

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ ГЕЛИЯ С ДОБАВКАМИ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2020 г. М. Б. Шавелкина¹, Р. Х. Амиров¹, Д. И. Кавыршин¹, *, В. Ф. Чиннов¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва, Россия

*E-mail: dimakav@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

В работе представлены результаты спектроскопического исследования конверсии ацетилен и метана в плазменной струе гелия, создаваемой плазмотроном постоянного тока. Режим работы плазмотрона соответствовал условиям, обеспечивающим высокий выход углеродных наноструктур. В спектрах излучения, зарегистрированных при поперечном наблюдении участка струи протяженностью 20 мм, следующего за выходным отверстием анодного канала плазмотрона, доминирующей компонентой в видимом диапазоне длин волн являются высокоинтенсивные полосы Свана молекулы C_2 . В спектрах наблюдаются атомарные линии водорода H I серии Бальмера от H_{α} до H_{ϵ} , многочисленные линии углерода C I от ультрафиолетовой 247.9 нм до инфракрасных 962–966 нм и ряд линий гелия He I. Спектральное определение осевых значений температуры плазменной струи обеспечили наблюдаемые линии ионизованного углерода C II 283.7 нм, 392.0 и 426.7 нм. Совместный анализ спектров излучения и рассчитанного в Саха-Больцмановском приближении состава смеси позволил выявить характер пространственной неоднородности исследуемой He : C : H плазменной струи. Он проявился в отличии температуры электронов приосевой области струи, измеренной с использованием линий ионизованного углерода C II ($T_e(0) = 12000\text{--}14000$ К), от колебательной и вращательной температур молекул C_2 ($T_V = T_R \cong 5000$ К), интенсивно излучающих на периферии струи. Измеренная по ширине линий H_{β} и H_{γ} концентрация электронов, изменяющаяся на наблюдаемом участке струи в диапазоне $n_e = (4\text{--}2) \times 10^{16}$ см⁻³, отвечает ионизационному равновесию в плазменной смеси He : C : H с температурой электронов, близкой к T_e , измеренной по ионным линиям углерода.

DOI: 10.31857/S0040364420030163

ВВЕДЕНИЕ

Плазменные струи являются эффективной средой для синтеза углеродных наноструктур [1–5]. В работе [6] продемонстрирован высокопроизводительный синтез графена и углеродных нанотрубок в плазменных струях, создаваемых плазмотроном постоянного тока с расширяющимся анодом [7, 8]. По сравнению с методом синтеза углеродных нанотрубок в свободной дуге, горячей между графитовыми электродами с впрыснутыми в них катализаторами [9, 10], где поле температур, распределение концентрации паров углерода и скорость охлаждения плазмы регулируются выбором плазмообразующей среды (аргон, азот...), током дуги и геометрией разрядного промежутка, применение плазмотрона имеет ряд преимуществ. К ним относятся: широкий диапазон изменения вкладываемой мощности и связанная с этим возможность существенного увеличения производительности установки; возможность работы с исходными веществами в различных агрегатных состояниях (порошки, газы, жидкости); возможность оптимизации процесса за счет

независимого регулирования давления, энергозатрат и соотношений расходов плазмообразующего газа и исходного вещества; возможность формирования потока с использованием различных дополнительных устройств (сопел) и изменением геометрии плазменного канала. Процесс формирования наноструктур в плазме происходит за короткое время непрерывно и позволяет использовать также возобновляемое сырье, что делает этот метод экономически выгодным.

Особенностью плазмотрона с расширяющимся анодом является стабильность плазменных струй как чистых инертных газов, так и при добавлении углеводородов [11]. Для синтеза углеродных нанотрубок и графена с максимальным выходом чистых материалов была применена смесь гелия с метаном и ацетиленом в соотношении 3 : 1 и 5 : 1 [12, 13]. Добавление углеводорода в поток инертного газа происходит до подачи в плазмотрон. При попадании газовой смеси в разрядный промежуток плазмотрона углеводород диссоциирует с образованием ионизованных и нейтральных атомов углерода и водорода, кото-

рые при пониженных температурах участвуют в формировании сажевого осадка. Конечная морфология и свойства продуктов синтеза зависят от ряда параметров, в первую очередь от подводимой к дуге мощности, давления среды, соотношения между гелием и углеводородами и их полного расхода.

Первым этапом последовательных плазмохимических реакций конверсии углеводородов является их атомизация при высоких температурах. Дальнейшее снижение температуры смеси обеспечивает протекание нуклеации и образование наноструктур [14]. Целью работы является установление методами спектрального анализа тех отличительных характеристик плазменной струи на выходе из плазмотрона, которые обеспечивают высокую эффективность преобразования исходных углеводородов в углеродные наноструктуры [15]. Конкретные задачи состоят в детальном анализе спектрального состава плазмы, выборе методов ее спектральной диагностики, определении основных параметров плазменной струи и анализе ее ионизационного состояния.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕНЕРИРУЕМОЙ ПЛАЗМЫ

