

01;02;04

## Дуговой разряд с испаряющимся анодом (Почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов?)

© Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dgan@hm.csa.ru

(Поступило в Редакцию 26 января 2001 г.)

Предложена расчетная модель дугового разряда с испаряющимся графитовым анодом, используемого для получения фуллеренов. Проведенные по этой модели расчеты позволили объяснить зависимость эффективности образования фуллеренов от рода буферного газа.

### Введение

В физике газового разряда дуга с испаряющимся анодом практически не исследована ни теоретически, ни экспериментально. Интерес к такой дуге проявляется в связи с развитием нового направления плазменных технологий нанесения покрытий, но, главное, в связи с тем, что дуговой разряд является основным способом получения фуллеренов. Известно, что для образования фуллеренов в дуговом разряде необходимо присутствие буферного газа. В вакуумной дуге и при низких давлениях буферного газа фуллерены не образуются. Считается, что буферный газ необходим для того, чтобы сбрасывать на него излишек колебательной энергии растущего углеродного кластера. Однако конкретизация такого объяснения в зависимости от сорта газа встречается с трудностями.

В [1] был исследован процесс образования фуллеренов в трех инертных газах (гелий, неон, аргон). Эксперименты показали, что по мере роста молекулярного веса от гелия к аргону содержание фуллеренов в саже падает, а ток дуги, необходимый для достижения определенного уровня эрозии анода, растет. Объяснение наблюдаемых закономерностей на уровне парных столкновений атомов буферного газа с кластерами углерода представляется неубедительным — тушение энергии колебаний более тяжелыми атомами должно быть более эффективным, а это противоречит эксперименту.

Однако зависимость эффективности образования фуллеренов от типа буферного газа может быть и иной: буферный газ может оказывать влияние не на уровне элементарных реакций, а на уровне формирования параметров истекающей из межэлектродного зазора струи газа с примесью углерода. Действительно, в легком гелии подвижность ионов углерода выше и они легко уходят из разряда. Можно предположить, что для обеспечения сильно ионизованной плазмы их необходимо удерживать в межэлектродном зазоре. Это может достигаться за счет положительного анодного падения потенциала [2]. В этом случае разогрев анода больше и уровень эрозии

выше. В тяжелых буферных газах подвижность углерода меньше, уход ионов на электроды затруднен и тот же уровень эрозии анода достигается при гораздо большем токе. Однако рост тока сопровождается увеличением скорости выноса газоплазменной струи [3], а увеличение скорости уменьшает эффективность образования фуллеренов [4].

Подтвердить или опровергнуть эти интуитивные представления может только расчет, которому и посвящена настоящая работа.

### Физическая модель дугового разряда

Фуллереновая дуга в режимах, оптимальных для производства фуллеренов [5], горит между графитовыми электродами диаметром  $2r_0 = 0.6$  см, при межэлектродном зазоре  $L \sim 0.6$  см, в атмосфере буферного инертного газа при давлении  $\sim 100$  Торр и углерода, испаряющегося с анода. Ток дуги меняется в диапазоне 50–150 А, напряжение на зазоре около 20 В. По своему характеру дуга является низковольтным термоэмиссионным разрядом, поскольку в эксперименте никаких следов электродных пятен обнаружено не было.

Наиболее близкий объект, для которого ранее проводилось теоретическое рассмотрение, — сильнооточная дуга атмосферного давления в инертных газах [6]. Было показано, что в аргоне анодное падение потенциала отрицательно, тогда как в гелии может реализоваться положительное анодное падение потенциала. Расчеты были проведены при больших плотностях тока ( $j \sim 300\text{--}500$  А/см<sup>2</sup>), когда можно считать, что вдали от электрода столб дуги стабилизирован излучением. Температура анода считалась достаточно низкой, так что эрозия материала анода и эмиссия электронов с анода отсутствовали.

В фуллереновой дуге предположения, заложенные в расчет [6], явно не выполняются. Поэтому необходимо предположить модель дуги, которая учитывала бы особенности объекта и была бы достаточно простой, по-

сколько она должна входить составной частью в общую схему расчета процесса образования фуллеренов.

При написании системы уравнений были сделаны следующие упрощающие предположения.

Задача одномерна, т.е. параметры дуги не зависят от расстояния до оси разряда. При этом вынос энергии и частиц вбок остается за рамками рассмотрения, несмотря на то что диаметр электродов сравним с межэлектродным зазором. Аккуратное решение двумерной задачи чрезвычайно сложно.

Буферный газ в межэлектродном зазоре неподвижен и не ионизован. Поскольку потенциал ионизации углерода меньше, чем у инертных газов, то при не слишком высокой электронной температуре такое предположение вполне оправдано. В его пользу говорит и измерения спектров излучения фуллереновой дуги [5], в которых отсутствуют ионные линии буферного газа.

Концентрация атомов углерода много меньше концентрации атомов буферного газа. Это предположение не охватывает всех практически интересных режимов, в особенности в тяжелых буферных газах, однако вполне достаточно для формулировки качественных закономерностей и существенно упрощает расчеты.

Поток атомов углерода направлен с анода на катод, что качественно соответствует эксперименту [5], поскольку масса углерода, высадившегося на катоде в виде катодного депозита, соизмерима с массой сажи, высадившейся на стенках плазменного реактора. Коэффициент аккомодации атомов и ионов углерода на катоде равен 1. Потоки углерода в зазоре описываются в терминах диффузии и подвижности, конвекция углерода отсутствует.

Плазма в большей части зазора находится в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР).

