Сайфутдинов[a, *], А. А. Сайфутдинова[a], Б. А. Тимеркаев[a]

[a]Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

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

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.
После доработки 05.07.2021 г.
Принята к публикации 06.07.2021 г.

В работе сформулирована самосогласованная модель, описывающая сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд в смеси газов аргон/этанол. На основе сформулированной модели проведены двумерные численные расчеты по исследованию процесса синтеза углерода в неравновесной плазме СВЧ-разряда в смеси газов аргон/этанол при атмосферном давлении для различных значений вкладываемой мощности. Показано формирование чистого углерода и радикалов CH, CH_2, CH_3, исследованы их распределения в зависимости от вкладываемой мощности в СВЧ-разряд.

Ключевые слова: Плазмохимический синтез, углерод, радикалы, СВЧ-разряд, неравновесная плазма, атмосферное давление

DOI: 10.31857/S0023119321060103

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие нанотехнологий в последние 20 лет требует совершенствования методов синтеза наноструктур. Плазменный синтез имеет высокий потенциал по сравнению с традиционными (CVD, метод высокой температуры и высокого давления, жидкофазными и др.) методами получения наночастиц, поскольку он обеспечивает высокую пропускную способность, короткое время роста наноструктуры, оптимизированные свойства материала и низкую стоимость (особенно при переходе к синтезу при атмосферном давлении) [1]. Эти особенности плазменного синтеза во многом обусловлены возможностью поддерживать производство наноструктур с более высоким выходом как в объеме плазмы, так и на ее границах (стенки, ограничивающие плазменный объем; границы открытого разряда: “плазма–газ”) [2]. Более того, получение наноструктур с помощью неравновесной плазмы, в которой частицы плазмы, включая ионы, электроны, возбужденные и нейтральные частицы, а также радикалы, находятся при разных температурах, является особенно привлекательным, поскольку обеспечивается синтез широкого спектра наноматериалов [1–6].

На сегодняшний день в задачах плазменного синтеза применяются различные типы газовых разрядов [7–14]. При этом перспективным является использование индукционных ВЧ-разрядов и СВЧ-разрядов на поверхностной волне, инициируемых в диэлектрических трубках и исключающих возможное формирование “загрязнения” плазмы частицами в результате эрозии электродов [14, 15].

В последние годы были проведены серии экспериментальных исследований по синтезу наноструктур углерода в СВЧ-разрядах в газах и жидких диэлектриках [11–13, 18, 19]. Экстремальные условия и быстропротекающие процессы синтеза наноструктур делают экспериментальную диагностику затруднительной задачей. Очевидно, что развитие физико-математических моделей и проведение численных расчетов является важным инструментом в понимании и прогнозировании параметров плазмы и условий формирования наноструктур. В связи с вышесказанным, целью представленной работы было проведение численных исследований процесса синтеза углерода в СВЧ-разряде в смеси газов аргон–этанол при атмосферном давлении.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для описания неравновесной плазмы СВЧ-разряда была сформулирована расширенная гидродинамическая модель плазмы, которая включала уравнение неразрывности для заряженных и возбужденных частиц, уравнение баланса плотности энергии электронов и уравнение Пуассона для описания самосогласованного электрического поля в плазме:

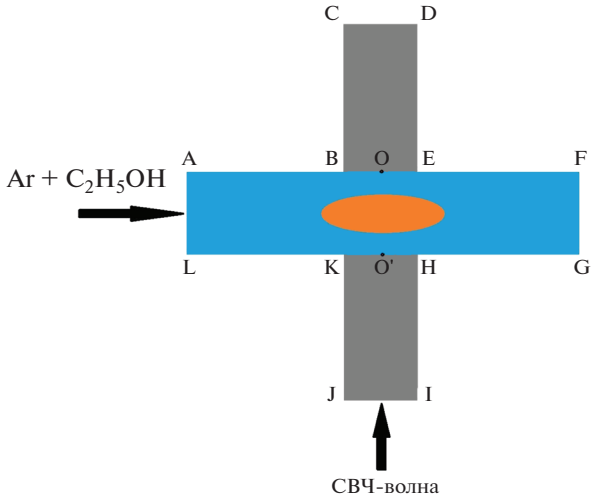

Рис. 1. Геометрия расчетной области.