Сильноточные плазмотроны с вихревой стабилизацией детально исследованы и широко применяются на практике [8, 13]. Плазмохимический реактор для синтеза углеродных наноматериалов на основе плазмотрона постоянного тока подробно описан в работе [15]. Электрический разряд между острым вольфрамовым катодом и боковой поверхностью расширяющегося водоохлаждаемого медного анода (диаметр от 5 до 10 мм) с током 300–400 А, падением напряжения 80–90 В и протяженностью 15–20 мм в смеси с исходным парциальным расходом $\text{He} : \text{C}_2\text{H}_2 \approx 0.75 : 0.25$ г/с обеспечивает получение сильно-ионизированной плазменной смеси с объемным атомным соотношением $\text{He} : \text{C} : \text{H} \approx 1 : 0.1 : 0.1$. Система охлаждения термоэмиссионного катода и расширяющегося водоохлаждаемого анодного канала обеспечивают длительный (до 100 ч) ресурс непрерывной работы плазмотрона без загрязнения плазмы материалом электродов. Высокий уровень удельного энерговыделения в канале дуги $W = IE \approx 350 \times 30$ Вт/см позволяет получать плазму с высокой температурой. Ее осевое значение можно оценить, выполнив приближенно решение уравнения Эленбааса–Геллера согласно [16]

$$W = IE \approx 4\pi\lambda_0(T_0 - T_{\text{ст}}) \quad (1)$$

в предположении, что выделяемая в канале дуги мощность IE выносится на стенку за счет теплопроводности, а для температурной зависимости

коэффициента теплопроводности на оси λ_0 используются данные для плазмы гелия атмосферного давления [17]. Определенное по (1) значение осевой температуры составило $T_0 \approx 14000\text{--}16000$ К (температура охлаждаемой стенки анодного канала плазмотрона принята равной $T_{\text{ст}} = 500$ К).

Принципиальная схема эксперимента представлена на рис. 1. Для регистрации спектров излучения в диапазоне 220–1000 нм использовался трехканальный оптоволоконный спектрометр AvaSpec 2048 со спектральным разрешением 0.2–0.5 нм (позиция 6 на рис. 1). Собирающая линза 10 создавала резкое изображение плазмы в плоскости входного торца световода 12, линия наблюдения которого проходила через центральную область струи. Световод мог перемещаться вдоль оси плазменной струи, истекающей в атмосферу из канала плазмотрона с выходным диаметром 10 мм, что позволяло регистрировать спектры излучения плазмы на различных расстояниях от среза сопла плазмотрона (0–20 мм).

В качестве основного плазмообразующего газа был выбран гелий, плазма которого обладает множеством интересных особенностей [18]. Спектр излучения электродуговой гелиевой плазмы атмосферного давления с температурой 20–30 кК [15] в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном (УВИ) диапазоне составляют интенсивные атомные линии HeI 318.7, 447.1, 587.5, 587.5, 667.8, 706.5 нм, соответствующие оптическим переходам между возбужденными синглетными и триплетными состояниями атома. Важную роль в выносе энергии из плазменного объема в гелии играет излучение линий вакуумного

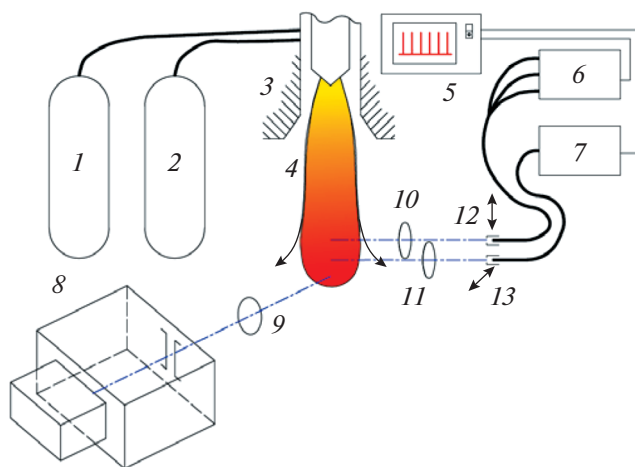


Рис. 1. Схема измерений: 1 – баллон с плазмообразующим газом; 2 – баллон с углеводородом; 3 – плазмотрон; 4 – плазменная струя; 5 – система управления; 6, 7 – спектрометры AvaSpec2048 и AvaSpec 3648; 8 – спектрометр MS-5204i с камерой Andor; 9–11 – конденсоры; 12, 13 – оптоволоконные световоды с возможностью перемещения.

ультрафиолетового диапазона, соответствующих излучательным переходам возбужденных атомов в основное состояние. При атмосферном давлении это излучение оказывается оптически запертым в связи с большой заселенностью основного состояния гелия [18], являющегося поглощающим для названных переходов. Вклады излучения тормозного континуума и линейчатого спектра УВИ-диапазона примерно равны и составляют несколько процентов от подводимой к дуге электрической мощности. В итоге доля излучения в энергетическом балансе гелиевой плазмы оказывается менее 10% [17], что позволяет не учитывать лучистые потери при оценке осевых температур из уравнения баланса мощности (1).

Основными механизмами потерь энергии плазменной струей гелия являются теплопроводность и амбиполярная диффузия. Высокие переносные свойства гелия как легкого газа оказывают влияние на баланс заряженных частиц в плазме [19]: интенсивный диффузионный поток электрон-ионных пар из столба дуги на периферию приводит к возникновению неравновесности ионизационного типа и существенному переселению основного состояния атома [18, 20]. Еще одной характерной особенностью гелия является огромный энергетический зазор между основным и первым возбужденным состояниями (около 20 эВ), усугубляющий неравновесность распределения атомов гелия по возбужденным состояниям. Следствием высоких переносных свойств гелия является наличие в плазменной струе значительных градиентов температуры и электронной плотности в радиальном направлении [20–22]. Вышеперечисленные факторы приводят к тому, что методики определения параметров (прежде всего, электронной температуры) гелиевой плазмы атмосферного давления в приближении локального термодинамического равновесия оказываются неприменимы [18–22], и каждое конкретное исследование таких объектов требует разработки специфических подходов к его диагностике.

СПЕКТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ СМЕСИ ГЕЛИЯ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Спектры излучения плазмы смеси гелия с ацетиленом, зарегистрированные на различных удалениях от среза сопла плазматрона, представлены на рис. 2–4. На рис. 2 и 4 спектры смещены друг относительно друга по абсциссе и ординате для большей наглядности. В эксперименте струя свободно истекала в атмосферу и давление в плазме было близко к атмосферному.

Линейчатый спектр представлен многочисленными линиями атомарного гелия HeI, основного газа-носителя, атомными линиями углерода, наиболее интенсивными из которых являются

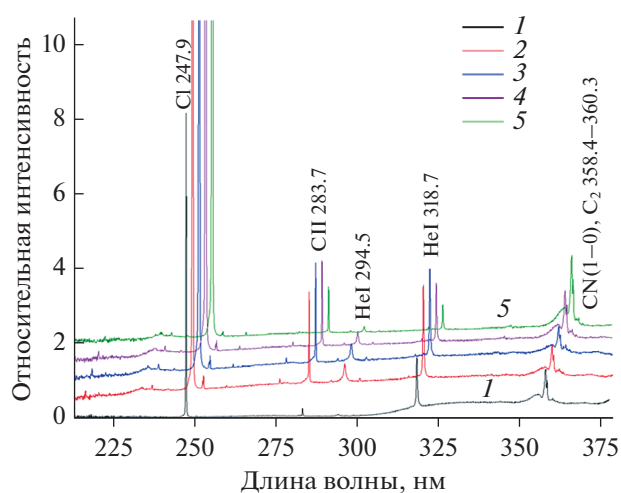


Рис. 2. Спектр излучения плазмы смеси гелия и ацетилена в диапазоне длин волн 210–380 нм на различных удалениях от среза сопла плазматрона: 1 – 20 мм, 2 – 15, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 0; смещение спектров на 2 нм и 0.5 отн. ед.

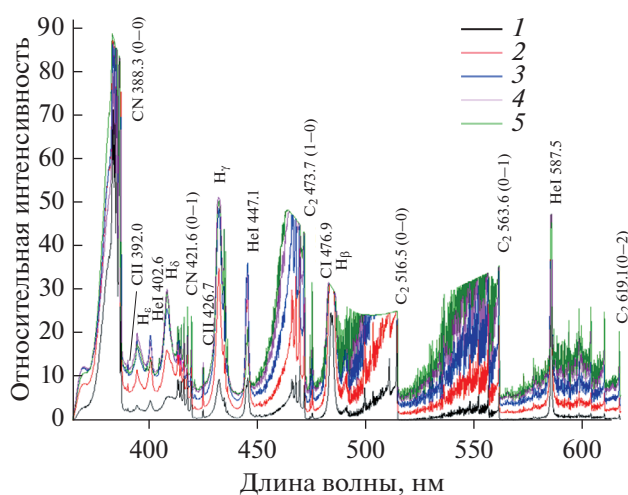


Рис. 3. Спектр излучения плазмы смеси гелия и ацетилена в диапазоне длин волн 370–620 нм на различных удалениях от среза сопла плазматрона: 1–5 – как на рис. 2.

ультрафиолетовая линия CI 247.9 нм и инфракрасные линии CI 906–911 нм, и линиями водорода (серия Бальмера от H_{α} 656.3 нм до H_{ϵ} 397.0 нм), образовавшимися вследствие прошедшей в дуге диссоциации углеводородов. Присутствуют в спектре и слабые по интенсивности, но важные для информации о зоне смешения спектральные линии атомарных азота NI 744.2, 821.6, 868.0 нм и кислорода OI 777.3, 844.6 нм с энергиями возбуждения 10.7–12 эВ.

Особую значимость для установления осевых значений температуры плазменной струи имеют наблюдаемые в спектрах линии ионизованного

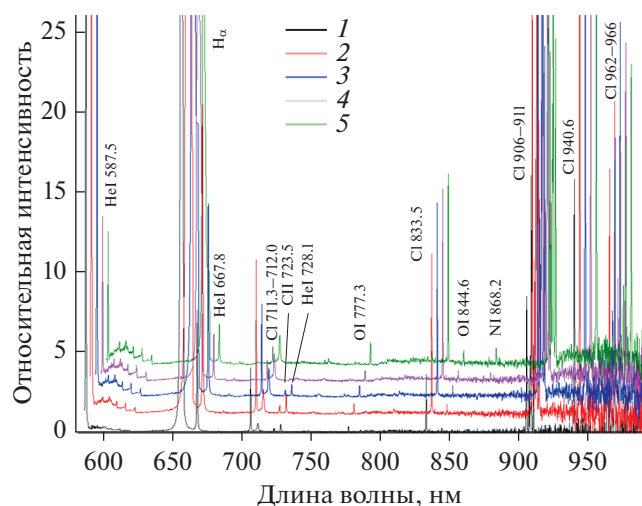
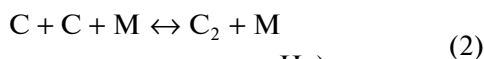


Рис. 4. Спектр излучения плазмы смеси гелия и ацетилена в диапазоне длин волн 580–990 нм на различных удалениях от среза сопла плазматрона: 1–5 – как на рис. 2; смещение спектров на 4 нм и 1 отн. ед.