## Система уравнений

Система уравнений, описывающая фуллереновую дугу, должна включать уравнения переноса энергии, тока и тяжелой компоненты в объеме плазмы и граничные условия на катоде и аноде, которые имитируют решение задачи о приэлектродном слое. Так как электроды являются активным элементом задачи (катод эмитирует электроны, а с анода испаряются атомы углерода), также необходимо учитывать уравнения баланса энергии и частиц углерода на аноде и катоде и перенос тепла в толще электродов.

Электронный ток в объеме плазмы имеет полевую и диффузионную составляющие

$$j_e = \mu_e \left( nE - \frac{dP_e}{dx} \right), \quad (1)$$

где  $\mu_e$  — подвижность электронов, определяемая кулоновскими столкновениями;  $P_e = nT_e$  — электронное давление;  $n$  — концентрация плазмы;  $T_e$  — электронная температура; ось  $x$  направлена от катода ( $x = 0$ ) к аноду ( $x = L$ ).

Перенос углерода через межэлектродный зазор определялся из баланса сил для электронов, ионов и атомов углерода. Концентрация буферного газа в зазоре считалась постоянной, а его скорость равной нулю.

$$-V_e n \left( \frac{1}{\mu_{ei}} + \frac{1}{\mu_{ea}} + \frac{1}{\mu_{eg}} \right) - \frac{dP_e}{dx} + nE = 0, \quad (2)$$

$$-V_e \frac{n}{\mu_{ei}} - V_i \frac{n}{\mu_{ig}} - (V_i - V_a) \frac{n}{\mu_{ia}} - \frac{dP_i}{dx} - nE = 0, \quad (3)$$

$$-V_e \frac{N_a}{\mu_{ae}} - V_i \frac{N_a}{\mu_{ag}} - (V_a - V_i) \frac{N_a}{\mu_{ia}} - \frac{dP_a}{dx} = 0. \quad (4)$$

В этих и всех последующих формулах подстрочные значки с малыми буквами имеют следующие значения:  $e$  — электроны,  $i$  — ионы,  $a$  — атомы углерода,  $g$  — атомы буферного газа. В величинах подвижности первый подстрочный символ обозначает, "что" рассеивается, а второй — "на чем" происходит рассеяние;  $N_a$  — концентрация атомов углерода,  $V$  — скорости компонент.

При расчетах подвижности атомов углерода в буферном газе использовалась эмпирическая формула Фуллера–Шлеттера [7]. Подвижность ионов в собственном газе  $\mu_{ia}$  определяется резонансной перезарядкой. Данных по углероду нет, однако сопоставление с близкими по другим свойствам  $O^+$  и  $N^+$  позволяет оценить сечение на уровне  $\sigma_{ia} \sim 3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Подвижность ионов в буферном газе определяется поляризационными эффектами и вычислялась согласно [8].

Оценки показали, что длины рассеяния, отвечающие резонансной перезарядке, как правило, велики и соответствующие члены можно опустить. Тогда, исключив электрическое поле  $E$  из (2) и (3), получим для суммарного потока атомов и ионов углерода  $J$  в зазоре следующее выражение:

$$J = -\mu_{ig} \frac{d(P_e - P_i)}{dx} - \mu_{ag} \frac{dP_a}{dx} + j_e \left( \frac{\mu_{ag}}{\mu_{ea}} - \frac{\mu_{ig}}{\mu_{ea}} - \frac{\mu_{ig}}{\mu_{eg}} \right). \quad (5)$$

Предварительные расчеты показали, что последний член в (5) также несуществен.

Уравнение переноса энергии электронов имеет вид

$$j_e E = S_{ei} + S_{rad} + \frac{d}{dx} \left( 3.2 T_e j_e - \kappa_e \frac{dT_e}{dx} \right). \quad (6)$$

Передача энергии ионам при отрыве температур тяжелой компоненты  $T$  от электронной  $T_e$  определяется выражением

$$S_{ei} = \frac{3m}{M_a} (T_e - T) V_{T_e} n^2 Q_{ei}, \quad (7)$$

где  $Q_{ei}$  — кулоновское сечение,  $V_{T_e}$  — тепловая скорость электронов,  $M_a$  — масса атома углерода; передача энергии в плотной сильно ионизованной плазме атомам обоих сортов по сравнению с данной величиной ничтожно мала.

Общая интенсивность излучения в тормозном и рекомбинационном континууме в соответствии с [9] составляет

$$S_{\text{rad}} = 1.53 \cdot 10^{-32} T_e^{1/2} [\text{eV}] n^2 \left( 1 + \frac{E_g}{T_e} \right) \left[ \frac{\text{W}}{\text{cm}^3} \right], \quad (8)$$

где  $E_g$  — энергия ионизации нижнего возбужденного состояния.

Произведение  $j_e E$  определяется из уравнения переноса электронного тока (1)

$$j_e E = \frac{j_e^2 T_e}{n D_e} + \frac{j_e}{n} \frac{dP_e}{dx}, \quad (1')$$

причем в сильно ионизованной плазме произведение  $D_e n \sim T_e^{3/2}$  и почти не зависит от  $n$ .

Уравнение переноса энергии для тяжелой компоненты имеет вид

$$2J \frac{dT}{dx} - \kappa \frac{d^2 T}{dx^2} = S_{ei}, \quad (9)$$

где  $\kappa$  — теплопроводность тяжелой компоненты, определяемая в основном буферным газом; зависимостью теплопроводности от температуры газа пренебрегалось.

Замыкает систему уравнений, описывающих объем плазмы, условие локального термодинамического равновесия

$$n^2 = \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} N_a \exp \left( -\frac{E_{\text{ion}}}{T_e} \right), \quad (10)$$

где  $E_{\text{ion}}$  — потенциал ионизации атомов углерода.

