

УДК 6:539.1-022.532

Профессор Г.В. Абрамов,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра информационных технологий моделирования и управления, тел. (473) 255-38-75

доцент А.Н. Гаврилов

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем, тел. (473)-255-55-57

Математическое моделирование движения взаимодействующих частиц на основе функций распределения в плазме электродугового синтеза УНС

Представлена модель движения частиц в плазме электродугового разряда с учетом парных столкновений в процессе синтеза углеродных наноструктур таких, как фуллерены и нанотрубки. Рассмотрено решение системы безразмерных уравнений Власова-Пуассона по нахождению функций распределения частиц в плазме.

The model of the motion of particles in a plasma arc discharge with binary collisions in the synthesis of carbon nanostructures such as fullerenes and nanotubes. The solution of the system of dimensionless equations of the Vlasov-Poisson equations for the determination of the distribution functions of particles in the plasma.

Ключевые слова: электродуговой синтез, углеродные наноструктуры, моделирование, интеграл столкновений, функция распределения.

Открытие углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок, нановолокон) поставило задачу поиска наиболее производительного и эффективного метода их синтеза. К настоящему времени разработано значительное количество методов получения УНС, одним из которых является метод термического распыления графита в плазме электродугового разряда.

В межэлектродном промежутке графитовых стержней, находящихся в среде инертного газа (гелий, аргон), поддерживается низкотемпературный анизотропный плазменный дуговой разряд со средней энергией 0,34-0,43 эВ, внутри которого происходит за счет испарения перенос вещества с анода на катод.

В зависимости от режима ведения синтеза ионы углерода могут осаждаться на катоде образуя депозит, содержащий однослойные и многослойные УНТ, а могут отражаться или выбивать уже осажденные частицы из катодного депозита, формируя на стенках реакционной камеры фуллерены ряда C_{60} , C_{70} и т.д. с достаточно высоким выходом [1].

Определение необходимых условий и механизма образования углеродных кластеров в плазме, формирующих заданные УНС, позволит более эффективно и рационально управлять этим процессом.

Использование для математического моделирования данного процесса синтеза теории ионного распыления предполагает парные столкновения частиц в плазме, которые могут иметь упругий и неупругий характер. Считается, что плазма состоит из электронов и однозарядных катионов углерода и буферного газа (гелия).

В основу модели, описывающей движения частиц в плазме с взаимодействием между ними, положены уравнения Власова, дополненные условием парных столкновений между частицами:

$$\begin{cases} \frac{\partial f_e}{\partial t} + \vec{g} \frac{\partial f_e}{\partial \vec{r}} - \frac{q_e}{m_e} (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{g}, \vec{B}]) \frac{\partial f_e}{\partial \vec{g}} = 0, \\ \frac{\partial f_{\bar{n}}}{\partial t} + \vec{g} \frac{\partial f_{\bar{n}}}{\partial \vec{r}} - \frac{q_{\bar{n}}}{m_c} (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{g}, \vec{B}]) \frac{\partial f_{\bar{n}}}{\partial \vec{g}} = \frac{\partial f_{\bar{n}}}{\partial t} \Big|_{\vec{N} \vec{O}} \\ \frac{\partial f_h}{\partial t} + \vec{g} \frac{\partial f_h}{\partial \vec{r}} - \frac{q_h}{m_h} (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{g}, \vec{B}]) \frac{\partial f_h}{\partial \vec{g}} = \frac{\partial f_h}{\partial t} \Big|_{\vec{N} \vec{O}}, \end{cases} \quad (1)$$

где f_e, f_c, f_h - функции распределения компоненты плазмы (e - электрон, c - ион гелия, h - ион углерода); $\vec{E}, \vec{B}$ - напряженность электрического и магнитного полей; q_α, m_α - заряд и масса частицы ($\alpha = e, c, h$); $\vec{g}$ - поле скоростей частицы; $\vec{r}$ - координаты частицы.

