

氩-碳-硅等离子体热力学性质和输运系数计算*

朱诚 陈仙辉† 王城 宋明 夏维东

(中国科学技术大学工程科学学院, 合肥 230022)

(2022年12月14日收到; 2023年4月3日收到修改稿)

计算了广温度范围 (300—30000 K) 和广压力范围 (0.1—10 atm, 1 atm=101.325 kPa) 下, 不同混合物比例、碳和硅蒸气浓度的局域热力学平衡 (LTE) 和化学平衡 (LCE) 的氩-碳-硅等离子体组分、热力学性质和输运系数. 等离子体气相平衡组分使用质量作用定律计算, 同时凝聚相组分采用相平衡的方法计算. 输运系数的计算包括黏度、电导率和热导率, 使用拓展到高阶近似的 Chapman-Enskog 方法. 采用文献中较新的数据得到了较为准确的碰撞积分, 导出了 Ar-C-Si 等离子体的输运系数. 结果表明, 在相变温度以下, 凝聚态物种的引入导致 Ar-C-Si 等离子体的热力学性质、输运系数与纯 Ar 等离子体接近, 在相变温度点则会产生不连续点. 压力、碳/硅蒸气浓度和比例对等离子体热力学性质和输运系数具有较大影响. 最终计算值与文献数据对比符合良好, 有望为氩-碳-硅等离子体传热流动数值模拟提供基础数据.

关键词: 氩-碳-硅等离子体, 热力学性质, 输运系数, 局域热力学平衡

PACS: 52.25.Kn, 52.25.Fi, 51.20.+d, 51.30.+i

DOI: 10.7498/aps.72.20222390

1 引言

热等离子体具有高焓值和高能量密度等特点, 利用热等离子体合成纳米颗粒被认为是一种很有前途的方法. 其具有较快的反应速率和淬火速度、对前驱体要求不苛刻等优点^[1]. 此外, 通过简单改变热等离子体的工况可以调节产物的形貌和结晶度. 热等离子体法制备碳硅纳米材料如碳化硅、超细硅粉、碳硅纳米复合材料一直广受研究人员的关注. 研究者们尝试使用不同的碳源和硅源、等离子体产生方式、炬的结构和进料方式等合成不同的碳硅纳米材料^[2–10].

热等离子体产生的高温环境可以迅速气化前驱体, 与等离子体产生的原子、离子和自由基等粒子反应, 或者仅仅减小前驱体尺寸获得相应蒸气. 随后蒸气输运到等离子体边缘或尾部快速淬火, 形

成凝聚相的产物^[1]. 等离子体炬内的蒸气分布、温度场和流场等对上述过程的影响显著, 需要通过改变等离子体功率、反应器结构、淬火气体流量和前驱体进给速度等参数对工艺进行优化. 然而由于热等离子体恶劣的高温环境, 炬内的传热传质、流动和化学反应往往难以开展实验诊断. 因此为了优化热等离子体制备碳硅纳米颗粒的工艺, 研究人员常通过构建数学物理模型进行数值模拟^[11–15].

作为数值模拟计算精确的前提条件, 化学平衡组分、热力学性质、输运系数得到了广泛的研究^[16–19], 因此需要对氩-碳-硅体系的等离子体进行计算. Zhang 等^[10]使用数值模拟方法研究了氩气感应等离子体合成硅纳米颗粒的机理, 但是只计算了纯氩气的输运系数; Akashi 等^[20]通过数值模拟研究间歇供应淬火气体对反应室的瞬时温度场, 计算了 Ar-CH₄ 等离子体输运系数, 但没有考虑硅蒸气对输运系数的影响; Wang 等^[16]对 Ar-C 和 He-C 等

* 国家自然科学基金 (批准号: 12035015, 12075242) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenxian@mail.ustc.edu.cn

离子体热力学平衡下的组分、热力学性质和输运系数进行了较为精确的计算,并考虑了固态碳的生成. Colonna 等^[21,22] 计算了碳化硅等离子体以及氩硅等离子体的输运系数和碳化硅-空气等离子体的热力学性质,但遗憾的是他们并没有考虑凝聚态物种,对 C 和 Si 的分子团簇考虑的也较少. 据我们所知,目前尚未有研究人员报道过 Ar-C-Si 等离子体的热力学性质及输运系数.

考虑局域热力学平衡假设 (LTE) 和局域化学平衡 (LCE), 对 Ar-C-Si 等离子体的组分、热力学性质、输运系数进行了计算,对凝聚相物种的影响进行了分析. 平衡组分的气体计算是基于质量作用定律,凝聚相物种计算采用 Wu 等^[18] 提出的方法. 由于完整描述等离子体的扩散系数需要考虑每两个物种之间的扩散,考虑到篇幅限制,本文输运系数计算仅展示黏度、电导率和热导率. 输运系数的计算精度为三阶近似 (黏度计算为二阶),是使用 Devoto^[23,24] 推广的 Chapman-Enskog 方法. 最终的计算结果与文献^[16, 17, 22] 进行对比,符合良好.

2 组分及热力学性质计算

2.1 物种组分及热力学性质计算方法

获取等离子体的组分是求解热力学性质和输运系数的前提. LTE 条件下分子离子如 C_2^+ , 浓度占比很小,对等离子体的热力学性质和输运系数影响微弱,所以对于离子物种仅考虑原子离子. 本文组分计算采用的 22 个气相物种及 3 个凝聚相物种如表 1.

表 1 计算考虑的物种
Table 1. Species considered in calculations.

元素	物种
Ar	Ar, Ar ⁺ , Ar ²⁺ , Ar ³⁺
C	C(g), C ⁺ , C ²⁺ , C ³⁺ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ , C(c)
Si	Si(g), Si ⁺ , Si ²⁺ , Si ³⁺ , Si ₂ , Si ₃ , Si(c)
C, Si	SiC(g), SiC ₂ , Si ₂ C, SiC(c)

纯气相物种的体系可以直接采用质量作用定律的方法求解. 对数密度求解的封闭方程组由化学平衡方程和守恒方程给出,并考虑了德拜-休克尔修正对气压及电离能的影响. 值得注意的是,在组分计算中德拜长度考虑了电子和离子的影响,而后续碰撞积分的计算中仅仅考虑了电子贡献. 这是考

虑到在碰撞过程中电子质量远低于重粒子,能更快适应局部电势^[22]. 在 LTE 假设下,电离反应的化学平衡方程和解离反应的化学平衡方程分别采用 Saha 电离平衡方程 (1) 和 Guldberg-Waage 解离平衡方程 (2); 守恒方程组由元素守恒方程、准中性方程 (3)、道尔顿分压定律 (4) 组成:

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \left(\frac{2\pi k m_a m_b T}{m_{ab} h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_a^{\text{int}} Q_b^{\text{int}}}{Q_{ab}^{\text{int}}} \times \exp \left(-\frac{E_a + E_b - E_{ab}}{kT} \right), \quad (1)$$

$$\frac{n_{a^{z+1}} n_e}{n_{a^z}} = \left(\frac{2\pi k m_e T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_{a^{z+1}}^{\text{int}} Q_e^{\text{int}}}{Q_{a^z}^{\text{int}}} \times \exp \left(-\frac{E_{a^{z+1}} - E_{a^z}}{kT} \right), \quad (2)$$

$$\sum_i^{\text{species}} n_i Z_i = 0, \quad (3)$$

$$p = \sum_i^{\text{species}} n_i kT, \quad (4)$$

式中, m 为质量; T 为体系温度; E 为物种生成能; n_e , n_i 为电子和第 i 个物种的数密度; Q_i^{int} 为第 i 个物种内配分函数, k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, p 为体系的压力; Z 为电荷数; 下标 e, a^z , b , ab 分别表示电子, z 次电离的 a 离子, 物种 b 以及 a 和 b 组成的分子.