Граничные условия к уравнениям переноса энергии формулировались исходя из следующих соображений. Из экспериментально наблюдаемой величины эрозии анода [5] можно оценить его температуру и концентрацию плазмы у поверхности анода. Оценки показывают, что концентрация плазмы близка к характерным значениям концентрации ЛТР плазмы. В этих условиях детальное рассмотрение области неравновесной ионизации в отличие от условий неэмитирующего безэрозионного анода в [6] в первом приближении представляется неоправданным. Поэтому считалось, что пользоваться представлениями об ЛТР плазме можно до самого анода.

Таким образом, граничное условие к уравнению (6) задавалось непосредственно на аноде в виде

$$\frac{1}{T_e^{(A)}} \frac{dT_e^{(A)}}{dx} = 0. \quad (11)$$

Граничное условие к уравнению (9) можно сформулировать как баланс энергии на поверхности анода. Он складывается следующим образом. Анод разогревается потоком электронов, поступающим из плазмы на анод, потоком тепла за счет теплопроводности буферного газа, температура которого снижается от плазмы к аноду, и излучением с разогретого катода. Тепло от анода отводится с потоком атомов углерода, испарившихся с анода, излучением с поверхности и теплопроводностью по графиту. Если анодный потенциальный барьер отрицателен, то важным каналом потерь энергии с анода

является также охлаждение анода за счет термоэлектронной эмиссии. При положительном анодном падении такой канал потерь отсутствует. В рамках одного расчета предусмотреть знак анодного барьера невозможно, однако предложение о положительном анодном падении оправдывается, поэтому поток энергии, выносимый с током эмиссии анода, не учитывался.

Таким образом, уравнение баланса энергии на аноде имеет вид

$$\begin{aligned} j_e (2T_{eA} + \chi_A) - \kappa \frac{dT^{(A)}}{dx} + \sigma T_K^4 \\ = -JH - \kappa_{gr} \frac{dT_A}{dx} + \sigma T_A^4. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $\kappa_{gr}$  — теплопроводность графита,  $\chi = 4.6 \text{ eV}$  — работа выхода электронов,  $H \sim 7.2 \text{ eV}$  — теплота испарения графита. Индекс  $A$  указывает, что данная величина относится к аноду ( $K$  — к катоду). Производные температуры в газе

$$\frac{dT^{(A)}}{dx} = \frac{dT}{dx} (L - 0)$$

и в графите

$$\frac{dT_A}{dx} = \frac{dT_{gr}}{dx} (L + 0)$$

соответствуют поверхности анода.

Граничное условие на катодном конце области ЛТР плазмы устанавливает связь между потоком энергии, которая вносится в область неравновесной ионизации электронами эмиссии катода, прошедшим катодное падение потенциала  $\varphi_K$ , и потоком энергии в области ЛТР

$$\begin{aligned} j_{es} (2T_K + \varphi_K) - \frac{1}{4} n_K V_{T_e} \exp \left( -\frac{\varphi_K}{T_e} \right) (2T_{eK} + \varphi_K) \\ = j_i E_{\text{ion}} + J_E^* + 3.2 j_e T_e^{(K)} - \kappa_e \frac{dT_e^{(K)}}{dx}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $j_{es}$  — ток эмиссии катода, связанный с электронным током соотношением

$$j_e = j_{es} - \frac{1}{4} n_K V_{T_e} \exp \left( -\frac{\varphi_K}{T_e} \right), \quad (14)$$

$J_E^*$  — потери энергии на возбуждение атомов; эта величина оценочно учитывалась как  $J_E^* = j_i E_{\text{ion}}$ .

Рассмотрим уравнения баланса углеродных частиц. Поток атомов углерода с анода создается за счет разности между концентрацией углерода у анода  $N_A$  и равновесной концентрацией  $N_S(T_A)$ , соответствующей давлению насыщенных паров углерода при температуре анода  $T_A$ . Отсюда

$$J = \frac{1}{4} (N_A - N_S(T_A)) V_{T_A}, \quad (15)$$

где  $V_{T_A}$  — тепловая скорость атомов углерода при температуре анода.

На катоде

$$J = \frac{1}{4} (N_S(T_K) - N_K) V_{T_K} - j_i. \quad (16)$$

Ионный ток на катод  $j_i$  записывался как бомовский с концентрацией плазмы на катодном конце области ЛТР

$$j_i = \gamma_i n (T_{eK}/M_a)^{1/2}, \quad (17)$$

где  $\gamma_i = 0.7$  — численный множитель теории приэлектродного слоя [10].

При таком определении ионного тока на катод пренебрегается изменением концентрации плазмы в области неравновесной ионизации [10]. Однако это изменение незначительно и, кроме того, аккуратно учесть его, не имея достоверных сведений о скорости прямой и ступенчатой ионизации в углероде, невозможно.

Замыкает систему уравнений баланс энергии на катоде

$$\begin{aligned} j_i(E_{\text{ion}} + \varphi_K) + \sigma T_A^4 - \varkappa \frac{dT^{(K)}}{dx} + j_K^* + \frac{1}{4} n_K V_{T_e} \\ \times \exp(-\varphi_K/T_{eK})(2T_{eK} + \chi) - JH \\ = -\varkappa_{gr} \frac{dT_K}{dx} + j_{es} \cdot (2T_{eK} + \chi) + \sigma T_K^4. \end{aligned} \quad (18)$$

В (18) учтено, что катод разогревается током ионов углерода из плазмы, обратным током электронов из плазмы, теплопроводностью буферного газа и тепловым излучением анода, а охлаждается электронной эмиссией, обеспечивающей ток дуги, теплопроводностью по графиту и тепловым излучением с поверхности катода. Кроме того, на катоде выделяется энергия  $JH$ , выносимая с анода.