углерода СII 283.7 нм (рис. 2), 392.0, 426.7 нм (рис. 3) с известными значениями вероятностей переходов¹. Самая легко возбуждаемая из них (СII 283.7 нм) имеет энергию возбуждения 16.3 эВ, а линия СII 426.7 нм – 20.95 эВ. Отметим, что по мере удаления от сопла плазматрона наблюдается снижение интенсивностей как спектральных линий, так и слабого по интенсивности континуума.

Спектр в интервале длин волн 370–620 нм (рис. 3) отличается чрезвычайной насыщенностью и информативностью. Здесь основными излучающими компонентами являются интенсивные полосы Свана молекулы C_2 (переход $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, секвенции $\Delta v = 0, +1, -1$ и -2 , длина волны кантов указана на рисунках) и фиолетовые полосы радикала CN (переход $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, секвенции $\Delta v = 0, +1$ и -1), образующиеся в обратимых реакциях с участием атомарного углерода и, вероятно, молекул атмосферного азота² [6]:



(M – третья частица, например, He),



Для обеспечения возможности количественного анализа интенсивностей слабых линий СII

пришлось увеличить чувствительность регистрирующей системы, и часть зарегистрированных компонент спектра излучения в области длин волн 460–570 нм (рис. 3) была переэкспонирована. Это не затруднило обработку совокупности интенсивностей полос Свана и линий серии Бальмера с целью определения колебательной и вращательной температур и концентрации электронов плазмы.

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ СМЕСИ He : C : H \approx 1 : 0.1 : 0.1

Для анализа ионизационного состояния плазменной смеси и выбора модели описания плазмы, позволяющей установить связь между излучательными характеристиками и параметрами плазмы, выполнен представленный на рис. 5 расчет равновесного состава плазмы атмосферного давления названной смеси в диапазоне температур 6000–26000 К. В такой плазме диссоциация молекул завершена, а концентрация электронов и ионный состав отражают ход последовательной (с ростом температуры) ионизации углерода (энергия ионизации $E_i = 11.26$ эВ), водорода (13.56 эВ) и гелия (24.54 эВ). Отметим два важных результата расчета: 1) в диапазоне температур 6000–11000 К концентрация электронов экспоненциально возрастает и практически целиком определяется ионизацией атомов углерода $[C^+] = n_e \gg [H^+]$, при этом в области $T \geq 12000$ К углерод сильно ионизован $[C^+] \gg [C]$; 2) в диапазоне

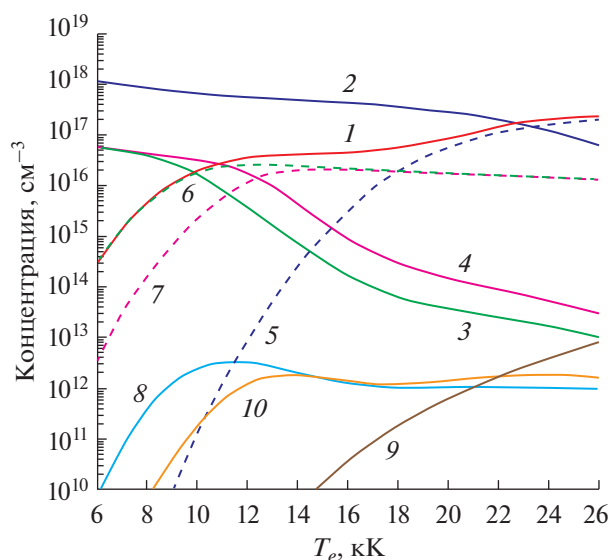


Рис. 5. Состав равновесной плазмы He : C : H \approx 1 : 0.1 : 0.1 атмосферного давления в зависимости от температуры: 1 – n_e , 2 – He I, 3 – Cl, 4 – H I, 5 – He II, 6 – C II, 7 – H II, 8 – Cl 940.6 нм ($E^* = 9$ эВ), 9 – C II 426.7 (21), 10 – H β 486.1 (12.75).

¹ Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. // NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1). <https://physics.nist.gov/asd> [2019, June 12]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. <https://doi.org/10.18434/T4W30F>

² NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2017.07 (<http://kinetics.nist.gov/kinetics>)

температур 12000–17000 К концентрация электронов практически неизменна, падение $[C^+] + [H^+]$ компенсируется начинающейся ионизацией гелия. Для анализа температурных изменений интенсивности наблюдаемых атомных линий углерода CI, водорода HI и ионных линий углерода CII в Саха-Больцмановском приближении рассчитаны равновесные заселенности излучающих состояний CI (линия 940.6 нм), HI (линия H_β) и CII (линия 426.7 нм). Основанием для использования этого приближения послужила значительная (более 10^{16} см^{-3}) концентрация электронов (см. ниже).