然而常规的质量作用定律方法无法计算凝聚相物种摩尔浓度与相变过程,因此采用 Wu 等^[18] 提出的方法将常规的质量作用定律计算方法拓展,使其可以计算凝聚相物种的摩尔浓度和相变过程. 根据热力学第二定律,在达到相平衡时,凝聚相物种的化学势等于相应气相物质的化学势:

$$\mu_{i\text{-gas}} = \mu_{i\text{-condensed}}, \quad (5)$$

其中气相和凝聚相物种的单位摩尔化学势为

$$\mu_{i\text{-gas}} = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p_{\text{ref}}} \right) + RT \ln(x_i), \quad (6)$$

$$\mu_{i\text{-condensed}} = \mu^0, \quad (7)$$

其中 R 为摩尔气体常数, x_i 为物种的摩尔浓度, p_{ref} 为参考压力,此处为 1 atm (1 atm = 101.325 kPa). μ^0 是标准状态下的单位摩尔化学势,可表达为

$$\mu^0 = \Delta_f H_{i,T_{\text{ref}}}^0 - T\Phi_i^0, \quad (8)$$

其中 $\Delta_f H_{i,T_{\text{ref}}}^0$ 为物种在参考温度下单位摩尔生成

焓, $\phi_i^0 = -(G^0(T) - H^0(T_{\text{ref}}))/T$ 为约化吉布斯自由能, $H^0(T_{\text{ref}})$ 为参考温度下的标准单位摩尔焓. 对于凝聚相物种 ϕ_i^0 可从 JANAF 热化学性质表得到. 对于气相物种标准状态下的单位摩尔化学势可以用配分函数表示为

$$\mu_i^0 = \Delta_f H_{i,T_{\text{ref}}}^0 - RT \ln Q_i^{\text{int}} - RT \ln \left(\frac{Q_i^{\text{tr}} kT}{V p_{\text{ref}}} \right). \quad (9)$$

式中 $Q_i^{\text{tr}} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \cdot V$ 为平动配分函数, V 是等离子体体积. 利用 (7) 式和 (6) 式可以计算气态物种对应的摩尔浓度, 具体的计算流程见文献 [18].

采用 Godin 和 Trepanier [25] 提出的求解 LTE 等离子体组分的健壮性算法求解非线性方程组. 式中的生成能和计算分子与原子的配分函数的数据均来自 NIST 数据库和 JANAF 热化学性质表 [26,27].

热力学性质可以通过经典统计力学的方法评估, 只需要得到不同温度下各物种的数密度和配分函数就可以得到密度、焓值和比热. 各热力学性质的表达式分别如下:

$$\rho = \sum_i^{\text{species}} n_i m_i, \quad (10)$$

$$h = \frac{5}{2} \frac{k}{\rho} \sum_i^{\text{species}} n_i T + \frac{1}{\rho} \sum_i^{\text{species}} n_i E_i + \frac{k}{\rho} \sum_i^{\text{species}} n_i T^2 \frac{\partial \ln Q_i^{\text{int}}}{\partial T_i}, \quad (11)$$

$$C_p = \frac{\partial h}{\partial T}. \quad (12)$$

2.2 组分计算结果与讨论

研究了 1 atm 下 50%Ar- 50%C, 50%Ar-50%Si, 50%Ar-50%SiC 在 300—30000 K 下的平衡组分如图 1—3 所示. 300—8000 K 主要发生分子的解离及一次电离反应: Ar-C 体系等离子体中, C_5 分子随温度升高解离为 C_4 和 C_3 , C_4 和 C_3 的摩尔分数分别在 3100 K 和 3500 K 左右达到峰值, 随后解离为 C_2 和 C 原子. 电离在 4100 K 左右比较显著,

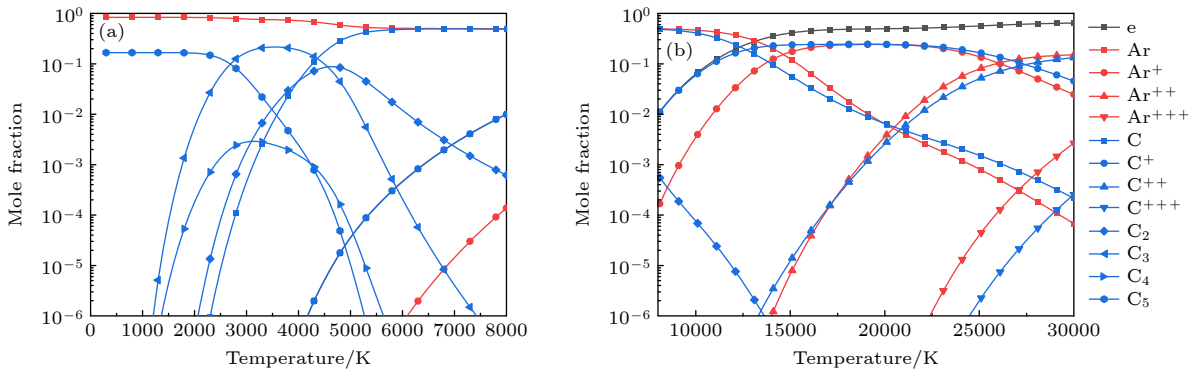


图 1 不考虑凝聚态碳, 1 atm 下 50%Ar 与 50%C 平衡组分随温度变化 (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K

Fig. 1. Temperature dependence of equilibrium composition of 50%C and 50%Ar at 1 atm, neglecting condensed carbon: (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K.

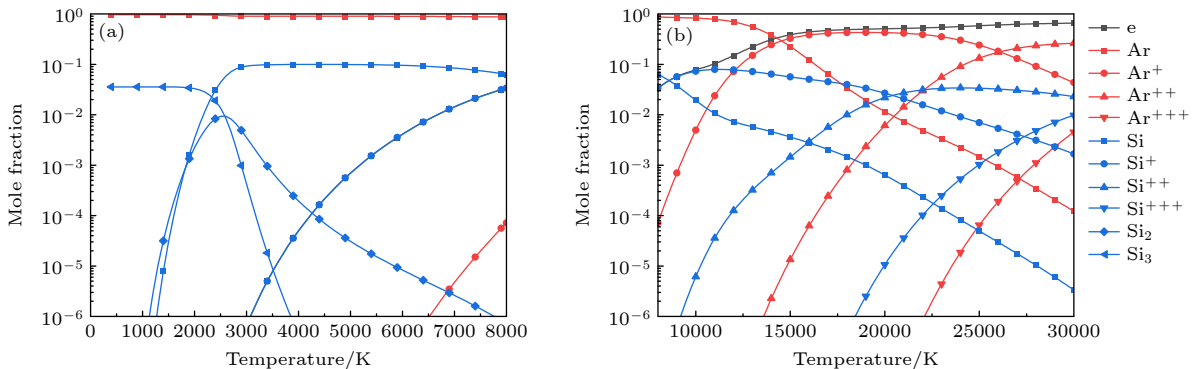


图 2 不考虑凝聚态硅, 1 atm 下 50%Ar 与 50%Si 平衡组分随温度变化 (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K

Fig. 2. Temperature dependence of equilibrium composition of 50%Ar and 50%Si at 1 atm, neglecting condensed silicon: (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K.