Допуская, что в плазме электродугового разряда столкновения происходят только между частицами углерода и частицами буферного газа, интегралы парных столкновений запишем:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f_c}{\partial t} \right|_{CT} &= \iint_V (f'_c f'_{c_1} - f_c f_{c_1}) |\vec{g} - \vec{g}'| d\sigma d\vec{g}' + \\ &+ \iint_V (f'_c f'_h - f_c f_h) |\vec{g} - \vec{g}'| d\sigma d\vec{g}', \\ \left. \frac{\partial f_h}{\partial t} \right|_{CT} &= \iint_V (f'_h f'_{h_1} - f_h f_{h_1}) |\vec{g} - \vec{g}'| d\sigma d\vec{g}' + \\ &+ \iint_V (f'_c f'_h - f_c f_h) |\vec{g} - \vec{g}'| d\sigma d\vec{g}', \end{aligned}$$

где $f_\alpha, f_{\alpha 1}$ - функции распределения частиц до столкновения; $f'_\alpha, f'_{\alpha 1}$ - после столкновения; $\vec{g}, \vec{g}'$ - скорости до столкновения и после столкновения молекул соответственно; $d\sigma = 4R_1 R_2 \cos \theta d\Omega$ - дифференциальное эффективное сечение рассеяния частиц в телесный угол $d\Omega$, зависящее от закона взаимодействия молекул; θ - угол между скоростью сталкивающихся частиц и линией движения.

Начальные условия при $t=0$:

$$f_e(\vec{r}, \vec{g}, 0) = f_e^0, f_c(\vec{r}, \vec{g}, 0) = f_c^0.$$

Граничные условия (на аноде - А):

$$\vec{r} \in A: f_e(\vec{r}, \vec{g}, t) \Big|_{\vec{r} \in A} = f_e^{maks}, f_c(\vec{r}, \vec{g}, t) \Big|_{\vec{r} \in A} = f_c^{maks},$$

$$f_h(\vec{r}, \vec{g}, t) \Big|_{\vec{r} \in A} = f_h^0,$$

где $f_e^{maks}, f_c^{maks}, f_h^0$ - начальные распределения для электронов, ионов углерода и буферного газа. Функция распределения Максвелла f_α^{maks} :

$$f_\alpha^{maks} = \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left(- \frac{m_\alpha}{2\pi kT} \vec{g}^2 \right),$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура частиц в плазме.

При переходе к безразмерным величинам используется соотношение $X = M_x \cdot X_r$, где M_x - масштаб размерной величины X ; X_r - безразмерная величина X . В качестве масштабов было выбрано следующие: радиус Дебая, скорость теплового движения частиц, концентрация частиц в невозмущенной плазме, потенциал, возникающий при разделении зарядов в дебаевской сфере, и производные от них величины.

Уравнения (1) в декартовой системе координат с учетом сделанных предположений в работе [2] можно записать в виде:

$$\frac{f_\alpha}{\partial t} \sqrt{\delta_\alpha} \left\{ g_r \frac{\partial f_\alpha}{\partial r} + \frac{Z_\alpha}{2\epsilon_\alpha} E_r \frac{\partial f_\alpha}{\partial g_r} \right\} = Qf_\alpha, \quad (2)$$

где

$$Qf_\alpha = K_\alpha \left\{ \frac{1}{2} G_\alpha \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial g_r^2} + \tilde{C}_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial g_r} + R_\alpha \right\}, \alpha = e, i, h$$

$$G_\alpha = \begin{cases} \frac{\partial^2 g_{ei}}{\partial g_r^2} + \sqrt{\delta_e} \cdot \frac{\partial^2 g_{ie}}{\partial g_r^2}, & \alpha = e, \\ \frac{\partial^2 g_{ii}}{\partial g_r^2} + \frac{1}{\sqrt{\delta_e}} \cdot \frac{\partial^2 g_{ie}}{\partial g_r^2}, & \alpha = i, \\ \frac{\partial^2 g_{hh}}{\partial g_r^2} + \frac{1}{\sqrt{\delta_e}} \cdot \frac{\partial^2 g_{ih}}{\partial g_r^2}, & \alpha = h, \end{cases}$$