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_k \nabla n_k + z_k \mu_k \mathbf{E}_s n_k\right) = S_k, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_\varepsilon \nabla n_\varepsilon + \mu_\varepsilon \mathbf{E}_s n_\varepsilon\right) = Q_{rh} - Q_{el} - Q_{in}, \quad (2)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{q_e}{\varepsilon_0}\left(\sum_{k=1}^{N} z_k n_k - n_e\right), \quad \mathbf{E}_s = -\nabla\varphi, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_k C_{vk} n_k T\right) + \nabla \cdot \left(-\lambda \nabla T + \sum_k C_{vk} \mathbf{\Gamma}_k T\right) = \quad (4)$$
$$= Q_{i,Joule} + Q_{el}.$$

Здесь правая часть уравнения (1) описывает источники и стоки частиц сорта k вследствие элементарных процессов (плазмохимических реакции); $\mathbf{E}_s$ – напряженность электрического поля, распределение которого определяется из связи с потенциалом φ, q_e – заряд электрона и ε_0 – диэлектрическая постоянная, z_k – заряд частицы сорта k. Плотность энергии электронов определяется как $n_\varepsilon = n_e\bar{\varepsilon}$, где n_e – концентрация электронов, $\bar{\varepsilon}$ – средняя энергия всего ансамбля электронов. Под температурой электронов $T_e = 2/3\bar{\varepsilon}$ понимается величина равная 2/3 средней энергии всего ансамбля $\bar{\varepsilon}$. D_k – коэффициенты диффузии заряженных (электронов и ионов) возбужденных и нейтральных частиц, μ_e, μ_i – подвижности заряженных частиц в электрическом поле, μ_ε – "энергетическая" подвижность, D_ε – коэффициент энергетической диффузии электронов.

Первое слагаемое в правой части (2) Q_{rh} описывает мощность, передаваемую от электромагнитного поля электронам. Второе слагаемое в правой части (2) Q_{el} описывает энергообмен при упругих соударениях электронов с нейтральными частицами газа. Третье слагаемое в правой части (2) описывает изменение энергии вследствие неупругих столкновений электронов и тяжелых частиц плазмы.

Поскольку микроволновое электромагнитное поле осциллирует быстрее, чем изменяются параметры плазмы, то для описания СВЧ поля используется уравнение Гельмгольца:

$$\nabla \times \left(\mu_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}\right) - \left(\omega^2 \varepsilon\varepsilon_r - i\omega\sigma\right)\mathbf{E} = 0. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{E}$ – напряженность внешнего СВЧ-поля, изменяющегося во времени с частотой $f = \omega/(2\pi)$; σ – электрическая проводимость, которая определяется следующим образом

$$\sigma = \frac{q_e^2 n_e}{m_e\left(\nu_{el} + i\omega\right)}, \quad (6)$$

где ν_{el} – частота упругих столкновений электронов с нейтральными частицами; μ_r – магнитная проницаемость среды; ε_r – диэлектрическая проницаемость среды; q_e, m_e – заряд и масса электрона соответственно.

Для области, в которой СВЧ-излучение распространяется в волноводе, относительная диэлектрическая проницаемость и плотность тока равны единице и нулю соответственно. Для области, в которой формируется разряд, относительная диэлектрическая проницаемость равна единице, а плотность тока плазмы $\mathbf{J}$ можно выразить следующим образом:

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}. \quad (7)$$

Решение уравнение (3) с соответствующими граничными условиями позволяет рассчитать Q_{rh}

$$Q_{rh} = \frac{1}{2}\mathrm{Re}\left(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*\right). \quad (8)$$

В (8) Re обозначает действительную часть соответствующего выражения, а $\mathbf{E}^*$ является комплексным сопряжением $\mathbf{E}$. Подробное описание модели и граничные условия на открытых и закрытых границах можно найти в работах [16, 17].

Сформулированные уравнения решались для двумерной геометрии. Расчетная область представлена на рис. 1. Уравнение Гельмгольца решалось во всей рассматриваемой области, а уравнения расширенной гидродинамической модели плазмы в области AFGL.