此时的电子产生主要由 C 原子一次电离贡献, 因此电子的摩尔分数变化曲线在低温时几乎与 C⁺重合. Ar-Si 体系等离子体室温下主要由 Si₃ 分子和 Ar 原子组成, 其中 Si₃ 随温度升高很快解离为 Si₂ 分子与 Si 原子. 2600 K 左右 Si₂ 和 Si 均达到峰值, 同时电离度达到 10⁻⁶, 此时电离反应由 Si 一次电离主导. Ar-SiC 等离子体在室温下由 Ar, Si₂C, C₅ 组成. 随着温度的升高, C₅ 和 Si₂C 迅速解离生成大量 SiC₂. 2500 K 附近, Si₂C 进一步解离形成 SiC₂、SiC、更小的碳硅团簇和原子, 使得 2500—4000 K 的碳硅元素主要以 SiC₂ 和 Si 原子形式存在. 值得注意的是, C₅ 团簇摩尔分数曲线在 2500 K 存在极小值点. 这是由于 SiC₂ 解离生成 SiC 和 C 原子, 而部分 C 原子复合生成了 C₅ 团簇. 4000—8000 K, 体系中的主要粒子分别为 Ar, Si, C 原子, SiC 气体的摩尔分数于 4100 K 左右达到峰值, 随后发生解离, 摩尔分数不超过 10⁻². 3 种体系中, Ar 原子的一次电离在 6000 K 以上温度, 高于 C 原子一次电离温度并低于 Si 原子的一次电离温度. 8000—30000 K 主要由少数解离反应及电离反应主导, 其

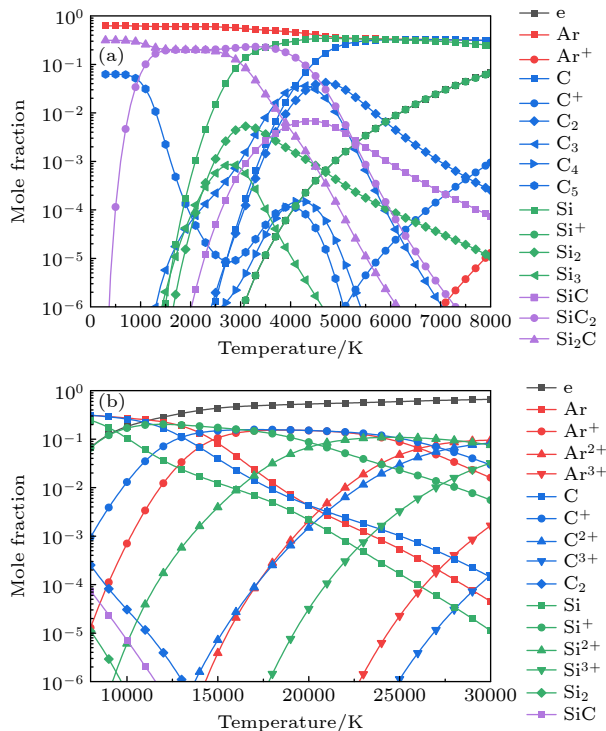


图 3 不考虑凝聚态物种, 1 atm 下 50%Ar 与 50%SiC 平衡组分随温度变化 (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K
Fig. 3. Temperature dependence of equilibrium composition of 50%Ar and 50%SiC at 1 atm, neglecting condensed species: (a) 300—8000 K; (b) 8000—30000 K.

中 Ar 的二次电离和三次电离分别发生于 14100 K 和 22400 K 左右, 对于 C 为 13400 K 和 24500 K, 对于 Si 为 9200 K 和 18500 K.

图 4 为 1 atm 下 3 种体系的混合物在低温下考虑凝聚态物种的平衡组分. 图 4(c) 表示凝聚态物种 (condense species). 凝聚态的 C 和 Si 的相变分别发生在 3800 K 和 3400 K 左右. Ar-SiC 等离子体中凝聚态 SiC 于 2800 K 左右发生相变, C 相对于 Ar-C 等离子体相变温度略微降低 (3700 K 附近). 注意到 Ar-C 和 Ar-Si 等离子体中, Ar 的摩尔占比在相变的温度后有略微升高, 这是因为 C 和

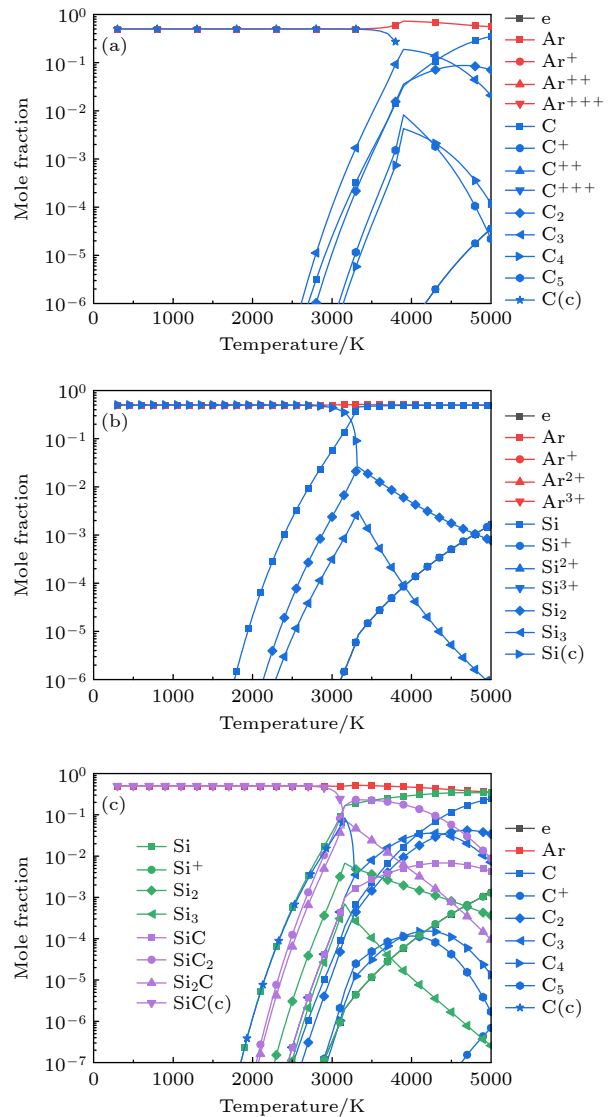


图 4 考虑凝聚态物种, 1 atm 下的平衡组分随温度变化 (a) 50%Ar 与 50%C; (b) 50%Ar 与 50%Si; (c) 50%Ar 和 50%SiC
Fig. 4. Influence of condensed species on the equilibrium composition of mixtures at 1 atm: (a) 50%Ar and 50%C; (b) 50%Ar and 50%Si; (c) 50%Ar and 50%SiC.

Si 的相变生成的原子气体复合生成团簇, 在分子团簇解离后 Ar 的摩尔分数下降. Ar-SiC 等离子体中的 Ar 摩尔分数在 SiC 相变后下降则是因为 SiC 气体解离生成了 Si 和固态碳.

考虑凝聚态物种的组分在低温下与纯气态组分有很大区别, 其对热力学性质和输运性质的影响将在后续小节讨论.

2.3 热力学性质计算结果与讨论

分别对纯气体和考虑凝聚态物种的情况进行计算, 结果如图 5—10 所示. 在凝聚态物种达到相变温度前, 气体中几乎只存在氩气, 此时热力学性质曲线与氩气的曲线完全重合. 于相变温度点附

近, 热力学性质往往存在一个“陡峭”的变化, 在经过一个不连续点后曲线与均相系统的计算结果达到完全一致. 比热的峰值往往与化学反应有关, 相关化学反应已经在图中标识. 值得注意的是, 多相系统的比热随温度变化曲线在相变温度点的尖锐峰值后的突然下降, 这是相变处的焓值变化的不连续导致的.

研究 SiC 蒸气浓度对 Ar-SiC 等离子体热力学性质影响如图 5 和图 6 所示, 气体的比焓在整个温度范围内随着 SiC 浓度的增大而增大. 定压比热变化曲线涉及 C 和硅 Si 元素反应的峰值随着 SiC 浓度的增大而提高, 在 Ar 原子一次电离反应的峰值处相反.