$$\tilde{C}_\alpha = \begin{cases} \frac{1}{\delta_e} \cdot \frac{\partial C_\alpha}{\partial g_r}, & \alpha = e, \\ \frac{1}{\sqrt{\delta_e}} \cdot \frac{\partial C_\alpha}{\partial g_r}, & \alpha = i, \\ \frac{1}{\sqrt{\delta_e}} \cdot \frac{\partial C_\alpha}{\partial g_r}, & \alpha = h, \end{cases}$$

$$C_\alpha = \begin{cases} \frac{Z_i^2(1-\gamma)}{\gamma} \cdot \int \frac{f_i}{|g_r - g'_r|} dg'_r, & \alpha = e, \\ \frac{(1-\gamma)}{Z_i^2} \cdot \int \frac{f_e}{|g_r - g'_r|} dg'_r, & \alpha = i, \\ \frac{(1-\gamma)}{Z_h^2} \cdot \int \frac{f_e}{|g_r - g'_r|} d\vec{g}'_r, & \alpha = h, \end{cases}$$

$$R_\alpha = \begin{cases} -4\pi \left(\left(\frac{1}{\delta_e} - \frac{1+\gamma}{\gamma} \right) f_i - \frac{1}{\sqrt{\delta_e^3}} f_e \right) \cdot f_e, & \alpha = e, \\ 4\pi \left(\frac{\gamma \cdot f_e}{\sqrt{\delta_e}} + f_i \right) \cdot f_i, & \alpha = i, \\ 4\pi \left(\frac{\gamma \cdot f_i}{\sqrt{\delta_e}} + f_h \right) \cdot f_h, & \alpha = h, \end{cases}$$

$$K_\alpha = \frac{\ln D_\alpha}{16\pi m_D \mu_\alpha}, n_D = M_L^3 M_n,$$

где $Z_i e = q$, Z_i - заряд иона, e - заряд электрона; m_α - масса частицы сорта α ;

$$\gamma = \frac{m_\beta}{m_e}, \beta = i, h.$$

Уравнения (1) с целью нахождения параметров электромагнитного поля были дополнены системой уравнений Максвелла, описывающих самосогласованное поле [3].

Для решение исходной системы уравнений (1) применяется модификация метода расщепления [4,5], согласно которой исходная задача разбивается на две вспомогательных. Данное разбиение можно осуществить, переписав уравнение (2) в следующем виде:

$$\frac{f_\alpha}{\partial \hat{t}} = \tilde{Q}_1 f_\alpha + \tilde{Q}_2 f_\alpha, \quad (3)$$

где

$$\tilde{Q}_1 f_\alpha = - \left\{ \sqrt{\delta_\alpha} \mathcal{D}_r \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathcal{D}_r} + \sqrt{\delta_\alpha} \frac{Z_\alpha}{2\varepsilon_\alpha} E_r \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathcal{D}_r} \right\},$$

$$\tilde{Q}_2 f_\alpha = K_\alpha \left\{ \frac{1}{2} G_\alpha \frac{\partial^2 f_\alpha}{\partial \mathcal{D}_r^2} + \tilde{C}_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathcal{D}_r} + R_\alpha \right\}.$$

Правая часть уравнения (3) представляет собой сумму двух операторов, первый из которых $\tilde{Q}_1 f_\alpha$ - отвечает за перенос частиц, второй $\tilde{Q}_2 f_\alpha$ - за столкновения заряженных частиц. В результате образуются следующие задачи, которые решаются последовательно:

- первая задача:

$$\frac{\partial w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t)}{\partial \hat{t}} = \tilde{Q}_1 w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t),$$

$$w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t) = f_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n), n = 0, \dots, N-1,$$

$$f_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n) = f_\alpha^{maksv}, \alpha = e, i, h, \quad (4)$$