Плазмохимическая модель элементарных процессов в СВЧ-разряде в смеси газов Ar + C_2H_5OH представлена в табл 1. При разложении этанола в аргоновой плазме происходит огромное количество реакций. Так, например, в работе [18] представлено несколько сотен реакций. Однако как было показано в [18], за формирование чистого углерода и последующего синтеза наноструктур

Таблица 1. Набор плазмохимических реакций, учитываемый в модели

№	Реакция	Константа реакции, m^3/s , or m^6/s, 1/s	Ссылка
1	$e + Ar \rightarrow e + Ar$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
2	$e + Ar \leftrightarrow e + Ar^m$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
3	$e + Ar \rightarrow e + Ar^+$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
4	$e + Ar^m \rightarrow e + Ar^+$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
5	$e + Ar_2^* \rightarrow e + e + Ar_2^+$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
6	$e + Ar_2^* \rightarrow e + Ar + Ar$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
7	$e + Ar_2^+ \rightarrow Ar^* + Ar$	Расчет из ФРЭЭ	[20]
8	$e + Ar_2^+ \rightarrow e + Ar^+ + Ar$	$1.11\times10^{-12}\exp\left(\frac{-2.94 + 3(T[\mathrm{eV}] - 0.026)}{T_e}\right)$	[21]
9	$Ar^* + Ar^* \rightarrow e + Ar^+ + Ar$	$1.62\times10^{-16}\,(T/300)^{0.5}$	[21]
10	$Ar^* + Ar \rightarrow Ar + Ar$	3.0×10^{-21}	[21]
11	$Ar_2^* + Ar_2^* \rightarrow e + Ar_2^+ + 2Ar$	$5\times10^{-16}\,(T/300)^{0.5}$	[21]
12	$Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar + Ar_2^+$	$2.25\times10^{-43}(\mathrm{T[K]}/300)^{-0.4}$	[21]
13	$Ar^* + 2Ar \rightarrow Ar + Ar_2^*$	3.3×10^{-44}	[21]
14	$Ar + Ar_2^+ \rightarrow Ar^+ + 2Ar$	$\frac{5.22\times10^{-16}}{T\ [\mathrm{eV}]}\exp(-1.304/T\ [\mathrm{eV}])$	[21]
15	$Ar^* \rightarrow Ar$	3.145×10^{5}	[21]
16	$Ar_2^* \rightarrow 2Ar$	6×10^{7}	[21]
17	$C_2H_5OH + Ar \rightarrow CH_3 + CH_2OH + Ar$	$5.94\times10^{23}T^{-1.68}\exp(-45895/T)$	[18]
18	$C_2H_5OH + Ar \rightarrow C_2H_5 + OH + Ar$	$1.25\times10^{23}T^{-1.54}\exp(-48331/T)$	[18]
19	$C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$	4.98×10^{-11}	[18]
20	$CH_3 + Ar \rightarrow CH + H_2 + Ar$	$1.15\times10^{-9}\exp(-41518/T)$	[18]
21	$CH_3 + Ar \rightarrow CH_2 + H + Ar$	$3.16\times10^{-8}\exp(-46020/T)$	[18]
22	$CH_2 + OH \rightarrow CH + H_2O$	$1.88\times10^{-17}T^{2}\exp(-1510/T)$	[18]
23	$CH_2 + Ar \rightarrow C + H_2 + Ar$	$2.66\times10^{-10}\exp(-32220/T)$	[18]
24	$CH_2 + H \rightarrow C + H_2$	$1.31\times10^{-10}\exp(81/T)$	[18]

ответственны несколько реакций. В связи с этим за основу был взят редуцированный набор, учитывающий наиболее важные плазмохимические реакции с участием этанола: реакции 17–24 в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные расчеты были проведены для различных значений мощности, вкладываемой в разряд: 700, 900, 1100 и 1300 Вт с частотой СВЧ

