

УДК 537.525.5

DOI: 10.15372/PMTF202215167

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУИ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ЭЛЕКТРОДОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

В. А. Андриющенко, Е. В. Бойко, С. З. Сахапов,
М. С. Скирда, Д. В. Смовж

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mails: vladimir.andryushchenko@gmail.com, renboyko@gmail.com, sakhapov@gmail.com,
lab42_04@itp.nsc.ru, dsmovzh@gmail.com

Проведены экспериментальные и теоретические исследования параметров плазмы электродугового газового разряда в гелии при значениях давления 3, 25 и 50 Торр. С использованием методов фазового анализа, термогравиметрии, просвечивающей электронной микроскопии изучены свойства и морфология синтезируемой сажи. На основе теоретической модели получено радиальное распределение температуры газа, согласующееся с результатами термопарных зондовых измерений. Показано, что при изменении давления в дуговом разряде изменяется время пребывания углеродных паров в различных температурных зонах. Данное обстоятельство приводит к реализации различных условий формирования углеродных наноструктур и позволяет получать сажу с существенно различающимися структурными и физическими свойствами.

Ключевые слова: дуговой разряд, напыление, графитовые структуры, углеродные материалы

Введение. Углеродные наноматериалы используются во многих технологиях производства материалов с особыми свойствами, в основном в качестве добавок, улучшающих физические свойства. Так, графен, фуллерены и углеродные нанотрубки применяются для хранения водорода [1], в производстве батареек, катализаторов и т. д. Синтез всех известных углеродных наноматериалов возможен с использованием плазменных методов, в частности метода дугового разряда в инертных и химически активных газах. В дуговом разряде в гелии были впервые получены углеродные нанотрубки [2]. В настоящее время дуговой разряд используется при производстве фуллеренов [3], нанотрубок [4, 5], графена [5, 6].

Температура в плазме графитовой дуги может достигать значения, равного 10 000 К, а температура электродов — 4000 К, что приводит к активному испарению электродов до атомарного состояния. Высокая температура сублимации позволяет использовать гра-

Работы по изготовлению дуговой разрядной установки, синтез материалов, измерения методами РФА, ТГА, ПЭМ и численные расчеты выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 18-19-00213). Оптические исследования выполнены в рамках государственного задания Института теплофизики СО РАН (№ 122022800487-2). Измерения проведены на научном оборудовании центра коллективного пользования “Высокие технологии и аналитика наносистем” Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

фитовую дугу для распыления различных материалов, вводимых в электрод в качестве добавки. С помощью данного метода можно синтезировать разнообразные структуры: наночастицы с широким диапазоном размеров [7], сплошные и полые наночастицы [8, 9], нанокубы и нановолокна [10, 11] и т. д.

Образовавшиеся атомы углеродного пара взаимодействуют с окружающим буферным газом и друг с другом, образуя струю, направленную к стенкам камеры. Скорость и характер истечения зависят от параметров разряда, в том числе от давления буферного газа. При повышении давления увеличивается влияние буферного газа на процессы конденсации, уменьшается скорость струи, а плазма становится более равновесной. Результаты теоретических исследований процессов конденсации в графитовой дуге свидетельствуют о возможности образования частиц-зародышей, например замкнутых частиц углерода [12] или наноразмерных частиц карбидов [13]. В процессе охлаждения газа атомы конденсируются на образующихся частицах. Конечная морфология и состав этих частиц зависят от физических параметров окружающей среды, в которой они находились [14]. На морфологию также влияют время роста частиц при определенной температуре, химический состав и давление пара, окружающего частицу. Поэтому информация о данных параметрах для метода дугового разряда является важной для понимания процессов формирования зародышей и последующего роста углеродсодержащих структур нанометрового размера.

Экспериментальные измерения параметров дуги осложняются, прежде всего, высокими температурами, а также высокой локализацией процессов, затрудняющими зондовые измерения без возмущения системы. Поэтому наряду с экспериментами выполняются теоретические исследования, в основном заключающиеся в расчете параметров тепломассопереноса в плазме разряда, электродах и внешней среде.