- вторая задача:

$$\frac{\partial s_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t)}{\partial \hat{t}} = \tilde{Q}_2 w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t), \alpha = e, i, h,$$

$$s_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n) = w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_{n+1}), n = 0, \dots, N-1. \quad (5)$$

Первая задача (4) представляет собой систему безразмерных уравнений Власова-Пуассона. Для ее решения применяется метод крупных частиц [6]. Вторая задача (5) решается с использованием метода сеток [5, 7].

Решением первой задачи является функция $w_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n), n = 0, \dots, N$, которая дает начальное условие для второй задачи. Решая вторую задачу, находим функцию $s_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n), n = 0, \dots, N$, которая определяет решение $f_\alpha(r, \mathcal{D}_r, t_n), \alpha = e, i, n$ исходной системы для рассматриваемых моментов времени $n = 1, \dots, N$.

Блок-схема алгоритма численного решения рассматриваемой задачи представлена на рис. 1.

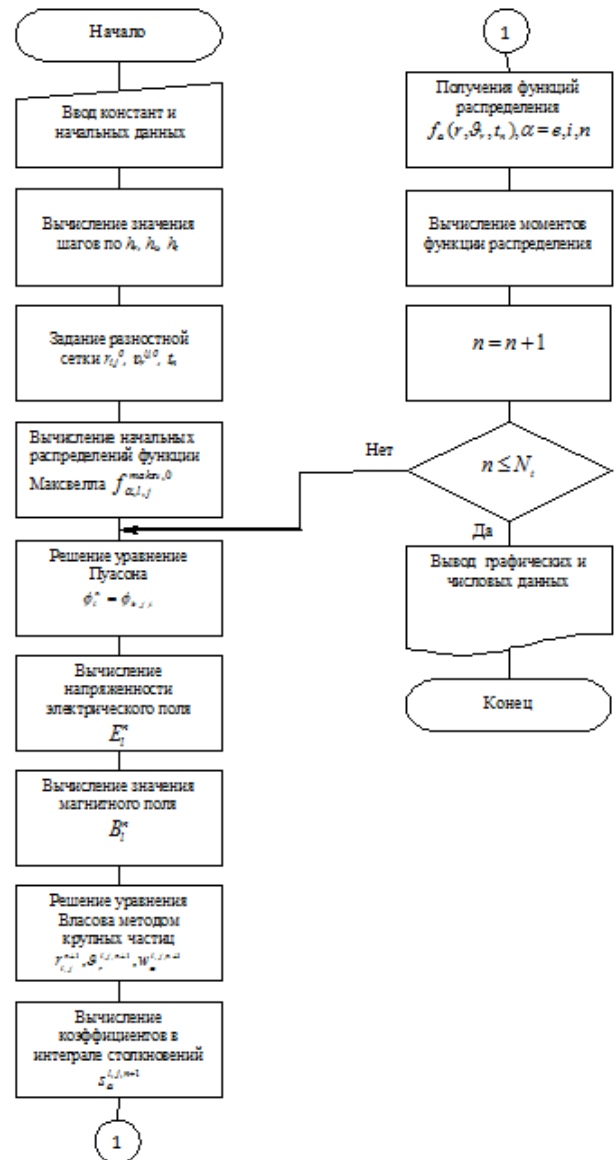


Рис.1. Алгоритм численного решения

Для реализации данного алгоритма была разработана программа «Cadpic» [8] на языке программирования Python 2.6 для операционных систем семейства GNU Linux. Разработанная программа позволяет проводить параллельные вычисления с целью сокращения времени расчета.

Пример графического представления расчета распределения скоростей ионов углерода и гелия для заданного момента времени на разных поперечных сечениях оси межэлектродного пространства представлен на рис. 2.