При расчетах считалось, что величина плотности тока эмиссии электронов с катода  $j_{es}$  определяется температурой катода  $T_K$  и рассчитывается по формуле Ричардсона. Вообще говоря, ток эмиссии усиливается за счет эффекта Шоттки и за счет эффекта полого катода [11]. Наличие эффекта полого катода на развитой пористой поверхности катодного депозита в фуллереновой дуге отмечалось в работе [5]. В расчетах эти факторы учитывались тем, что ток эмиссии по сравнению с формулой Ричардсона был увеличен в 10 раз. Для результатов расчета это увеличение оказалось не принципиальным.

## Техника решения задачи

Заданными внешними параметрами являются ток эмиссии, примерно равный полному току, и давление буферного газа. Все остальные величины рассчитывались. Процесс решения задачи состоял из двух чередующихся итерационных процедур. Первая процедура состояла в решении системы алгебраических уравнений (5), (10), (14)–(18) (уравнения баланса на катоде и катодной границе ЛТР плазмы и уравнение переноса

тяжелой компоненты, проинтегрированное от 0 до  $L$ ) при заданных  $T_A$ ,  $T_{eA}$ ,  $dT^{(K)}/dx$  и  $dT_e^{(K)}/dx$ . Данная система позволяет определить параметры газа и плазмы вблизи электродов, т.е. величины  $n_K$ ,  $N_K$ ,  $\varphi_K$ ,  $n_A$  и  $N_A$ . Необходимость итераций связана с единственным трансцендентным уравнением — условием Саха, из которого определяется температура электронов у катода  $T_{eK}$ .

Вторая процедура состояла в решении краевых задач (6) и (9) совместно с уравнением переноса тяжелой компоненты (5) и условием Саха. Граничные условия к (6) ставились в виде  $T_e(x=0) = T_{eK}$  на катоде и к (11) — на аноде. Величина  $T_{eK}$  задавалась как результат первой процедуры итераций. Граничные условия к (9) имели вид  $T(x=0) = T_K$  на катоде и к (12) — на аноде.

На каждом шаге итераций уравнение (9) решалось непосредственно методом прогонки как линейная краевая задача второго порядка. Это позволяло построить кривую газовой температуры, соответствующую данному шагу итерации. Затем решалось уравнение (6), переписанное в терминах концентрации  $n$  (вернее, безразмерной функции  $\eta = (n^*/n)^2$ , где  $n^*$  — характерный масштаб  $n$ ). Это связано с тем, что  $n$  экспоненциально зависит от  $T_e$ , и так как ход  $n$  по затору известен лишь с точностью предыдущего шага итерации, то неизбежно возникает расхождение. При переходе к функции  $\eta$  уравнение становится гораздо более громоздким, но зато температура в каждой точке зазора рассчитывается теперь как логарифм  $n$  и последовательные прогонки быстро сходятся.

Так как параметры  $T_A$ ,  $T_{eA}$  и  $dT^{(A)}/dx$  входят в граничные условия не непосредственно, а в комбинированном виде, то в ходе решения краевых задач получаются их новые значения, которые подставляются при возвращении к первой процедуре итераций. Чередование первой и второй процедур проводится до тех пор, пока параметры разряда не воспроизводятся с заданной точностью.

Для решения уравнений баланса на катоде и аноде необходимо знать производную температуры внутри электрода непосредственно на его поверхности. Она определялась из решения задачи теплопроводности в графите. Полагалось, что задача одномерна, т.е. температура не зависит от расстояния до оси разряда. Тогда уравнение теплопроводности, учитывающее выделение мощности и охлаждение излучением с боковой поверхности, имеет вид

$$\pi r_0^2 j_e^2 \rho = 2\pi r_0 \sigma T^4 - \pi r_0^2 \varkappa_{gr} \frac{d^2 T}{dx^2}. \quad (19)$$

Температурные зависимости теплопроводности  $\varkappa_{gr}$  и удельного сопротивления  $\rho$  графита брались на основе данных о реакторном графите [12].

Уравнение (19) интегрировалось в квадратурах в виде  $x = x(T, dT_{K,A}/dx)$ . Производная  $dT_{K,A}/dx$  на поверхности электрода определялась из требования, что температура холодильника  $T_{\text{cool}} = 300$  К достигается в точке  $x_{\text{cool}}$ , соответствующей расстоянию от холодильника до поверхности электрода, и вычислялась методом половинного деления.

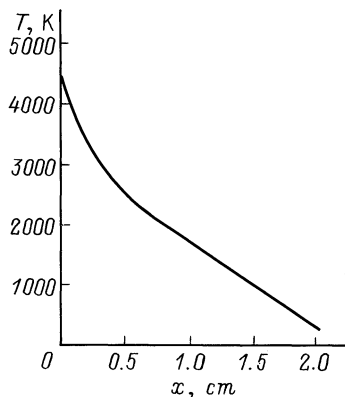


Рис. 1. Распределение температуры по длине графитового электрода.  $I = 80 \text{ A}$  ( $j = 284 \text{ A/cm}^2$ ),  $2r_0 = 6 \text{ mm}$ .

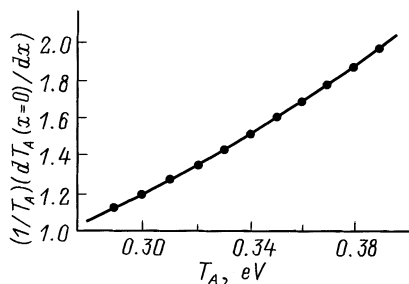


Рис. 2. Зависимость логарифмической производной температуры внутри графита от температуры поверхности.