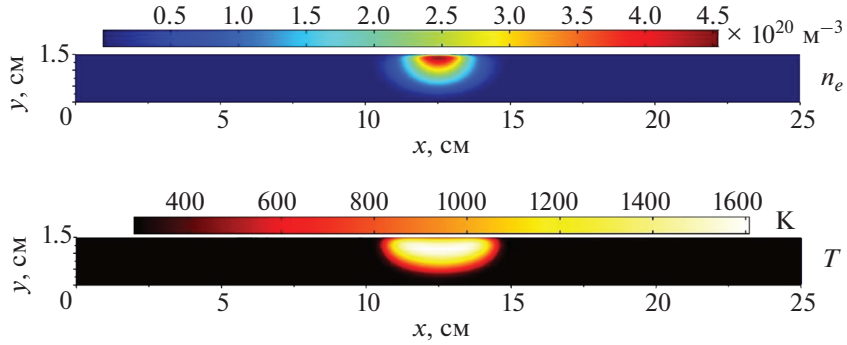

Рис. 2. Пространственные распределения концентрации электронов и температуры газа в СВЧ-разряде при вкладываемой мощности 700 Вт.

электромагнитного поля 2.45 ГГц для смеси газов Ar + C_2H_5OH в соотношении 250:0.6.

В результате проведенных численных экспериментов были получены все основные параметры СВЧ-разряда при атмосферном давлении. Так на рис. 2 представлены пространственные распределения концентрации электронов и температуры газа в зоне формирования разряда при вкладываемой мощности в разряд 700 Вт. Видно, что в центре трубки вблизи волновода формируется неравновесная плазма с максимальным значением концентрации электронов 4.5×10^{20} м$^{-3}$. Температура газа при этом достигает значения 1610 K.

Этанол в неравновесной газоразрядной плазме распадается, в результате чего формируются чистый углерод C и радикалы CH, CH_2, CH_3. Их пространственные распределения представлены на рис. 3 и 4 вдоль линии OO' на рис. 1. Видно, что максимальные значения концентраций C, CH, CH_3 наблюдаются на периферии разряда (рис. 3). В частности, у стенок увеличивается концентрация чистого углерода и радикалов CH, CH_3, при этом температура газа снижается до значений 800 K и ниже (рис. 4). Другими словами, синтезированный углерод и радикалы в плазменной области разряда выносятся на периферию разряда с низкой газовой температурой. Именно

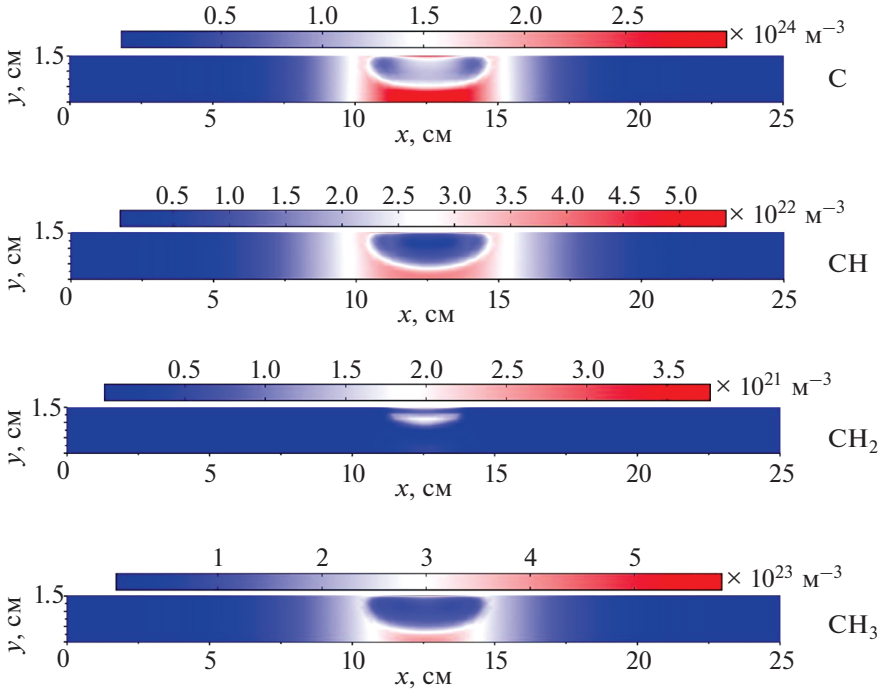

Рис. 3. Пространственные распределения концентрации чистого углерода и радикалов CH, CH_2, CH_3 в СВЧ-разряде при вкладываемой мощности 700 Вт.