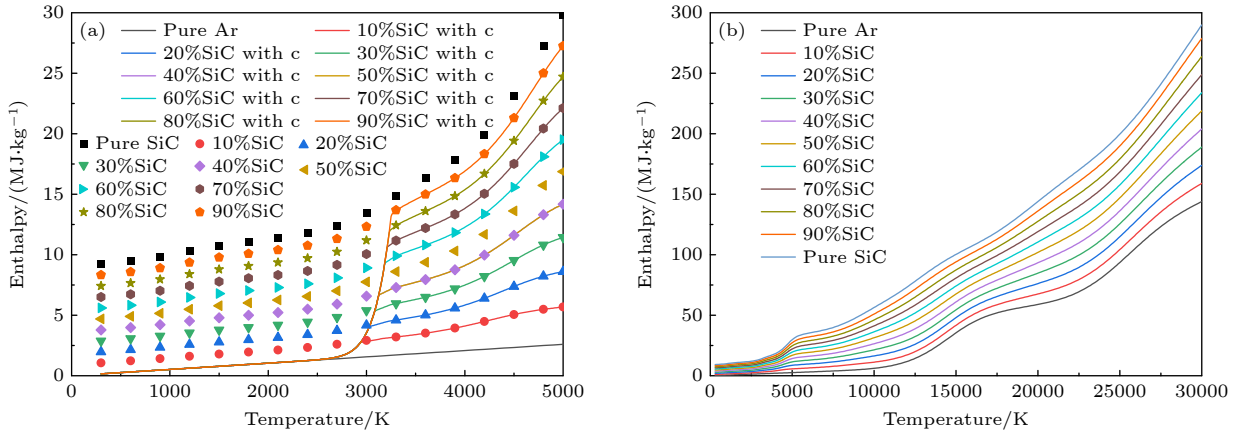


图 5 1 atm 下, 带有不同 SiC 浓度的 Ar-SiC 等离子体的焓值 (a) 300—5000 K 的焓值, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的焓值 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 5. Enthalpy of Ar-SiC plasma with different SiC concentrations at 1 atm: (a) Enthalpy at 300–30000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

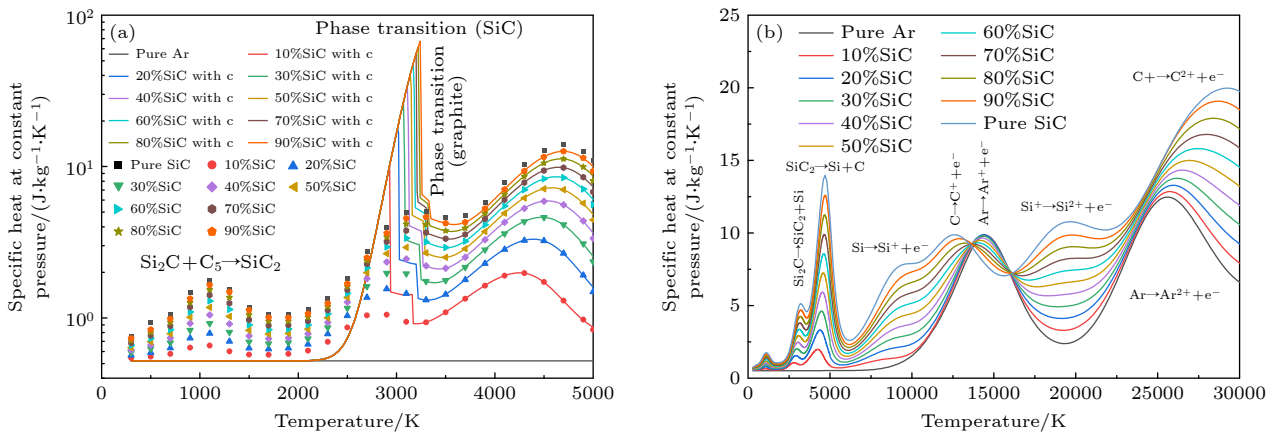


图 6 1 atm 下, 带有不同 SiC 浓度的 Ar-SiC 等离子体的定压比热 (a) 300—5000 K 的定压比热, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的结果 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 6. Specific heat at constant pressure of Ar-SiC plasma with different SiC concentrations at 1 atm: (a) Results at 300–5000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

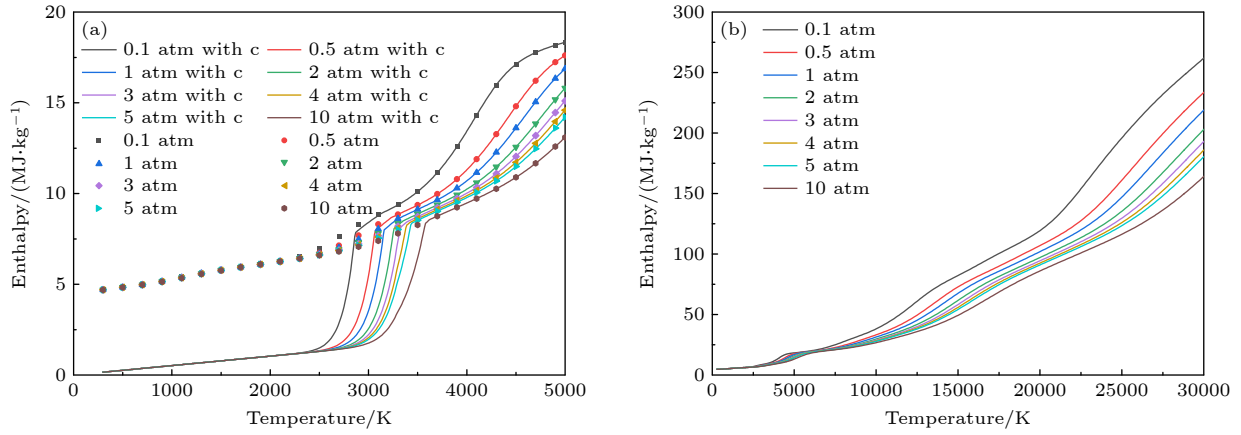


图 7 不同气压下 50%Ar-50%SiC 等离子体的焓值变化曲线 (a) 300—5000 K 的焓值, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的焓值 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 7. Enthalpy of 50%Ar-50%SiC plasma at different pressures: (a) Results at 300–5000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

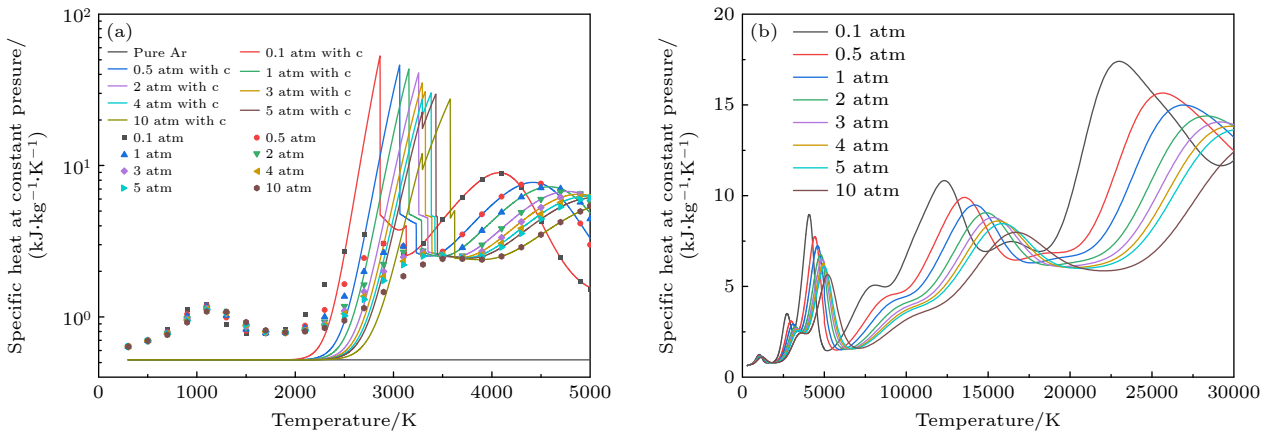


图 8 在不同气压下 50%Ar-50%SiC 等离子体的定压比热 C_p (a) 300—5000 K 的定压比热, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的结果 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 8. Specific heat of 50%Ar-50%SiC plasma at different constant pressure: (a) Results at 300–5000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