В данной работе проводится экспериментальное исследование режимов электродугового распыления и структуры формирующегося углеродного депозита при различных значениях давления гелия. Для определения возможных механизмов формирования продуктов реакций выполнен расчет температуры и скорости частиц в дуговой камере. С этой целью была модифицирована модель расчета дугового распыления электродов, предложенная в работах [15, 16]. Модификация указанной модели испарения электрода позволила получить температурные профили, согласующиеся с экспериментальными данными, а также вычислить время нахождения частиц в различных температурных зонах при различных значениях давления гелия.

1. Экспериментальная установка. Экспериментальная установка, показанная на рис. 1, представляла собой охлаждаемую водой цилиндрическую вакуумную камеру 1 диаметром 24,5 см и высотой 38 см. До начала экспериментов камера откачивалась форвакуумным насосом, а затем заполнялась рабочим газом (гелием) до достижения значений давления 3, 25 и 50 Торр.

Два графитовых электрода 2, 3 одинакового диаметра (0,8 см) крепились напротив друг друга к охлаждаемым держателям, на которые подавалось напряжение от источника постоянного тока. Заземленный неподвижный электрод 2 являлся катодом. Подвижный анод 3 перемещался через сильфонный вакуумный ввод 4. Постоянное напряжение дугового разряда поддерживалось путем сохранения межэлектродного расстояния, т. е. путем перемещения анода. В камеру был помещен измеряющий температуру хромель-алюмелевый термопарный зонд 5, который перемещался радиально между центром области горения разряда и стенками камеры.

При горении дугового разряда электроды распылялись. При этом образовывался углеродный пар, истекающий в направлении стенок камеры. Стенки камеры были защищены экраном 6. По мере охлаждения атомы углеродного пара конденсировались, образуя более крупные частицы, часть которых осаждалась на охлаждаемом экране.

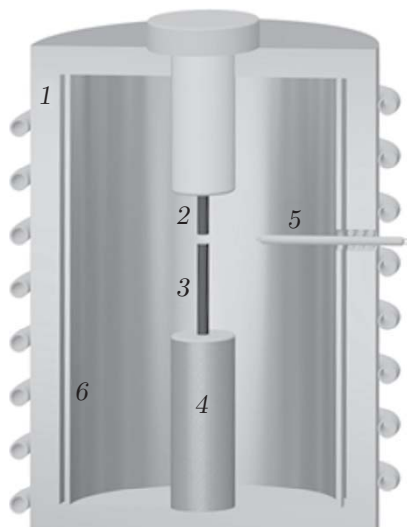


Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 — цилиндрическая вакуумная камера, 2 — графитовый катод, 3 — графитовый анод, 4 — сильфонный ввод, 5 — подвижный термопарный зонд, 6 — охлаждаемый экран, используемый для сбора сажи

2. Алгоритм моделирования распространения струи. В качестве реализуемого алгоритма был выбран алгоритм, предложенный в работе [16]. Этот алгоритм описывает процессы, происходящие в дуге, распространение струи, перенос компонентов распыляемых электродов и их ионизацию, а также распыление электрода. В модели дуги электропроводность среды определяется согласно уравнению Чепмена — Энскога с учетом частот столкновений электронов с ионами и нейтральными атомами различных компонентов струи. При этом используются значения давления насыщения соответствующих компонентов. Течение струи и соответствующие поля плотности и температуры определяются из системы, включающей уравнение неразрывности, уравнение Навье — Стокса с учетом гравитационного и электромагнитного полей и уравнение переноса тепла в энтальпийной форме, учитывающее джоулево тепло и тепловой поток электронов. При этом буферный газ и компоненты струи рассматриваются как одна среда. Перенос частиц компонентов в модифицированной модели определяется с использованием стандартных диффузионных уравнений (эффективный коэффициент диффузии смеси вычисляется путем осреднения коэффициентов диффузии ее компонентов по правилу Уилки), а степень их ионизации — с помощью системы уравнений Саха для плазмы. В данной работе, в отличие от работы [16], скорость распыления анода не рассчитывалась с использованием модели Ленгмюра, а измерялась непосредственно в эксперименте. Это обусловлено существенным отличием скоростей испарения анода, измеренных в эксперименте, от соответствующих скоростей, полученных в рамках модели Ленгмюра. Значения скорости испарения в теоретической модели были в несколько раз меньше значений скорости испарения, измеряемых в эксперименте. Геометрия расчетной области соответствовала геометрии реальной экспериментальной установки. Граничные условия были эквивалентны граничным условиям модели [16]. Температура на границах расчетной области задавалась равной 350 К, что соответствовало условиям эксперимента.