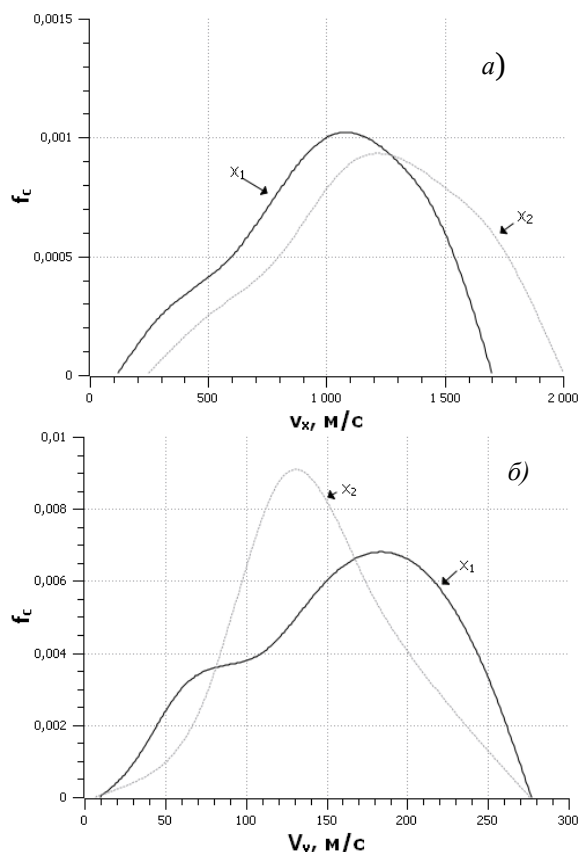


Рис. 2. Функции распределения ионов углерода (а) и ионов гелия (б) в поперечном сечении оси электродового разряда при: $x_1 = 4 \cdot 10^{-4}$ м и $x_2 = 8 \cdot 10^{-4}$ м

Анализ приведенных зависимостей показывает, что ионы углерода в плазме имеют более высокие скорости, чем частицы гелия. При этом максимум функции распределения у частиц углерода при движении вдоль оси x смещается к максимальной скорости частиц в плазме, а у ионов гелия максимум функции распределения приходится на скорости меньшие средних.

С точки зрения синтеза углеродных наноструктур наибольший интерес представляет определение зон возможного их формирования. Углеродные нанотрубки получают из катодного депозита, а фуллерены образуются в межэлектродном зазоре.

Исследование изменения функций распределения углерода в прикатодной области (рис. 3) показало, что при синтезе нанотрубок условия в начальный момент (первая секунда) могут образовываться в центре катода, а затем зона возможного формирования образуется в виде кольца с внутренним диаметром $0,4d_{эл}$ и внешним $0,7d_{эл}$ ($d_{эл}$ – диаметр электрода). При синтезе фуллеренов такого кольца не образуется.