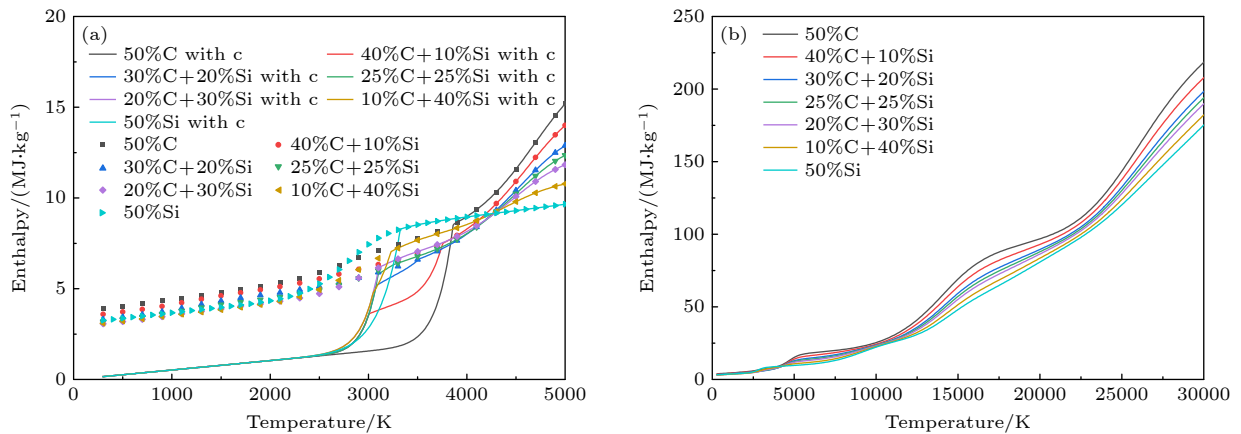


图 9 1 atm 下, 50%Ar 和 50% 不同碳硅比混合物的等离子体的焓值 (a) 300—5000 K 的焓值, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的结果 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 9. Enthalpy of 50%Ar and 50% mixture with different C/Si ratios at 1 atm: (a) Results at 300–5000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

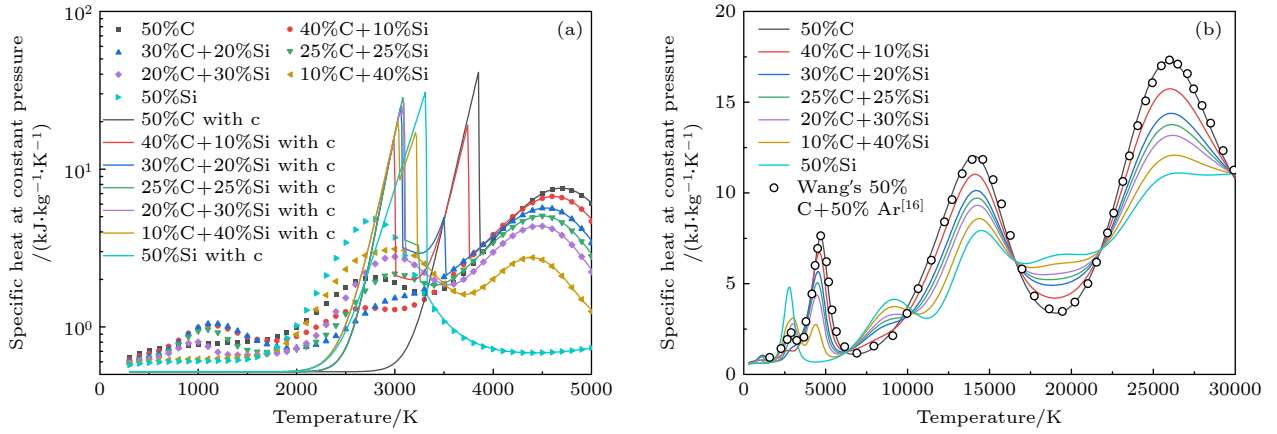


图 10 1 atm 下, 50%Ar 和 50% 不同碳硅比混合物的等离子体的定压比热 (a) 300—5000 K 的焓值, 考虑凝聚态物种 (折线图), 忽略凝聚态物种 (散点图); (b) 300—30000 K 下的结果 (不考虑凝聚态物种)

Fig. 10. Specific heat at constant pressure of 50%Ar and 50% mixture with different C/Si ratios at 1 atm: (a) Results at 300–5000 K, (solid lines) considering condensed species, (dotted lines) neglecting condensed species; (b) results at 300–30000 K (neglecting condensed species).

不同气压下热力学性质变化曲线如图 7 和图 8 所示, 定压比热曲线中随着压力的增大, 化学反应造成的峰值向温度更高的地方移动, 且峰值的高度减小. 这是由勒夏特列原理导致的^[16]. 注意到在压力大于 3 atm 时, 出现了 3 个较为明显的尖锐峰值, 每个峰值代表不同的凝聚相物种的相变. 比焓在整个计算温度下随着压力的减小而增大.

50%Ar 与 50% 不同碳硅比蒸汽混合物的等离子体热力学性质如图 9 和图 10 所示. 不同的碳硅比导致低温下化学平衡时出现的凝聚态物种不同, 使得尖峰出现的温度变化. 其中 Ar-C 等离子体的定压比热计算结果与 Wang 等^[16]的结果进行了对比, 两者非常接近.

3 碰撞积分的计算

运输系数的计算 (包含黏度、热导率和电导率) 是通过 Chapman-Enskog 方法对玻尔兹曼方程的求解得到. 假设各个粒子的速度分布函数是关于 Maxwell 分布的一阶近似, 将分布函数展开成 Sonine 多项式的有限级数, 对 Boltzmann 方程进行线性化最终将运输系数表达为一系列的碰撞积分的线性组合. 因此计算碰撞积分是求解等离子体运输系数的前提, 约化碰撞积分的表达式为

$$\Omega_{i,j}^{(l,s)}(T_{ij}^*) = \frac{2(l+1)}{(s+1)![2l+1-(-1)^l]} \times \int_0^{+\infty} e^{-x} x^{s+1} Q_{i,j}^{(l)} dx, \quad (13)$$

其中 $x = E/(kT)$ 是约化动能, μ_{ij} 是粒子 i 与粒子 j 的约化质量, 上标 (l, s) 是与运输系数的近似阶数直接相关的两个整数. 运输截面 $Q_{i,j}^{(l)}$ 定义为

$$Q_{i,j}^{(l)} = 2\pi \int_0^{+\infty} (1 - \cos^l \chi) b db, \quad (14)$$

式中 b 为碰撞参数; χ 为碰撞偏转角, 表达式为

$$\chi(b, E) = 2b \int_{r_m}^{\infty} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{E} \right]^{-1/2} \frac{dr}{r}, \quad (15)$$

其中 $\varphi(r)$ 为粒子之间的碰撞势, r 为粒子之间的距离, r_m 为粒子间最接近距离. 对于粒子之间的碰撞, 可分为电子与中性粒子的碰撞、中性粒子间的碰撞、离子与中性粒子之间的碰撞、带电粒子之间的碰撞.

3.1 电子与中性粒子之间的碰撞

对于电子与中性粒子之间的碰撞, 可以通过实验数据对碰撞截面直接积分得到. 通过采用文献 [22, 28, 29] 方法计算电子对原子和 C、Si 的小分子团簇的碰撞. 对于电子与含硅化合物的碰撞, 与电子和 Si 原子的碰撞截面接近^[22], 因此 e-SiC, e-Si₂C, e-SiC₂ 的相互作用采用 e-Si 代替.