Интенсивность ионных линий CII, монотонно возрастающая с ростом температуры, при поперечной регистрации спектра будет характеризовать приосевую область струи и ее температуру. Линия H_β имеет протяженный максимум интенсивности, охватывающий диапазон от 12 до 16 кК, который соответствует оценке (1) ожидаемой осевой температуры, поэтому измеряемую по ее полуширине концентрацию электронов следует относить к приосевой области плазмы. Согласно рис. 5, линии углерода CI высвечивают преимущественно из области с температурой 10–13 кК.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ

Концентрация электронов. Хорошо спектрально разрешаемые контуры линий Бальмера H_α , H_β и H_γ и наличие точных расчетов их штарковского уширения [23, 24] обеспечивают надежное (с погрешностью не более 10%) определение концентрации электронов n_e в приосевой области на всем участке ее наблюдения. Значения n_e для разных координат, полученные по извлеченным из спектров полуширин названных линий с использованием их расчетных контуров [23] (в области ожидаемых температур 10000–20000 К ширина названных линий к температуре малочувствительна [23]), представлены в таблице. Заметим, что методом Инглиса–Теллера, с помощью которого оценивается концентрация $n_e + n_i$ по соотношению между плотностью заряженных частиц

и главным квантовым числом наивысшего наблюдаемого члена серии Бальмера (в данном случае $n_{\max} = 9$) $n_e \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Дополнительным методом определения концентрации электронов было использование зависимости от n_e отношения интенсивностей разрешенной и запрещенной компонент имеющей две вершины линии HeI 447.1 нм [25]. Согласно этой оценке, $n_e \approx 2.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, концентрации электронов, полученные различными методами, хорошо согласуются.

Температура электронов. При $n_e \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $T_e \approx 15 \text{ кК}$ для возбужденных состояний наблюдаемых спектральных линий атомов HeI, CI и иона CII выполняются условия преобладания скорости ударного электронного возбуждения – девозбуждения $k_{k, k\pm 1} n_e$ над скоростью их радиационного распада A_{ki} [26, 27]:

$$\frac{k_{k, k\pm 1} n_e}{A_{ki}} > 1.$$

В этих условиях частичного локального термодинамического равновесия для описания относительного распределения частиц по состояниям возбуждения справедлив закон Больцмана с электронной температурой.

Интенсивности линий ионизованного углерода CII с энергией возбуждения 16–21 эВ являются наилучшей локальной информацией о температуре на оси плазменной струи. Примененный к трем наблюдаемым линиям CII метод “больцмановской экспоненты” привел к результату, отображенному в таблице. Несмотря на то, что интенсивности линий CII невелики и погрешность при их установлении может достигать 20–30%, ошибка этого метода определения осевой температуры оказывается незначительной: $\delta T_e = (T_e / \Delta E^*) \delta I_{II} \approx 10\%$ благодаря большому интервалу энергий возбуждения $\Delta E^* \approx 4.6 \text{ эВ} \gg T_e$.

Представленный на рис. 4 спектр в интервале длин волн 580–990 нм содержит группу линий атомарного углерода CI, анализ относительных интенсивностей которых также дает возможность

Значения T_e и n_e на различном удалении от сопла плазматрона

z, мм	0	5	10	15	20
T_e , К (CII)	14500	13500	13200	12200	11000
T_e , К (CI)	7300	7000	6900	6800	6600
T_e , К (CII/CI)	13000	12800	12000	11100	9700
T_e , К (n_e^{exp})	11900–12200	11600–11800	11300–11400	10700–10400	10300
n_e , 10^{16} см^{-3} (H_β)	3.5	3.3	3.1	2.6	2.2
n_e , 10^{16} см^{-3} (H_γ)	3.7	3.4	3.0	2.3	2.2

определения температуры электронов T_e в исследуемой плазме методом “больцмановской экспоненты”. Полученные из анализа относительных заселенностей возбужденных состояний СІ в области энергий возбуждения 7.68–10.7 эВ значения T_e на различных удалениях от среза сопла плазматрона z представлены в таблице.

В условиях выполнения Саха–больцмановских соотношений и одновременного наблюдения атомных и ионных линий одного элемента возможно измерение электронной температуры методом относительных интенсивностей спектральных линий, принадлежащих частицам различной кратности ионизации (в данном случае ионам и атомам углерода) [26]:

$$\frac{I_2}{I_1} = 2 \frac{A_2 g_2 \lambda_1 (2\pi m k)^{3/2}}{A_1 g_1 \lambda_2} \frac{1}{h^3} \frac{1}{n_e} T_e^{3/2} \times \exp \left[- \left(\frac{E_2 - E_1 + E_I}{k T_e} \right) \right]. \quad (5)$$

Здесь E_I – потенциал ионизации частиц меньшей кратности ионизации (атомам), а E_1 и E_2 – энергии возбуждения линий 1 (атомов) и 2 (ионов), отсчитанные от соответствующего основного состояния. Отсюда при известной концентрации электронов, решая уравнение (5) относительно T_e , можно найти электронную температуру. Для уменьшения погрешности следует использовать большие разности энергий верхних уровней и максимальное количество пар линий. Определенные этим методом температуры электронов также представлены в таблице при использовании пар линий СІ/СІ: 283.7/247.9, 392.0/476.9, 426.7/476.9 (нм). Наблюдаемое различие в температуре электронов по интенсивностям атомных и ионных линий (см. таблицу) удается объяснить, рассмотрев формирование спектров при поперечной их регистрации.