3. Результаты исследования. Распыление электрода осуществлялось в дуговом разряде в гелии при различных значениях давления. В процессе горения дугового разряда определялось распределение температуры газа с помощью термопарного зонда, перемещаемого вдоль радиальной координаты разрядной камеры в плоскости разряда. Температура

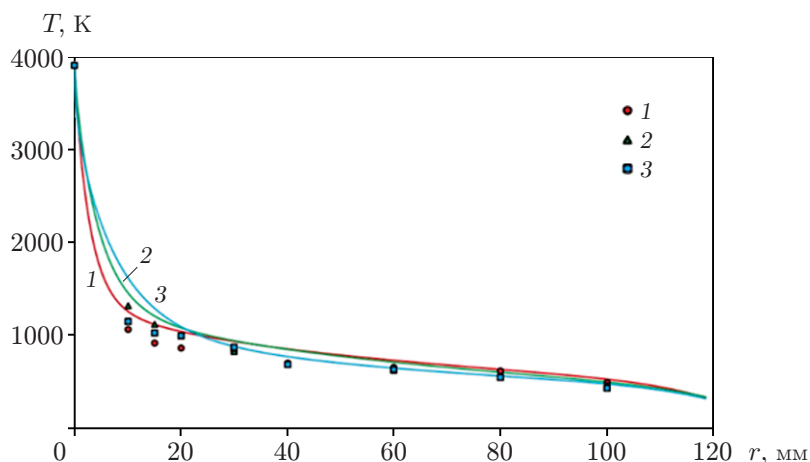


Рис. 2. Радиальное распределение температуры газа при различных значениях давления в камере разряда:

точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты численного моделирования; 1 — $p = 3$ Торр, 2 — $p = 25$ Торр, 3 — $p = 50$ Торр

в межэлектродном пространстве измерялась оптическим методом [17]. Измеренные зондовым методом радиальные распределения температуры при различных значениях давления в камере представлены на рис. 2.

В разряде измерялись следующие параметры: межэлектродное расстояние l , скорость испарения электродов v_e , скорость осаждения сажи на экран v_s , отношение массы сажи, осаждаемой на экране, к массе распыляемого углерода при горении дугового разряда χ . Все эти параметры зависят от давления в камере. При $p = 50; 25; 3$ Торр $l = 2,6; 1,1; 2,3$ мм; $v_e = 1,01; 1,00; 2,36$ мг/с; $v_s = 0,33; 0,39; 1,38$ мг/с и $\chi = 16,6; 20,3; 58,3$ %. Также следует отметить, что при понижении давления увеличивалась масса сажи, осаждаемой на экране. По-видимому, это обусловлено увеличением потока углеродных частиц, движущихся в направлении экрана, что в свою очередь обусловлено уменьшением их трения с буферным газом.