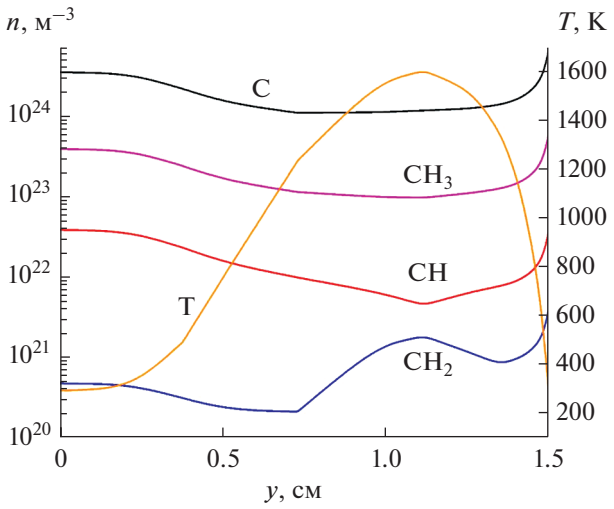

Рис. 4. Распределения концентрации углерода, радикалов и температуры газа вдоль линии OO' на рис. 1.

в этих областях, как было показано в [20], возможно формирование углеродных наноструктур, в частности графена, наноалмазов, нанотрубок.

Аналогичные численные расчеты были проведены для вкладываемых мощностей 900, 1100, 1300 Вт. Так, из рис. 5 видно, что с увеличение мощности вкладываемой в разряд увеличивается концентрация электронов и температура газа в зоне формирования разряда. Концентрация чистого углерода практически не изменяется, концентрация радикалов CH_2 и CH_3 слабо увеличивается, а радикала CH – уменьшается. Такие распределения могут приводить к различным типам наноструктур [18, 19]. Для более детального исследования необходим учет формирования кластеров C–C, в зависимости от параметров разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе сформулирована физико-математическая модель СВЧ-разряда в смеси газов аргон–этанол и проведены численные эксперименты по формированию микроволновой плазмы в диэлектрической трубке при вкладываемой мощности в диапазоне от 0.7 до 1.3 кВт при частоте электромагнитного поля 2.45 ГГц.

Показано, что к моменту времени 0.1 с формируется плазмоид с максимальным значением концентрации электронов в диапазоне 4.5×10^{20}–1.4×10^{21} м$^{-3}$, при этом температура газа в области формирования разряда достигает 1610–1670 K в зависимости от вкладываемой мощности.

Продемонстрировано формирование чистого углерода и радикалов, причем пространственные распределения показали, что их максимальные значения наблюдаются на периферии разряда, где температура газа снижается до значений 800 K и ниже. Проанализировано формирование чистого углерода и радикалов от вкладываемой мощности в разряд. В зависимости от условий можно ожидать формирование различных типов наноструктур углерода в СВЧ-разряда атмосферного давления.

Сформулированная модель и проведенные численные эксперименты являются важнейшим этапом в понимании формирования основных характеристик плазмы в СВЧ-разряде в смеси газов $Ar + C_2H_5OH$ и прогнозировании зарождения и роста наноструктур.