3.2 中性粒子之间及中性粒子与离子之间相互作用

对于中性粒子之间的碰撞、离子与中性粒子之间的弹性碰撞的部分相互作用势数据如表 2 所列. 其余数据采用 Capitelli 等^[30] 开发现象学模型势,

其中 Ar^{2+} 及 Ar^{3+} 与其他中性粒子的碰撞, 由于各个文献中极化率的偏差很大, 本文使用极化势计算. 现象学模型与完整的量子力学相互作用势相比较时, 具有很好的一致性. 现象学势形式如下:

$$\varphi(r) = \varepsilon_0 \left[\frac{m}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x} \right)^{n(x)} - \frac{n(x)}{n(x) - m} \left(\frac{1}{x} \right)^m \right], \quad (16)$$

其中, $x = r/r_e$, $n(x) = \beta + 4\chi^2$, r_e 是平衡距离. 对于中性粒子之间的碰撞和带电重粒子和中性粒子之间的碰撞, m 分别取 4 和 6. 参数 β 可以用以下公式表达:

$$\beta = 6 + 5/(s_1 + s_2), \quad (17)$$

式中, s_1, s_2 分别是两个粒子的极化率立方根, 对于开壳原子和离子需要乘以多重自旋度. 现象学势所需的物种极化率采用文献中给出的实验数据或者计算数据. 我们基于 Colonna 和 Laricchiuta^[31] 提出的自适应步长分析函数算法及分形积分算法, 开发了碰撞积分计算程序.

表 2 部分二体相互作用势选取
Table 2. Partial selection of interaction.

弹性碰撞	来源	非弹性碰撞	来源
C-C	[32]	Ar-Ar ⁺	[33]
Si-C	[22]	Ar-Ar ⁺⁺	[34]
Si-C ⁺	[22]	C-C ⁺	[16]
Si-Si	[22]	C-C ⁺⁺	[34]
Si-Si ⁺	[22]	Si-Si ⁺	[22]
C ⁺ -C	[35]	Si-Si ⁺⁺	[22]

对于原子或分子 X 以及其离子 X^{n+} , 当 l 为奇数时, 需要考虑共振电荷交换截面造成的影响. 采用文献中给出的 Ar-Ar⁺, Ar-Ar²⁺, Si-Si⁺, Si-Si²⁺, C-C⁺, C-C²⁺ 的共振电荷交换截面, 数据来源如表 2 所列.

3.3 带电粒子之间的相互作用

带电粒子之间的碰撞采用屏蔽库仑势计算:

$$\varphi(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \lambda_D} \left(\frac{\lambda_D}{r} \right) \exp(-r/\lambda_D), \quad (18)$$

其中 λ_D 是德拜长度, Z_i 和 Z_j 分别为粒子 i 和 j 的电荷数, ε_0 是真空介电常数.

4 输运系数计算

4.1 输运系数的计算方法

输运系数的计算包含了电导率、黏度和热导

率. 除了黏度为二阶近似, 其余均为三阶近似. 黏度仅考虑重粒子的贡献, 因为电子质量远小于重粒子, 其对黏度的贡献完全可以忽略. 热导率可分为平动热导率、反应热导率和内部热导率. 其中, 由于内部热导率占总热导的比例很小, 本文忽略其计算. 因此总热导率可以写为

$$\lambda = \lambda_{tr} + \lambda_r. \quad (19)$$

由于在温度较低时, 电离度几乎为 0. 这意味着凝聚相物种存在的温度范围内电导率可以忽略不计, 因此本文只讨论纯气相体系的电导率.

4.2 电导率

压力对电导率的影响如图 11(a) 所示. 计算结果发现温度低于 8000 K 时, 电导率随压力提高而降低, 这是因为电离反应温度随压力变大而升高. 温度高于 8000 K 时, 电导率随压力提高而增大, 原因是压力的提高导致了电子密度的增大. 如图 11(b) 所示, 蒸气浓度对电导率的影响十分显著, 温度低于 7000 K 时, 少量蒸气的存在即可使电导率更加接近与纯蒸气的电导率而非占比更大的氩气电导率. 7000—16000 K 温度范围内, 蒸气浓度越高电导率越高, 而 16000 K 以上的温度, 蒸气浓度的提高反而降低了电导率. 这是因为 C 和 Si 的二次电离及三次电离温度更低使得体系同温度下多电荷离子占比更大, 而多电荷离子与电子的碰撞截面更大. 如图 11(c) 所示, 由于硅的电离温度比碳更低, 因此 15000 K 以下电导率随硅含量提高而提高. 将纯氩电导率和 Ar-C 体系等离子体的电导率与文献 [16] 对比, 符合良好.

4.3 黏度

黏度的计算结果如图 12 所示. 黏度随温度变化的曲线往往存在几个峰值. 考虑凝聚相物种的计算中, 第 1 个峰值是由相变过程引起的, 且相变温度以前的曲线与氩气的黏度曲线基本重合. 当达到相变温度时, 凝聚相物种相变导致黏度于一个小温度范围内下降, 达到与纯气相物种计算的黏度曲线一致. 第 2 个峰值往往是由于电离引起的. 由于带电粒子之间的碰撞积分较大, 其浓度增大会使得黏度下降.

如图 12(a) 所示, 黏度随压力的增大而增大. 一方面是由于压力越大电离度越低, 另一方面是

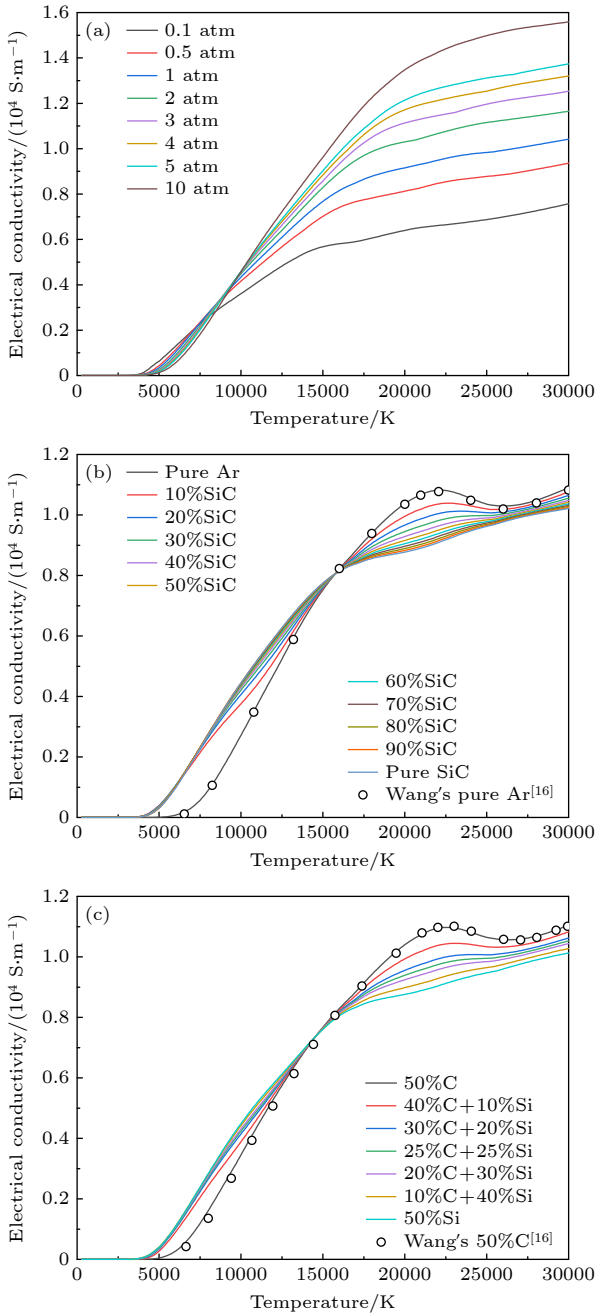


图 11 电导率随温度变化曲线 (a) 不同压力下 50%Ar+50%SiC 的曲线; (b) 1 atm 下不同 SiC 浓度的曲线; (c) 50%Ar 和 50% 不同碳硅比混合物的曲线

Fig. 11. Temperature dependence of electrical conductivity: (a) Curves of 50%Ar and 50%SiC under different pressures; (b) curves of different SiC concentrations at 1 atm; (c) curves of 50%Ar and 50% mixtures with different C/Si ratios.