Синтезируемая сажа собиралась с охлаждаемого экрана вакуумной камеры и исследовалась методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА), а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Результаты дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) и дифференциального сканирующего калориметрического анализа (ДСКА) синтезируемой сажи, выполненного в смеси $\text{He} : \text{O}_2$ (80 : 20) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, показаны на рис. 3 (m — масса сажи, оставшейся в вакуумной камере, q — удельный тепловой поток, V_m — скорость изменения массы). Согласно результатам ТГА сажа, полученная при значениях давления $p = 50, 25$ Торр, полностью выгорела при температуре $T = 900^\circ\text{C}$, а при $p = 3$ Торр в вакуумной камере остается сажа, масса которой составляет $m \approx 5\%$ начальной массы сажи. Согласно результатам ДСКА происходил экзотермический процесс с максимумом значений удельного теплового потока q при значениях температуры $T = 495, 510, 605^\circ\text{C}$ для сажи, синтезированной при давлении $p = 50, 25, 3$ Торр соответственно. С уменьшением давления термическая прочность материала увеличивается. При этом пик (минимальное значение) поглощения энергии, полученного методом ДТГА, разделяется на два, при давлении $p = 50$ Торр основной вклад в процесс поглощения тепла вносят менее термостабильные структуры, по мере уменьшения давления вклад термостабильных структур растет и при $p = 3$ Торр пик становится одиночным.

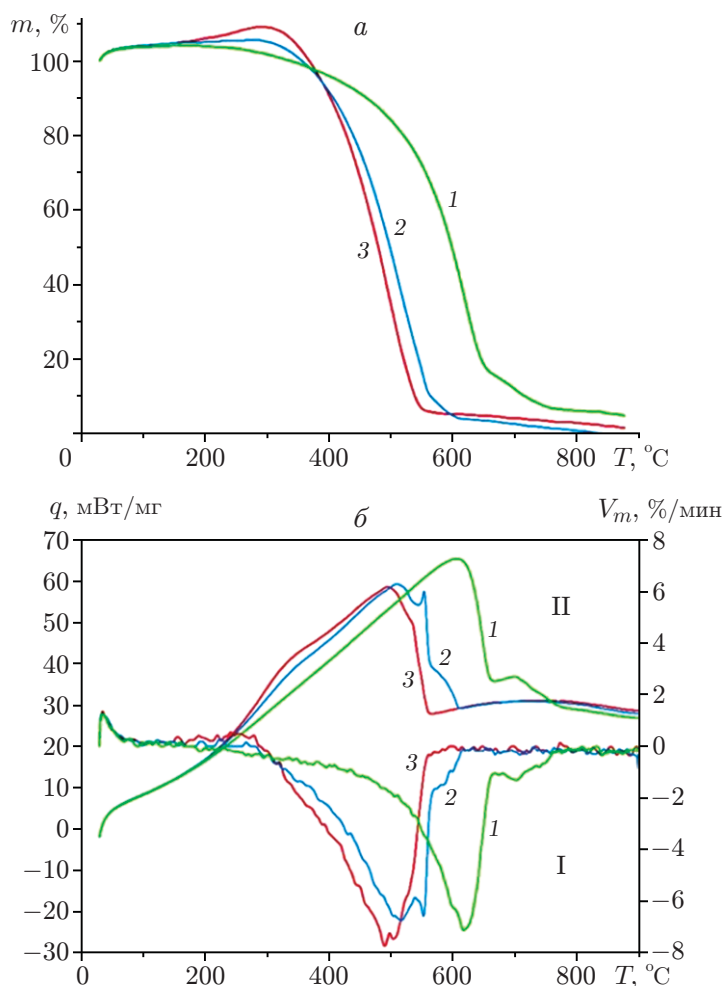


Рис. 3. Результаты ТГА (а), ДТГА и ДСКА (б) сажи, полученные в дуговом разряде при различных значениях давления:

I — результаты ДТГА, II — результаты ДСКА; 1 — $p = 3$ Торр, 2 — $p = 25$ Торр, 3 — $p = 50$ Торр

Исследование образцов методом РФА показало, что содержащиеся в нем кристаллиты существенно различаются (рис. 4). Так, при давлении $p = 50$ Торр в саже преобладал фуллерен C60 [18], а при понижении давления увеличивался пик, соответствующий графиту 002, пик в области удвоенного угла дифракции $2\Theta = 10 \div 20^\circ$ может соответствовать малослойным графенам. Значениям интенсивности $f(111)$, $f(220)$, $f(311)$ на рис. 4 соответствуют значения $2\Theta = 10,84; 17,69; 20,78^\circ$.