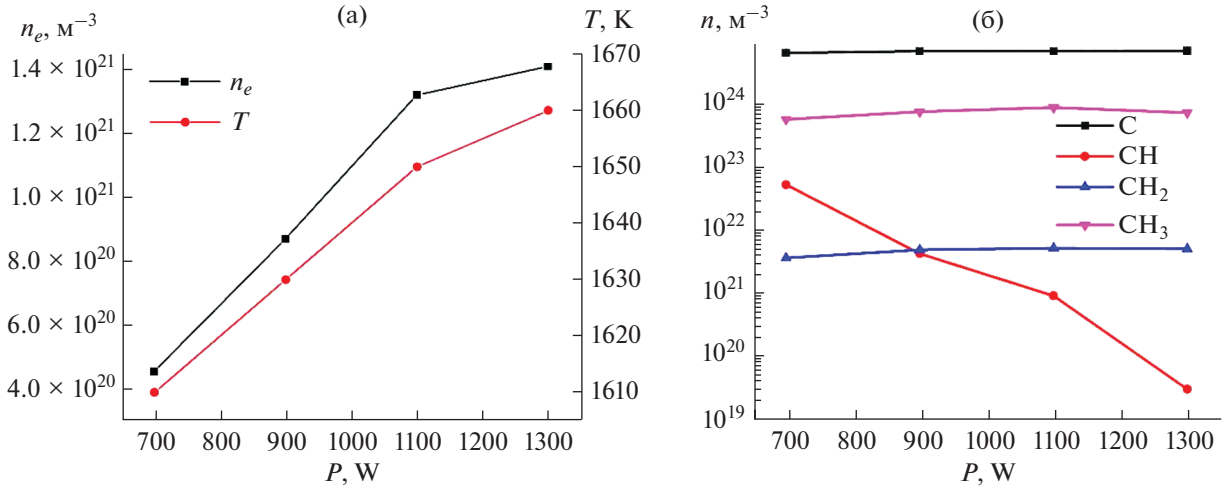

Рис. 5. Распределения (а) концентраций электронов и температуры газа, а также (б) концентрации углерода и радикалов в зависимости от вкладываемой мощности в СВЧ-разряд.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ и РТ, проекты № 18-43-160005 р_а и №19-31-90101, а также СП-239.2021.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meyyappan M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 174002. P. 1.
2. *Sankaran M.*, ed. "Plasma Processing of Nanomaterial", CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
3. *Ostrikov K.* "Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication". Wiley-VCH Verlag, 2008.
4. *Journet C., Picher M., Jourdain V.* // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 142001. P. 1.
5. *Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutso A.F., Starikovskaia S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. № 253001. P. 1.
6. *Adamovich, I. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 323001. P. 1.
7. *Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R.* // Nature Communications. 2013. V. 4. № 2618. P. 1.
8. *Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 5. P. 390.
9. *Chen-Hon Nee, Seong-Ling Yap, Teck-Yong Tou, Huan-Cheng Chang, Seong-Shan Yap* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 33966. P. 1.
10. *Vekselman V., Raitses Y., Shneider M.N.* Growth of nanoparticles in dynamic plasma PHYSICAL REVIEW E. 2019. V. 99. № 063205. P. 1.
11. *Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al.* // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 324. P. 324.
12. *Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V.* // High Energy Chem. 2019. V. 53. V. 4. P. 331–335.
13. *Lebedev Yu.A.* // High Temperature. 2018. V. 56. № 5. P. 811.
14. *Залогин Г.Н., Красильников А.В., Рудин Н.Ф., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Кириченка А.Н.* // Журн. технической физики. 2015. Т. 85. № 5. С. 100.
15. *Chen Z., Xia G., Zou C., Li P., Hu Y., Ye Q., Eliseev S., Stepanova O., Saifutdinov A.I., Kudryavtsev A.A., Liu M.* // J. Applied Physics. 2015. V. 118. P. 023307. P. 1.
16. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V.* // J. Applied Physics, 2012. V. 129. № 023301. P. 1.
17. *Saifutdinov A.I., Kustova E.V., Karpenko A.G., Lashkov V.A.* // Plasma Physics Reports. 2019. V. 45. № 6. P. 602.
18. *Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J.* // Plasma Sources Science and Technology. V. 25. № 015013. P. 1.
19. *Snirer M., Kudrle V., Toman J., Jašek O., Jurmanova J.* // Plasma source science and technology. 2021.
20. *Saifutdinov A.I., Saifutdinova A.A., Timerkaev B.A.* // Plasma Physics Reports, 2018. V. 44. № 3. P. 351–360.
21. *Hoskinson A.R., Gregório J., Parsons S., Hopwood J.* // J. Applied Physics. 2015. V. 117. № 163301. P. 1–10.
22. *Stratton B.C., Gerakis A., Kaganovich I., Keidar M., Khrabry A., Mitrani J., Raitses Y., Shneider M.N., Vekselman V., Yatom S.* // Plasma Sources Science and Technology. 2018. V. 27. № 084001. P. 1.