因为气压增大抑制了碳硅化合物及团簇的解离, 使得相关碰撞积分更大的 Ar 占比更大导致, 这同样是蒸气浓度越高黏度越低的原因, 如图 12(b) 所示. 50% 的 Ar 元素下, 碳硅比例对黏度的影响如图 12(c) 所示. 发现 Si 元素占比越高, 其黏度越低, 这是 Si 元素之间较大的碰撞积分导致. 值得一提的

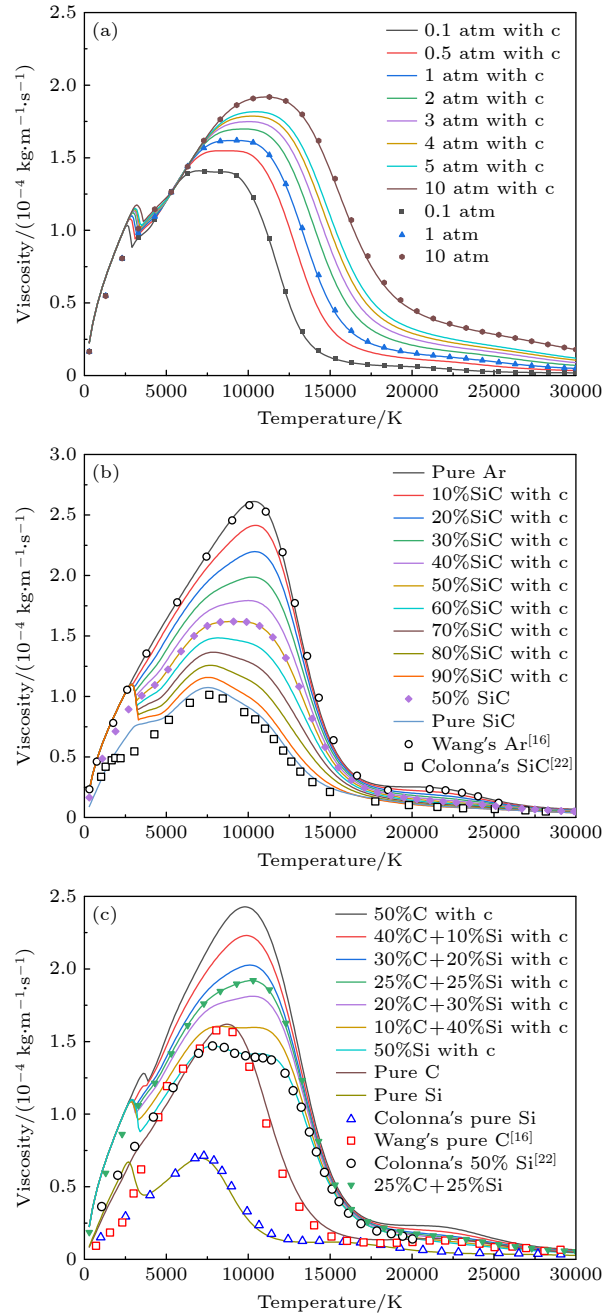


图 12 黏度随温度变化曲线 (a) 不同压力下 50%Ar+50%SiC 的曲线; (b) 1 atm 下不同 SiC 浓度的曲线; (c) 50%Ar 和 50% 不同碳硅比混合物的曲线

Fig. 12. Temperature dependence of viscosity: (a) curves of 50%Ar and 50%SiC under different pressures; (b) curves of different SiC concentrations at 1 atm; (c) curves of 50%Ar and 50% mixtures with different C/Si ratios.

是, 纯 Si 元素气体黏度同样具有两个峰值, 然而第 1 个峰值并非相变引起, 而是硅团簇的解离导致了碰撞积分更大的 Si 原子占据了主导使得黏度下降.

碳、硅、氩等离子体的黏度与文献 [16] 进行对比, 发现碳的黏度在 300—5000 K 处与文献区别较大, 这是因为碳团簇之间的碰撞采用的是现象

学势. Si 和 SiC 等离子体的黏度在 5000 K 以下与 Colonna 等 [22] 计算的结果有较大的区别, 这是因为我们考虑了硅团簇和 SiC₂ 和 Si₂C 对输运系数的影响.

4.4 热导率

热导率由重粒子平动热导率 (λ_{trh})、电子平动热导率 (λ_{tre}) 和反应热导率 (λ_r) 组成, 图 13(d) 所示为 1 atm 下 50%Ar + 50% SiC 的热导率各部分随温度变化曲线图. 平动热导率在 7500 K 以下由重粒子主导. 7500 K 以上, 随着电离反应的发生, 热导率由电子平动热导率主导, 而重粒子热导率呈现缓慢下降的趋势. 热导率曲线的峰值由反应热导率造成. 总热导率的每个峰值由相关化学反应导致, 图 14 所示为纯物质的反应热导率, 相关化学反应标识在图中.

压力对热导率的影响如图 13(a) 所示. 压力的增大使得反应热导的峰值向更高的温度偏移, 峰值的高度也随之降低. 如图 13(b) 所示, 蒸气浓度的增大使得 SiC 相关反应的峰值变高而 Ar 相关反应的峰值变低. 如图 13(c) 所示, 3500 K 以上的温度范围下热导率随碳比例的提高而提高, 而 3500 K 以下 Si 元素比例的增大导致热导率的增大, 是由于 Si₃ 解离的反应热导率峰值大于 C₅ 解离的峰值. 纯气相计算结果与凝聚相计算结果的最显著的差异, 主要体现在相变温度前的若干解离反应导致的峰值, 图 13 中由散点图表示.

图 13(c) 中热导率的部分结果与 Wang 等 [16] 的结果进行了对比, 其中 50%Ar 和 50%C 在 4730 K 附近的峰值略微的差异是由于相互作用势选取不同而导致.