Ход температуры  $T(x)$  и зависимость  $dT_{K,A}/dx(T_{K,A})$  приведены на рис. 1 и 2 для  $x_{\text{cool}} = 2 \text{ cm}$ . В действительности производ, связанный с выбором величины  $x_{\text{cool}}$ , несуществен. Роль теплопроводности в балансе энергии катода при  $T_K \sim 2600\text{--}2800 \text{ K}$  невелика. Что касается анода, то при  $T_A \geq 3700 \text{ K}$  и  $x_{\text{cool}} \geq 2 \text{ cm}$  производная  $dT_A/dx$  практически перестает зависеть от  $x_{\text{cool}}$ .

### Результаты расчета и сравнение с экспериментом

Расчеты показали, что для каждого газа существует минимальное значение плотности тока дуги, ниже которого решение задачи отсутствует. При токах несколько выше минимального решение формально существует, но выглядит физически неразумным, так как напряженность электрического поля вблизи катодной границы области ЛТР  $E_K$  меняет знак и становится отрицательной. Поэтому в качестве критической плотности тока принималось значение, при котором  $E_K = 0$ . Значения критической плотности тока для разных газов приведены в таблице.

На рис. 3 для дуги в гелии при давлении  $100 \text{ Torr}$  и токе  $80 \text{ A}$  ( $j = 284 \text{ A/cm}^2$ ) приведены распределения по зазору температуры электронов  $T_e$ , температуры тяжелой компоненты плазмы  $T$ , концентрации атомов  $N$  и ионов  $n$  углерода и потенциала плазмы  $V$ . Точка  $x = 0$

соответствует поверхности катода, межэлектродное расстояние равно  $6 \text{ mm}$ ;  $V = 0$  — потенциал катода,  $U$  — полное напряжение между электродами.

Видно, что отрыв температуры электронов от температуры тяжелой компоненты плазмы существен только вблизи электродов. В большей части зазора плазма близка к состоянию полного термодинамического равновесия. В экспериментальной работе [13], где измерялась

Характеристики	Гелий			Неон		Аргон	
	расчет		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
$I_{\text{min}}, \text{ A}$	48			75		85	
$I, \text{ A}$	50	80	80*	80	85	85	102
$\varphi_K, \text{ eV}$	3.0	1.8	1.6*	—	3.1	—	3.6
$U, \text{ V}$	8.8	11.1	12.1*	21.5	13.4	14	13.7
$T^{\text{max}}, \text{ eV}$	0.77	0.99	1.08*	—	1.20	—	1.26
$T_e^{\text{max}}, \text{ eV}$	0.84	0.93	1.08*	—	1.20	—	1.26
$T_A, \text{ K}$	3865	4160	4144*	—	4216	—	4385
$g, \text{ mg/s}$	0.55	2.32	2.46*	1.20	0.96	0.14	0.70
$\alpha, \%$	—	—	—	9.7	—	4.3	—
$m_c/q$	—	—	—	0.41	—	0.10	—

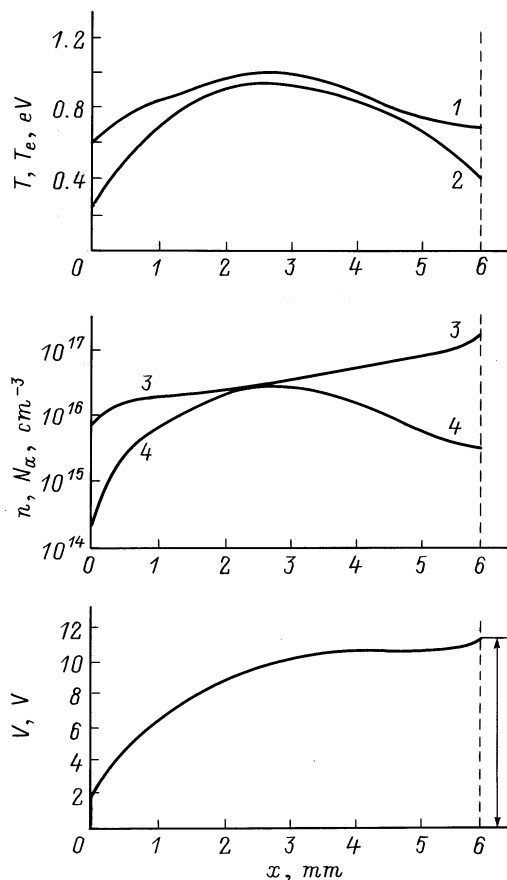


Рис. 3. Распределение по межэлектродному зазору температуры электронов ( $T_e$ ), температуры тяжелой компоненты плазмы ( $T$ ), концентрации атомов  $N_a$  (3) и ионов  $n$  (4) углерода и потенциала плазмы  $V$ . Гелий.  $P_{\text{He}} = 100 \text{ Torr}$ ,  $I = 80 \text{ A}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ .

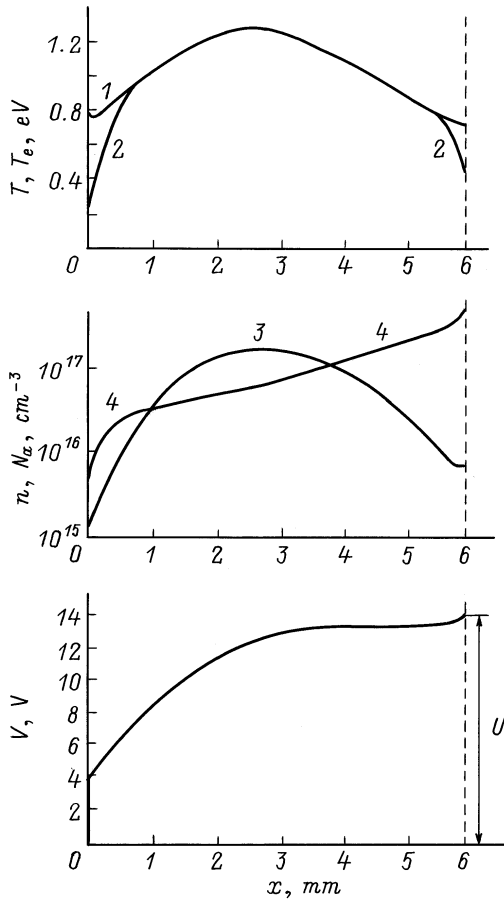


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, для аргона.  $P_{Ar} = 100 \text{ Torr}$ ,  $I = 102 \text{ A}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ .

газовая температура фуллереновой дуги, в режимах, близких по внешним параметрам к расчетным, значения  $T \sim 5000\text{--}5600 \text{ K}$ , что несколько ниже расчетных значений. Объяснение такого расхождения, на наш взгляд, состоит в следующем. В [13] температура газа измерялась по относительным интенсивностям линий в полосах излучения молекулы  $C_2$ . В центре дугового канала концентрация  $C_2$  мала и, поскольку в [13] абелевского пересчета не проводилось, измеренная температура соответствует периферии разряда, где она из-за красных эффектов, естественно, ниже.

Концентрация атомов углерода довольно монотонно падает от анода к катоду более чем на порядок. В то же время концентрация заряженных частиц имеет большие градиенты, особенно вблизи электродов. Большие значения диффузионной составляющей электронного тока, связанные с большими градиентами концентрации, определяют и распределение потенциала. В прикатодной области плазмы, где диффузионный ток направлен на катод, напряженность электрического поля существенно выше, чем в прианодной, где направления полевой и диффузионной составляющих совпадают. Катодное падение потенциала невелико ( $\varphi_K \sim 3 \text{ V}$ ), а анодное падение ( $\varphi_A \sim T_e$ ) положительно.

Отмеченные выше качественные закономерности в распределении параметров плазмы в межэлектродном зазоре наблюдаются также для неона и аргона. На рис. 4 приведены данные для аргона при давлении  $100 \text{ Torr}$  и токе  $102 \text{ A}$  ( $j = 361 \text{ A/cm}^2$ ).

Подробная локальная диагностика фуллереновой дуги пока не проведена, поэтому сравнение расчетов с экспериментом возможно только на уровне интегральных характеристик: напряжение на дуге и скорость эрозии анода  $q = JM_a \pi r_0^2$ .

На рис. 5 показаны зависимости скорости эрозии анода в гелии от тока, давления и межэлектродного расстояния. Сплошные кривые — результаты расчета, штриховые — экспериментальные зависимости, взятые из [4]. Видно, что в зависимости  $q$  от  $I$  наблюдается хорошее согласие теории и эксперимента (рис. 5, а). Конечно, расчет не дает немонотонности в зависимости  $q$  от давления гелия. Причина существования максимума эрозии при давлении  $400\text{--}500 \text{ Torr}$ , наблюдаемого в эксперименте, не вполне понятна. Возможно, это связано с изменением формы привязки дуги к аноду при высоких давлениях. Проводить расчеты при малых межэлектродных зазорах

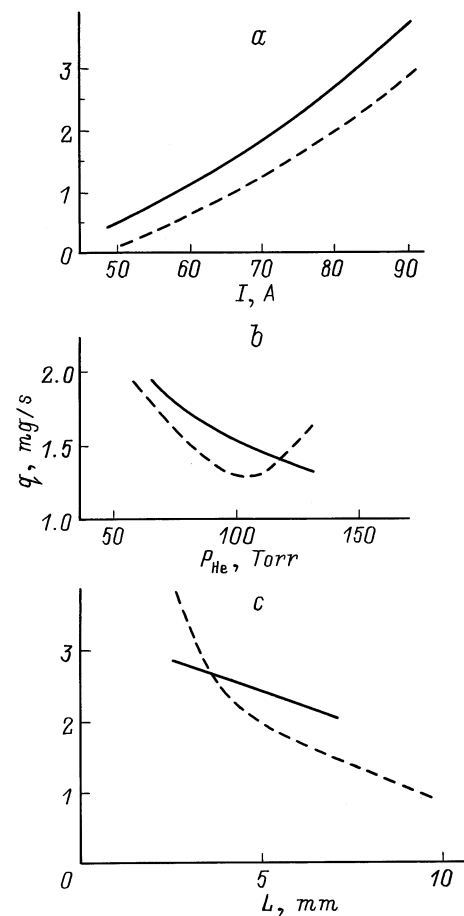


Рис. 5. Зависимости скорости эрозии анода для дуги в гелии. а — зависимость от тока дуги,  $P_{He} = 100 \text{ Torr}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ ; б — зависимость от давления гелия,  $I = 80 \text{ A}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ ; в — зависимость от межэлектродного расстояния,  $P_{He} = 100 \text{ Torr}$ ,  $I = 80 \text{ A}$ .

( $L < 3 \text{ mm}$ ), где в эксперименте наблюдается резкое увеличение эрозии, нельзя, так как перестают выполняться допущения, заложенные в расчет.

Количественные характеристики некоторых расчетных режимов для различных газов приведены в таблице. Все расчеты проводились для давления буферных газов 100 Torr, диаметра электродов  $2r_0 = 0.6 \text{ cm}$  и межэлектродного расстояния  $L = 0.6 \text{ cm}$ . В таблице приведены значения тока, для которого производился расчет, величины прикатодного падения потенциала  $\varphi_K$ , полного напряжения на дуге  $U$ , максимального значения температуры электронов  $T_e^{\text{max}}$  и температуры газа  $T^{\text{max}}$ , величины температуры поверхности  $T_A$  и скорости эрозии анода. Здесь же приведены имеющиеся экспериментальные данные:  $\alpha$  — содержание фуллеренов в саже, определенное по спектрам поглощения раствора в толуоле [5];  $m_c/q$  — отношение скорости роста катодного депозита к скорости эрозии анода.