На изображениях, полученных методом ПЭМ, видно, что морфология сажи, синтезируемой при различных значениях давления, также различается (рис. 5). При $p = 50$ Торр материал представлял собой аморфную углеродную сажу с примесью фуллерена C60 в виде сферических образований с характерным масштабом 20 нм (см. рис. 5, а, г, ж). При понижении давления до значения $p = 25$ Торр в дуговом разряде происходит формирование более крупных сажевых глобул (см. рис. 5, б, д, з). При давлении $p = 3$ Торр основная масса сажевых частиц теряет сферическую симметрию (см. рис. 5, в, е, и). При $p = 50$ Торр наблюдаются кристаллические решетки с межплоскостными расстояниями, соответствующими молекулярной упаковке фуллеренов [18], при давлении $p = 3$ Торр происходит формирование турбостратного объемно неупорядоченного графита, характерный размер слоев которого составляет несколько десятков нанометров, количество слоев равно 2–5.

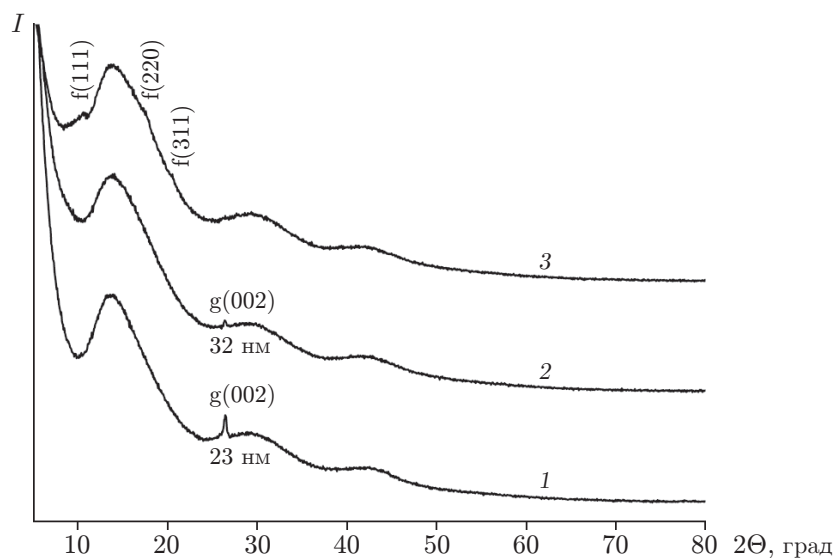


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сажи, синтезируемой в дуговом разряде при различных значениях давления:

1 — $p = 3$ Торр, 2 — $p = 25$ Торр, 3 — $p = 50$ Торр; f — фуллерен, g — графит

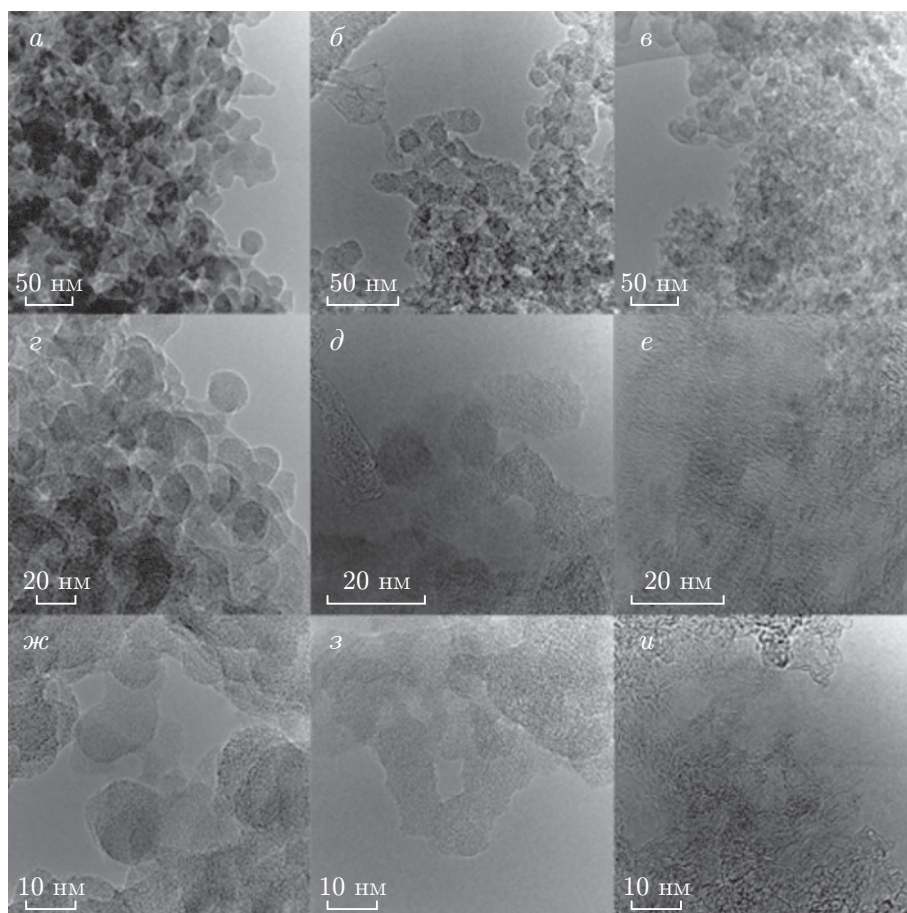


Рис. 5. ПЭМ-изображения сажи, синтезированной в дуговом разряде при различных значениях давления:

а, г, ж — $p = 50$ Торр, б, д, з — $p = 25$ Торр, в, е, и — $p = 3$ Торр

Полученные при моделировании радиальные распределения температуры показаны сплошными линиями на рис. 2. Кроме того, в рамках модели вычислялось время t_+ нахождения распыляемых материалов в температурной зоне $T = 2000 \div 2800$ К и время t_- нахождения материалов в зоне $T = 1000 \div 2000$ К. Данные температурные диапазоны соответствуют температурным диапазонам, в которых активно формируются фуллерены и графеновые плоскости. Для значений давления $p = 50, 25, 3$ Торр значения t_+ равны 9,5; 7,3; 5,0 мкс соответственно, а значения t_- — 43,7; 56,7; 55,6 мкс соответственно. При повышении давления значение t_+ увеличивается, что должно приводить к увеличению доли фуллеренов в осаждаемой саже. При понижении давления значение t_+ уменьшается, а t_- незначительно увеличивается, что должно приводить к увеличению доли графитовых структур. Приведенные результаты согласуются с данными анализа полученной сажи: при давлении $p = 50$ Торр значение t_+ больше, чем при $p = 3, 25$ Торр, при этом доля фуллеренов оказывается больше, чем при меньших значениях давления, в свою очередь, значение t_- больше при $p = 3, 25$ Торр, при этом синтезируемая сажа в большей степени насыщена малослойными кристаллитами графита.

Заключение. Проведено исследование струи, формирующейся при распылении электродов в дуговом разряде. С помощью методов РФА, ТГА, ПЭМ исследованы структура и морфология осаждающейся на стенках камеры сажи. Для определения условий формирования частиц сажи проведено численное моделирование дугового разряда, включающее расчет ионизации и потенциала плазмы, распространения потока газа из зоны плазмы в окружающий буферный газ. Данные о скорости сублимации с поверхности анода и расстоянии между электродами получены непосредственно в эксперименте.