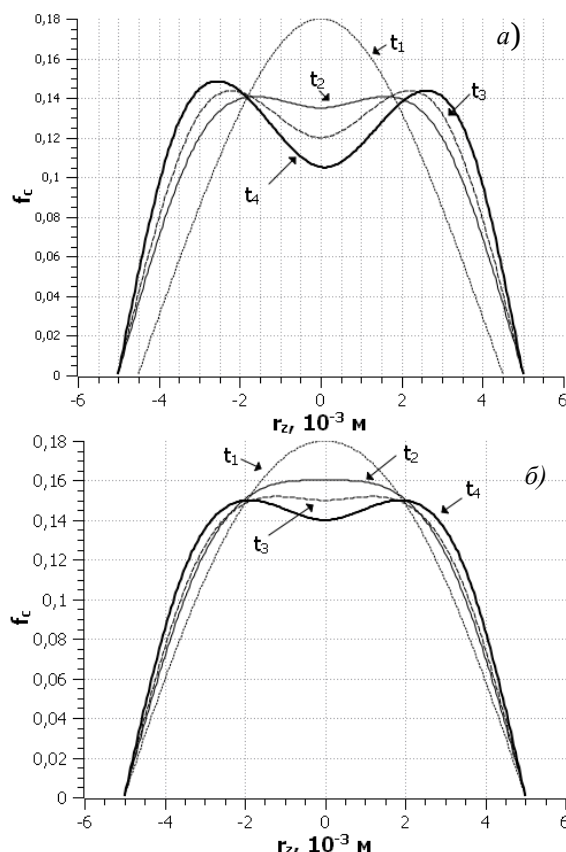


Рис. 3. Функция распределения ионов углерода в прикатодной области по радиусу электрода для режима синтеза нанотрубок (а), фуллеренов (б) и времен синтеза, с: $t_1 = 0,5$; $t_2 = 1$; $t_3 = 1,25$; $t_4 = 50$

После минуты с начала процесса зоны возможного образования наноструктур практически не изменяются, и процесс является установившемся.

По функции распределения ионов углерода можно определить зоны вероятного формирования кластерных групп в плазме, образующих УНС, путем расчета концентрации ионов:

$$N_c(\vec{r}, t) = \int_V f_c(\vec{r}, \vec{g}, t) d\vec{g},$$

где V – скорости ионов углерода, удовлетворяющие энергетическому условию образования связей между ионами углерода.

По концентрации ионов углерода можно определить зоны, в которых расстояния между атомами достаточно для образования связи C-C или C=C, так как эти ковалентные связи отличаются длиной и энергией связи, то должно выполняться условие:

$$N_c(\vec{r}, t) \geq \frac{H}{R^3},$$

где H – единица объема межэлектродного пространства; R – длина связи между атомами углерода.

Исследование параметров модели показало, что вероятность образования кластерных групп в плазме при синтезе фуллеренов на порядок выше, чем в режиме синтеза нанотрубок.

Анализ модели позволяет оценивать влияние таких параметров, как сила тока, давление и род буферного газа на скорость роста катодного депозита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов, Г.В. Влияние газоплазменной струи в процессе электродугового испарения графитового электрода на формирование углеродных нанотрубок [Текст] / Г.В. Абрамов, А.Н. Гаврилов, Е.С. Татаркин // Вестник ВГТА. - 2010. - № 2(44). - С.60-63.
2. Кудрявцева, И.А. Моделирование динамики двухкомпонентной плазмы с учетом столкновений между заряженными частицами в случае плоского зонда [Текст] / И.А. Кудрявцева, А.В. Пантелеев // Вестник МАИ. Прикладная математика, механика, физика. - 2009. - Т. 16. - № 2. - С. 114-120.
3. Абрамов, Г.В. Уравнения Власова-Максвелла в моделировании динамики движения заряженных частиц в плазме электродугового разряда при синтезе углеродных наноструктур [Текст] / Г.В. Абрамов, А.Н. Гаврилов, Е.С. Татаркин // Вестник ВГТУ. - 2011. - Т. 7. - № 4. - С. 209-212.
4. Ковеня, В.М. Метод расщепления в задачах газовой динамики [Текст] / В.М. Ковеня, Н.Н. Яненко. - Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1981. - 304 с.
5. Киреев, В.И. Численные методы в примерах и задачах [Текст] / В.И. Киреев, А.В. Пантелеев. - М.: Высшая школа, 2006. - 480 с.
6. Белоцерковский, О.М. Метод крупных частиц в газовой динамике. Вычислительный эксперимент [Текст] / О.М. Белоцерковский, Ю.М. Давыдов. - М.: Наука, Физматгиз, 1982.
7. Вержбицкий, В.М. Основы численных методов [Текст] / В.М. Вержбицкий. - М.: Высшая школа, 2002. - 840 с.
8. Абрамов Г.В., Гаврилов А.Н., Положно Е.А., Татаркин Е.С. Информационная система управления синтезом наноструктурированного материала методом термического распыления графита. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011613275, 2011.