Видно, что согласие по скоростям эрозии анода между расчетными и экспериментальными данными для гелия получается вполне удовлетворительным и качественно верно отражается экспериментальный факт: при переходе к более тяжелым буферным газам тот же уровень эрозии анода достигается при больших токах. Причина этого понятна: в более тяжелом газе подвижность углерода ниже и его перенос от анода к катоду затруднен. Это хорошо видно и в эксперименте: если в гелии  $m_c/q = 0.4$ , то в тяжелых газах  $m_c/q \sim 0.1$ . Наиболее серьезное различие между теорией и экспериментом наблюдается в напряжении на дуге в гелии и в величине эрозии для тяжелых газов.

## Расчет прианодного слоя и обсуждение результатов

Расхождения в напряжениях на дуге связаны с необходимостью более аккуратного рассмотрения прианодного слоя неравновесной ионизации. Как известно [6,10], ширина слоя составляет примерно  $\xi \sim 2L_{\text{ion}}$ , где

$$L_{\text{ion}} = \frac{\mu_{ia}(T_{eA} + T_A)}{\beta_{\text{ion}} N_A} \quad (20)$$

— длина ионизации,  $\beta_{\text{ion}}$  — константа ионизации.

Если величину  $\beta_{\text{ion}}$  рассчитать по формуле Гуревича–Питаевского [10], то оценка длины ионизации дает для гелия  $L_{\text{ion}} \sim 0.03\text{--}0.05 \text{ cm}$ , а для аргона  $L_{\text{ion}}$  менее  $0.01 \text{ cm}$ . Величину электрического поля  $E$  в анодном слое можно оценить по формуле (1'), полагая, что концентрация электронов монотонно меняется от значения этой величины  $n_A$  на анодном конце ЛТР плазмы до концентрации электронного пара  $n_A^*$ , соответствующей данной температуре анода. Такая оценка дает для гелия величину поля  $E \sim 100\text{--}200 \text{ V/cm}$  и анодного падения  $\varphi_a \sim \xi \cdot E \sim 5\text{--}10 \text{ V}$ . Для аргона  $E \sim 10 \text{ V/cm}$  и  $\varphi_a$  порядка десятых долей вольта. Поэтому расчетное напряжение на дуге в гелии надо увеличить на  $5\text{--}10 \text{ V}$  и величина  $U$  будет вполне согласовываться с экспериментом.

Разумеется, такое механическое присоединение слоя к области ЛТР плазмы не является вполне убедительным, так как в слое может сильно меняться температура газа [6] и в условиях сильно эмиттирующего анода может быть немонотонное распределение концентрации электронов. Поэтому для гелия был проведен расчет дуги в целом с явным учетом слоя неравновесной ионизации.

Система уравнений баланса энергии компонент плазмы дополнялась аналогичной системой для слоя, к которой добавлялся баланс ионизации–рекомбинации. Расчетная процедура модифицировалась следующим образом.

Температура газа и ее производная в уравнении теплопроводности (9) для ЛТР плазмы сшивались с аналитическим решением такого же уравнения в слое. Аналитическое решение получалось из следующих соображений. Если бы эмиссия электронов с анода отсутствовала, то концентрацию плазмы можно было бы найти из уравнения [10]

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = -\frac{\beta_{\text{ion}} N_A T}{D_{ia}(T_e + T)} \frac{n}{n_A^2} (n_A^2 - n^2) \quad (21)$$

с граничными условиями  $n(x \rightarrow -\infty) = n_A$  и  $n(\xi) = n_A^{(0)} = 4j_e/V_{T_e}$  (здесь в качестве нуля координат выбрана анодная граница ЛТР плазмы, а поверхность анода имеет координату  $\xi$ ).

В предположении слабого изменения  $T_e \approx T_{eA}$  решение (21) имеет вид

$$\frac{n}{n_A} = \frac{1 - \varepsilon \exp\left(-2(\xi - x)/L_{\text{ion}}\right)}{1 + \varepsilon \exp\left(-2(\xi - x)/L_{\text{ion}}\right)}, \quad (22)$$