При такой регистрации измеряемая интенсивность I_λ в случае оптически тонкой плазмы представляет собой проинтегрированную по линии наблюдения (чаще всего – диаметру) локальную излучательную способность $\varepsilon_\lambda(r)$:

$$I_\lambda = \int_{-R}^R \varepsilon_\lambda(r) dr \sim \int_{-R}^R n^*(r) dr \sim n_{\text{эф}}^* l_{\text{эф}},$$

которая определяется как видом распределения излучателей $n^*(r)$ по линии наблюдения, так и пространственной протяженностью излучателей данного типа $l_{\text{эф}}$. При использовании метода относительных интенсивностей спектральных линий для определения локальных температур необходимо сравнивать локальные излучательные способности $\varepsilon_\lambda(r)$ [Вт/(см³ нм)] рассматриваемых излучателей, а не интенсивности I_λ [Вт/(см² нм)]. На рис. 5 показано, насколько различны области

преимущественного излучения атомных линий углерода СІ 940.6 нм, водорода Н_β и ионной линии СІІ 426.7 нм. По этой причине измеренные методом относительных интенсивностей СІ/СІ осевые значения T_e оказываются заниженными, поскольку измеренная интенсивность линий СІІ соответствует их максимальным (присевым) значениям и сравнивается с интенсивностью атомных излучателей, сосредоточенных в неосевой области струи. Заметим при этом, что разность энергий в экспоненциальном члене соотношения (5) столь велика (не менее 20 эВ), что допускает большие погрешности в определении интенсивностей линий и концентрации электронов, сохраняя приемлемую точность определения T_e , благодаря соотношению для погрешности

$$\begin{aligned} \delta T_e &= \left[T_e / (E_{II} - E_I + E_i^C) \right] \times \\ &\times (\delta A_{mn} I + \delta A_{ki} II + \delta I_{mn} + \delta I_{ki} + \delta n_e) \approx \\ &\approx [(1.2 - 1.5) / (20 - 25)] \times \\ &\times (10\% + 20\% + 20\% + 100\% + 10\%) \approx \\ &\approx (1/15) \times 160\% = 10\%. \end{aligned}$$

Здесь E_{II} и E_I – энергии возбуждения верхних уровней переходов, соответствующих ионной и атомной линиям; E_i^C – энергия ионизации атома; $\delta A_{mn} I$, $\delta A_{ki} II$, δI_{mn} , δI_{ki} – систематические погрешности вероятностей используемых переходов и измеряемых интенсивностей спектральных линий.

Низкий уровень температуры электронов, полученный по относительной населенности возбужденных атомов углерода, не может быть объяснен наличием плавного максимума на кривой возбуждения $C^*(E^* = 9 \text{ эВ})$ при $T \approx 1.0 \text{ эВ}$ (рис. 5).

Колебательная и вращательная температуры молекулы C_2 . Определенные методом сравнения экспериментального спектра с модельным колебательная и вращательная температуры молекулы C_2 для смеси гелия и ацетилена на удалении 20 мм от сопла плазматрона составили $T_V = T_R \approx 5000 \text{ К}$ (рис. 6).

При использовании в качестве подмешиваемого углеводорода метана интенсивность излучения плазмы оказалась существенно меньшей, особенно это отразилось на интенсивности полос Свана (рис. 7). С применением полученного набора спектров излучения молекулы C_2 в диапазоне длин волн 440–570 нм на различных удалениях от среза сопла плазматрона выполнена оценка изменения колебательной T_V и вращательной T_R температур вдоль плазменной струи. При этом установлено, что на всей наблюдаемой ее протяженности и, соответственно, во всем исследуемом интервале температур осевой области струи (см. таблицу) относительный ход спектральных интенсивностей излучения молекул C_2 остается

неизменным и соответствует температуре $T_V = T_R \cong 5000$ К.

На рис. 8 представлены спектры излучения плазмы смеси гелия и метана в диапазоне длин волн 440–570 нм, совмещенные по интенсивности таким образом, чтобы спектральные полосы C_2 оказались наложены друг на друга с совмещением интенсивностей канта полосы (0–0) (516.5 нм). Видно, что их форма в координатах $z = 5$ и 20 мм полностью повторяется и они практически неразличимы. Это свидетельствует о том, что колебательная T_V и вращательная T_R температуры для обеих координат, несмотря на большое различие в спектральных интенсивностях, одинаковы и равны между собой.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эмиссионные спектры плазмы гелия атмосферного давления с добавками ацетилена или метана, наблюдаемые в струе на выходе из сильноточного плазмотрона атмосферного давления, содержат многочисленные спектральные линии атомарного гелия HeI, углерода CI и водорода H α , линии ионизованного углерода CII, а также молекулярные полосы C_2 и CN, возникающие при ассоциации атомарного углерода и при его взаимодействии с азотом воздушной среды, в которую истекает плазменный поток. Характерной особенностью плазмы смеси He : C_2H_2 с температурой выше 6000 К является отсутствие молекулярных составляющих. При реализуемых расходах гелия и C_2H_2 диссоциированная смесь имеет мольный состав He : C : H = 1 : 0.1 : 0.1, уже при температуре 6000 К концентрация электронов $n_e \approx 10^{15}$ см $^{-3}$ значительна, при $T = 12000$ К углерод, будучи наиболее легкоионизируемым атомом в смеси, сильно ионизован, и в диапазоне 12000–17000 К концентрация электронов $n_e = [C^+] + [H^+] \approx 4 \times 10^{16}$ см $^{-3} \approx \text{const}$.