Проведен анализ условий конденсации в графитовой дуге, показано, что при изменении давления меняются условия формирования частиц сажи вследствие различия концентрации зародышей фуллеренов, формирующихся на начальной стадии конденсации.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что синтезируемый материал состоит из аморфного углерода с кристаллитами графита и фуллеренов. При этом увеличение давления приводит к увеличению доли фуллеренов в образующейся саже. В свою очередь, уменьшение давления приводит к увеличению доли графитовых структур. Результаты моделирования показывают, что давление оказывает существенное влияние на время пребывания возникающих в процессе синтеза частиц в различных температурных зонах, соответствующих условиям синтеза фуллеренов и графита. Так, при $p = 50$ Торр время пребывания частиц в зоне $T = 2000 \div 2800$ К в два раза больше, чем при $p = 3$ Торр, что приводит к более активному синтезу фуллеренов. В зоне $T = 1000 \div 2000$ К частицы находятся дольше при давлении буферного газа $p = 3$ Торр, вследствие чего в образующейся саже увеличивается доля графитовых структур. Таким образом, давление является одним из основных факторов, влияющих на состав образующейся сажи, что может быть использовано при проектировании установок для синтеза углеродсодержащих материалов и выборе режима их эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohan M., Sharma V. K., Kumar E. A., et al. Hydrogen storage in carbon materials: A review // *Energy Storage*. 2019. V. 1, N 2. e35.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354, N 6348. P. 56–58.
3. Alekseyev N. I., Dyuzhev G. A. Fullerene formation in an arc discharge // *Carbon*. 2003. V. 41, N 7. P. 1343–1348.
4. Gamaly E. G., Ebbesen T. W. Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52, N 3. 2083.

5. **Аннин Б. Д., Баимова Ю. А., Мулюков Р. Р.** Механические свойства, устойчивость, коробление графеновых листов и углеродных нанотрубок (обзор) // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 5. С. 175–189.
6. **Wu C., Dong G., Guan L.** Production of graphene sheets by a simple helium arc-discharge // Phys. E: Low-dimens. Systems Nanostructures. 2010. V. 42, N 5. P. 1267–1271.
7. **Bystrzejewski M., Labędz O., Kaszuwara W., et al.** Controlling the diameter and magnetic properties of carbon-encapsulated iron nanoparticles produced by carbon arc discharge // Powder Technol. 2013. V. 246. P. 7–15.
8. **Smovzh D. V., Kalyuzhnyi N. A., Zaikovsky A. V., et al.** Synthesis of hollow nanoparticles γ -Al₂O₃ // Adv. Nanoparticles. 2013. V. 2. 120.
9. **Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Zaikovsky A. V., et al.** Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al–C soot // Ceramics Intern. 2015. V. 41, N 7. P. 8814–8819.
10. **Pak A., Ivashutenko A., Zakharova A., et al.** Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions // Surface Coatings Technol. 2020. V. 387. 125554.
11. **Shen L. H., Li X. F., Zhang J., et al.** Synthesis of single-crystalline wurtzite aluminum nitride nanowires by direct arc discharge // Appl. Phys. A. 2006. V. 84, N 1. P. 73–75.
12. **Berezkin V. I.** Nucleation and growth of closed many-layer carbon particles // Phys. Status Solidi. B. 2001. V. 226, N 2. P. 271–284.
13. **Smovzh D. V., Kostogrud I. A., Sakhapov S. Z., et al.** The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si–C electrode // Carbon. 2017. V. 112. P. 97–102.
14. **Кинеловский С. А.** Модель полиморфного превращения вещества в ударной волне. 1. Углерод // ПМТФ. 2020. Т. 61, № 4. С. 141–150.
15. **Keidar M., Beilis I. I.** Modeling of atmospheric-pressure anodic carbon arc producing carbon nanotubes // J. Appl. Phys. 2009. V. 106, N 10. 103304.
16. **Kundrapu M., Keidar M.** Numerical simulation of carbon arc discharge for nanoparticle synthesis // Phys. Plasmas. 2012. V. 19, N 7. 073510.
17. **Емельянов А. А., Пинаев В. А., Плотников М. Ю. и др.** Оптические и газодинамические измерения в потоке плазмы СВЧ-разряда в условиях газоструйного синтеза алмаза // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 3. С. 54–61.
18. **Dorset D. L., McCourt M. P.** Disorder and the molecular packing of C60 buckminsterfullerene: a direct electron-crystallographic analysis // Acta Crystallograph. Sect. A. Foundat. Crystallography. 1994. V. 50, N 3. P. 344–351.

Поступила в редакцию 12/VII 2022 г.,

после доработки — 24/X 2022 г.

Принята к публикации 27/X 2022 г.