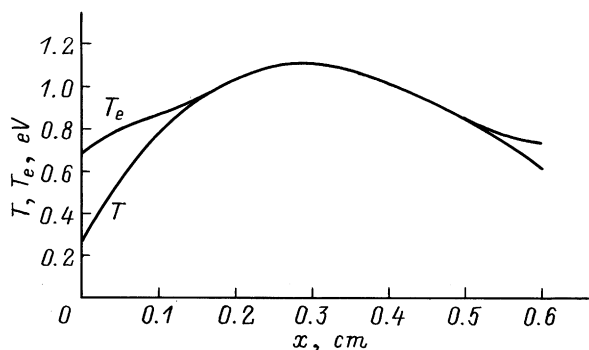
где

$$\varepsilon = \frac{n_A - n_A^{(0)}}{n_A + n_A^{(0)}}. \quad (23)$$

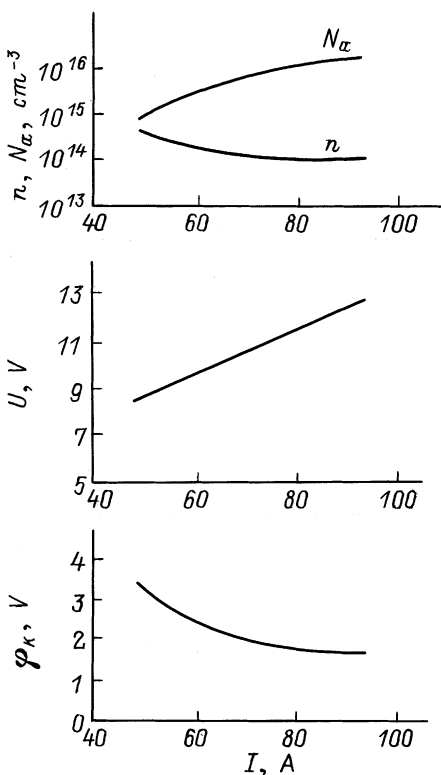
Границей слоя считалась точка  $x_1$ , где  $n(x_1)/n_A$  достаточно близко к 1: например,  $n(x_1)/n_A = 0.9$ . Исходя из этого значения и определяется ширина слоя, численно равная  $\xi \sim 2L_{\text{ion}}$ .

Уравнение (9) поддается приближенному аналитическому интегрированию с концентрацией, задаваемой по (22). Результаты интегрирования в силу их громоздкости здесь не приведены.

Выражение (22) считалось применимым до точки  $x'$ , в которой концентрация  $n$  сравнивается с концентрацией электронного пара, удерживаемого потенциалом анода. Расчет хода потенциала правее  $x'$  был аналогичен рассмотренной выше оценке, за исключением того, что потенциал и положение точки  $x'$  определялись самосогласованно. Параметры, полученные в результате скорректированного таким образом решения, отмечены в таблице звездочкой. Видно, что изменение параметров дуги незначительно. Весьма слабо меняется также распределение потенциала и концентраций компонент плазмы по межэлектродному зазору. Единственное существенное



**Рис. 6.** Распределение температуры электронов и газовой температуры по области ЛТР.  $P_{\text{He}} = 100 \text{ Torr}$ ,  $I = 80 \text{ A}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ . Расчет с учетом анодной области неравновесной ионизации.



**Рис. 7.** Зависимость от тока концентрации углерода, концентрации плазмы, полного падения напряжения и прикатодного падения потенциала. Гелий.  $P_{\text{He}} = 100 \text{ Torr}$ ,  $L = 6 \text{ mm}$ .

отличие проявляется в ходе кривой газовой температуры (рис. 6), которая сильно меняется в прианодном слое неравновесной ионизации. В режиме, показанном на рис. 6, анодный барьер  $\varphi_A$  составил 4.8 V, что согласуется с данными выше простыми оценками.

В неоне и аргоне анодный барьер мал и расчетные напряжения на дуге хорошо совпадают с экспериментом. Систематическое расхождение рассчитанных и измеренных значений эрозии анода в тяжелых газах отчасти может объясняться заниженным значением теплоты ис-

парения анода  $H$ . Увеличение  $H$  с 7.2 до 7.5 eV снижает эрозию в аргоне с 0.73 до 0.45 mg/s. Другой причиной расхождения теории с экспериментом может быть завышенное значение подвижности атомов углерода, так как формула Фуллера–Шлеттера (и другие подобные ей) обобщает экспериментальные данные при температурах не выше 1000°С.

Таким образом, предложенная расчетная модель фуллереновой дуги вполне удовлетворительно согласуется с экспериментом, правильно отражает основные физические закономерности и может быть заложена в общую схему расчета образования фуллеренов в дуговом разряде.

## Заключение

В заключение следует подчеркнуть, что фуллереновая дуга является весьма специфическим видом газового разряда. Она кардинальным образом отличается и от низковольтной дуги с термоэмиссионным катодом [10] и сильнооточной дуги атмосферного давления [14]. Это иллюстрирует рис. 7, где приведена зависимость некоторых расчетных параметров дуги от тока, соответствующего диаметру электродов 0.6 см. Видно, что с ростом тока концентрация углерода в зазоре растет, в то же время концентрация плазмы падает. Вольт-амперная характеристика дуги является растущей, но рост напряжения происходит не за счет роста прикатодного падения потенциала, которое, наоборот, уменьшается с ростом тока, а за счет увеличения падения напряжения на объеме плазмы.

Расчет дуги, горящей в парах материала анода, представляет интерес не только для получения фуллеренов, но и для сравнительно нового направления в плазменной технологии — напыления покрытий из материала анода в вакуумной дуге.

Мы благодарим Д.В.Афанасьева за предоставленные новые экспериментальные данные.

Работа выполнена в рамках Российской программы “Фуллерены и атомные кластеры” при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-02-16928).

## Список литературы

- [1] Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–128.
- [2] Дюжев Г.А., Немчинский В.А., Школьник С.М., Юрьев В.Г. // Химия плазмы. Вып. 10. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 169–209.
- [3] Ramakrishnan S., Stokes A.D., Lowke J.J. // J. Phys. D. 1978. Vol. 11. P. 2267–2280.
- [4] Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 137–139.
- [5] Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.
- [6] Немчинский В.А., Перетц Л.Н. // ЖТФ. 1974. Т. 74. Вып. 9. С. 1868–1875.



- [7] Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1982. 591 с.
- [8] Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968. 363 с.
- [9] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 535 с.
- [10] Термоэмиссионные преобразователи и низкотемпературная плазма. М.: Наука, 1973.
- [11] Дюжнев Г.А., Митрофанов Н.К. // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 2500–2508.
- [12] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [13] Huczko A., Lange H. et al. // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 1267–1269.
- [14] Жуков М.Ф., Козлов Н.П., Пустогаров А.В. и др. Приэлектродные процессы в дуговых разрядах. Новосибирск: Наука, 1983.