Концентрация электронов вдоль струи изменялась в диапазоне $(3.7-2.2) \times 10^{16}$ см $^{-3}$, что соответствует, согласно рис. 5, падению равновесной температуры от 12 до 10 кК. Сопоставление независимо измеренных в приосевой области струи температуры (методом относительных интенсивностей ионных линий C II) и концентрации (по ширине линий H β и H γ) электронов с рассчитанным в Саха-Больцмановском приближении составом плазмы He : C_2H_2 указывает на выполнение в этой области условий ионизационного равновесия: измеренная концентрация n_e близка к равновесной концентрации n_e^0 при измеренных значениях T_e .

Вращательная и колебательная температуры, определенные по спектральным полосам Свана

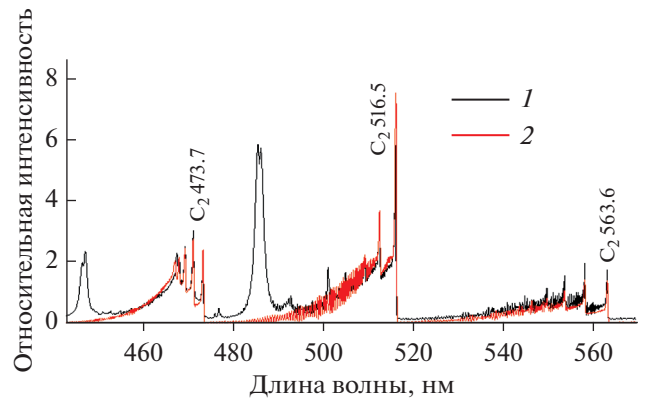


Рис. 6. Экспериментальный спектр излучения смеси гелия и ацетилена на удалении 20 мм от сопла плазмотрона и наложенный на него расчетный спектр молекулы C_2 : 1 – He + ацетилен, $z = 20$ мм; 2 – модель $T_V = T_R = 5000$ К.

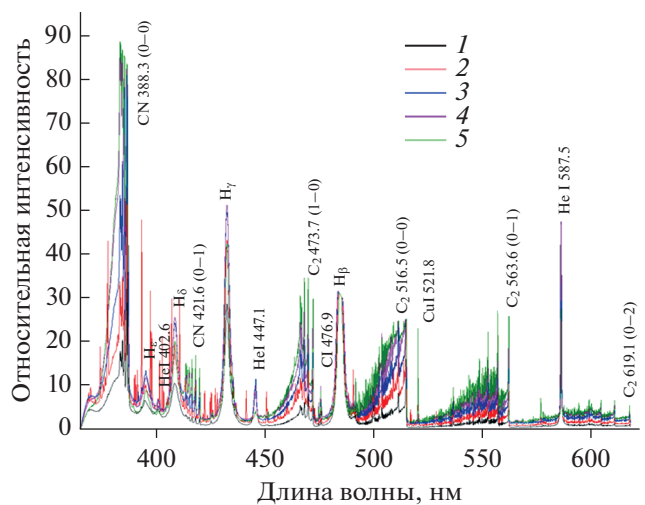


Рис. 7. Спектр излучения плазмы смеси гелия и метана в диапазоне длин волн 370–620 нм на различных удалениях от среза сопла плазмотрона: 1 – 20 мм, 2 – 15, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 0.

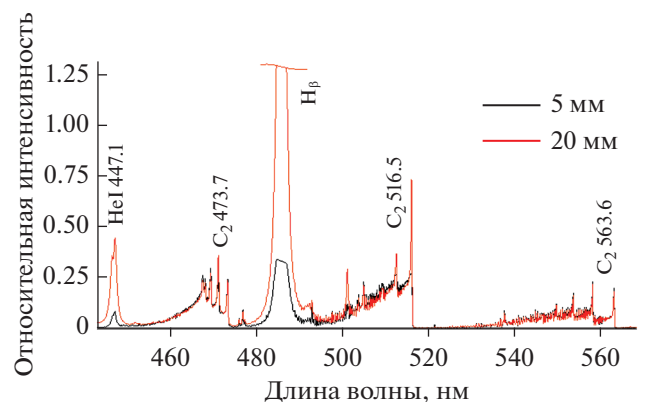


Рис. 8. Спектр излучения плазмы смеси гелия и метана в диапазоне длин волн 440–570 нм.

молекулы C_2 , в смеси гелия как с ацетиленом, так и с метаном, во всех исследованных координатах, несмотря на большое различие в спектральных интенсивностях, оказались равны между собой: $T_V = T_R \cong 5000$ К. Возможной причиной неизменности T_V и T_R может быть рекомбинационный подогрев [27] периферийной области струи, вызванный протекающими в ней экзотермическими процессами (2)–(4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общие выводы, касающиеся анализа исследованного источника плазмы как элемента системы для создания наноматериалов, следующие.

1. Важнейшим отличительным признаком используемого плазмотрона является высокая удельная мощность его дуги $W = IE \cong 10^4$ Вт/см, обеспечивающая как диссоциацию углеводородов и ионизацию атомов углерода и водорода в области энерговклада, так и поддержание оптимального для образования наноструктур темпа охлаждения плазмы в следующей за плазмотроном реакторной зоне.

2. Высокая пространственная неоднородность плазмы, неизбежная при ее течении в водоохлаждаемом канале, приводящая к большому радиальным градиентам температуры и плотности частиц, не служит препятствием к высокоэффективной наработке “ядер конденсации” [28] для образования наноструктур. В исследуемой среде “ядрами конденсации” являются радикалы C_2 , создаваемые в процессе ассоциации (2) в области струи с температурой ниже 6000 К. Об этом свидетельствует доминирующая интенсивность полос Свана в спектре излучения истекающей из плазмотрона плазменной струи.

3. Установленный расчетным путем диапазон осевых температур плазмы 12–17 кК, в котором концентрация электронов остается неизменной, является “экономичным” режимом подогрева и может быть использован для оптимизации параметров плазмы поддержанием на максимальном уровне контролируемой интенсивности полос C_2 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №№ 18-08-00306 и 19-08-00081. Авторы выражают благодарность своему коллеге М.А. Саргсяну за участие в эксперименте и обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. Fabrication of Graphene Flakes Composed of Multi-Layer Graphene Sheets Using a Thermal Plasma Jet System // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. 095601.
2. Fronczak M., Fazekas P., Károly Z., Hamankiewicz B., Bystrzejewski M. Continuous and Catalyst Free Synthesis of Graphene Sheets in Thermal Plasma Jet // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 322. P. 385.

3. Tatarova E., Dias A.I., Henriques J.P., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Abrashev M., Luhrs C., Phillips J., Dias F.M., Ferreira C.M. Microwave Plasmas Applied for the Synthesis of Free Standing Graphene Sheets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. 385501.
4. Kim, Juhan; Suh, Jung Sang. Size-Controllable and Low-Cost Fabrication of Graphene Quantum Dots Using Thermal Plasma Jet // *ACS NANO*. 2014. V. 8. Iss. 5. P. 4190.
5. Mohanta A., Lanfant B., Leparoux M. Induction Plasma Synthesis of Graphene Nano-flakes with In Situ Investigation of Ar–H₂–CH₄ Plasma by Optical Emission Spectroscopy // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2019. V. 39. P. 1161.
6. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh., Isakaev E.Kh. Methane/Nitrogen Plasma-Assisted Synthesis of Graphene and Carbon Nanotubes // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. № 29. 294005.
7. Shavelkina M.B., Amirov R.H., Katarzhis V.A., Kiselev V.I. Application of DC Plasma Torch for Synthesis of Carbon Nanostructured Materials // *J. Phys.: Conf. Series*. 2016. V. 748. № 1. P. 012021.
8. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения // *ТВТ*. 2010. Т. 48. № 1. С. 105.
9. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // *УФН*. 1997. Т. 167. № 9. С. 946.
10. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 41.
11. Amirov R.H., Isakaev E.Kh., Shavelkina M.B., Shatalova T.B. Synthesis of Carbon Nanotubes by High Current Divergent Anode-Channel Plasma Torch // *J. Phys.: Conf. Series*. 2014. V. 550. 012023.
12. Amirov R., Shavelkina M., Alihanov N., Shkolnikov E., Tyuftyaev A., Vorob'eva N. Direct Synthesis of Porous Multilayer Graphene Materials Using Thermal Plasma at Low Pressure // *J. Nanomaterials*. 2015. 724508. <https://doi.org/10.1155/2015/724508>
13. Shavelkina M., Amirov R., Bilera I. Formation of Carbon Nanostructures by the Plasma Jets: Synthesis, Characterization, Application // *Materials Today: Proc.* 2018. V. 5. 25956.
14. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 5. С. 474.
15. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh., Kiselev V.I. Thermal Plasma Torch for Synthesis of Carbon Nanotubes // *J. High Temp. Mater. Proc.* 2006. V. 10. № 2. P. 197.
16. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
17. Низкотемпературная плазма. Т. 1. Теория столба электрической дуги / Под ред. Энгельшта В.С., Урюкова Б.А. Новосибирск: Наука, 1990. 373 с.
18. Коршунов О.В., Чиннов В.Ф., Кавыришин Д.И. Сильноионизованная дуговая плазма He. Неравновесность, неидеальность и кинетика // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 2. С. 164.

19. *Исакаев Э.Х., Чиннов В.Ф., Саргсян М.А., Кавыршин Д.И.* Неравновесность сильноионизованной гелиевой плазмы атмосферного давления // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 163.
20. *Jonkers J., Marco van de Sandle, Sola A., Gamero A., Joost van der Mullen.* On the Differences between Ionizing Helium and Argon Plasmas at Atmospheric Pressure // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 30.
21. *Chinnov V.F., Kavyrshin D.I., Ageev A.G., Korshunov O.V., Sargsyan M.A., Efimov A.V.* Study of Spatial Distributions of Highly Ionized Nonequilibrium Helium Plasma at Atmospheric Pressures // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 774. 012200.
22. *Korshunov O.V., Chinnov V.F., Kavyrshin D.I., Ageev A.G.* Spectral Measurements of Electron Temperature in Nonequilibrium Highly Ionized He Plasma // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 774. 012199.
23. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
24. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Физматлит, 2010. 590 с.
25. *Suemitsu H., Iwaki K., Takemoto Y. et al.* Behaviour of Allowed and Forbidden Components of the He 4472 Å Line in Z-Pinch Plasmas // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 1129.
26. Методы исследования плазмы / Под ред. Лохте-Хольтгревена В. М.: Мир, 1971. 552 с.
27. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
28. *Смирнов Б.М.* Процессы с участием малых частиц в возбужденном или ионизованном газе. М.: Логос, 2012. 192 с.