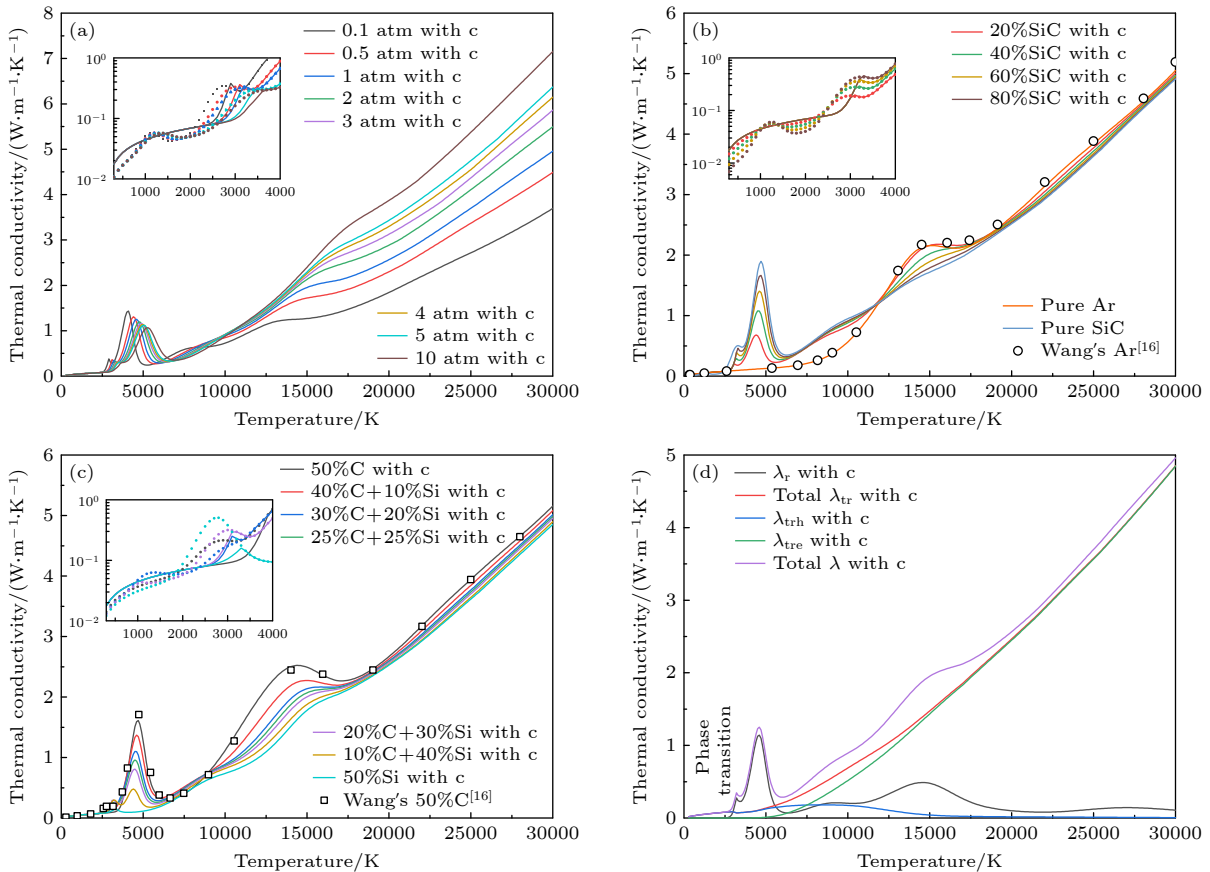


图 13 热导率随温度变化曲线 (a) 不同压力下 50%Ar+50%SiC 的曲线; (b) 1 atm 下不同 SiC 浓度的曲线; (c) 50%Ar 和 50% 不同碳硅比混合物的曲线; (d) 总热导率 (total λ)、电子平动热导率 (λ_{tre})、重粒子平动热导率 (λ_{trh})、总平动热导率 (total λ_{tr})、反应热导率 (λ_r) 随温度变化曲线

Fig. 13. Temperature dependence of thermal conductivity: (a) Curves of 50%Ar and 50%SiC under different pressures; (b) curves of different SiC concentrations at 1 atm; (c) curves of 50%Ar and 50% mixtures with different C/Si ratios; (d) curves of Temperature dependence of total thermal conductivity (total λ), electron translational thermal conductivity (λ_{tre}), heavy species translational thermal conductivity (λ_{trh}), total translational thermal conductivity (total λ_{tr}) and reactive thermal conductivity (λ_r).

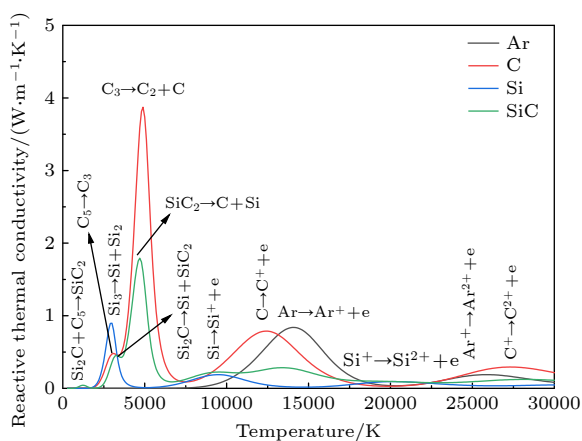


图 14 纯物质热导率随温度变化曲线

Fig. 14. Temperature dependence of reactive thermal conductivity of pure substance.

5 结论

本文使用了质量作用定律和相平衡的方法计算了 Ar-C-Si 体系等离子体的组分, 使用经典统计力学的方法得到了热力学性质, 并且考虑了德拜-休克尔修正对压力及电离能影响. 采用较新的相互作用势以及现象学势模型得到了较为准确的碰撞积分数据, 并导出了 Ar-C-Si 等离子体的输运系数, 为将来的数值模拟提供了数据. 同时将部分计算结果与其他文献进行了对比, 热力学性质符合良好, 输运系数的略微不同可以解释为是由相互作用势的选取不同导致的.

参考文献

- [1] Kim T H, Oh J H, Kim M, Hong S H, Choi S 2020 *Appl. Sci. Converg. Technol.* **29** 117
- [2] Wang C, Zhou J, Song M, Chen X, Zheng Y, Yang C, Xia W, Xia W 2022 *Ceram. Int.* **48** 632
- [3] Zhou J W, Wang C, Song M, Chen X H, Xia W D 2021 *Mater. Lett.* **299** 130072
- [4] Choi S, Lee H, Park D W 2016 *J. Nanomater.* **2016** 5849041
- [5] Okuyama H, Saito S, Uda M, Nakata T, Sakka Y 2012 *J. Alloys Compd.* **520** 127
- [6] Qadri S B, Imam M A, Feng C R, Rath B B, Yousuf M, Singh S K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 548
- [7] Rai P, Kim Y S, Kang S K, Yu Y T 2012 *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 211
- [8] Wan X H, Fan Y K, Ma W H, Li S Y, Huang X, Yu J 2018

- [9] Zhang X Y, Hayashida R, Tanaka M, Watanabe T 2020 *Powder Technol.* **371** 26
- [10] Zhang X Y, Liu Z S, Tanaka M, Watanabe T 2021 *Chem. Eng. Sci.* **230** 116217
- [11] Mendoza Gonzalez N Y, El Morsli M, Proulx P 2008 *J. Therm. Spray Technol.* **17** 533
- [12] Kim K S, Moradian A, Mostaghimi J, Soucy G 2009 *Plasma Chem. Plasma Process.* **30** 91
- [13] Atsuchi N, Shigeta M, Watanabe T 2006 *Int. J. Heat Mass Transf.* **49** 1073
- [14] Pan Z H, Chen X H, Yuan X, Wang C, Xia W D 2021 *Plasma Chem. Plasma Process.* **41** 1183
- [15] Colombo V, Ghedini E, Gherardi M, Sanibondi P 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 035010
- [16] Wang W Z, Rong M Z, Murphy A B, Wu Y, Spencer J W, Yan J D, Fang M T C 2011 *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 355207
- [17] Wang W Z, Yan J D, Rong M Z, Murphy A B, Spencer J W 2012 *Plasma Chem. Plasma Process.* **32** 495
- [18] Wu Y, Chen Z X, Rong M Z, Cressault Y, Yang F, Niu C P, Sun H 2016 *J. Phys. D Appl. Phys.* **49** 405203
- [19] Wang H X, Sun S R, Chen S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 195203 (in Chinese) [王海兴, 孙素蓉, 陈士强 2012 物理学报 **61** 195203]
- [20] Akashi K, Tanaka Y, Nakano Y, Furukawa R, Ishijima T, Sueyasu S, Watanabe S, Nakamura K 2021 *Plasma Chem. Plasma Process.* **41** 1121
- [21] Colonna G 2019 *Rend. Lincei Sci. Fis. Nat.* **30** 537
- [22] Colonna G, D'Angola A, Pietanza L D, Capitelli M, Pirani F, Stevanato E, Laricchiuta A 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 015007
- [23] Devoto R S 1966 *Phys. Fluids* **9** 1230
- [24] Devoto R S 1967 *Phys. Fluids* **10** 2105
- [25] Godin D, Trepanier J Y 2004 *Plasma Chem. Plasma Process.* **24** 447
- [26] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> [2022-12-1]
- [27] Chase M W, Davies C A, Downey J R, Frurip D J, McDonald R A, Syverud A N <https://janaf.nist.gov/> [2022-12-1]
- [28] André P, Bussière W, Rochette D 2007 *Plasma Chem. Plasma Process.* **27** 381
- [29] André P, Brunet L, Bussière W, Caillard J, Lombard J M, Picard J P 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **25** 169
- [30] Capitelli M, Cappelletti D, Colonna G, Gorse C, Laricchiuta A, Liuti G, Longo S, Pirani F 2007 *Chem. Phys.* **338** 62
- [31] Colonna G, Laricchiuta A 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 809
- [32] Stallcop J R, Partridge H, Pradhan A, Levin E 2000 *J. Thermophys Heat Transfer* **14** 480
- [33] Aubreton J, Bonnefoi C, Mexmain J M 1986 *Phys. Appl. Rev.* **21** 365
- [34] Laricchiuta A, Bruno D, Capitelli M, Catalfamo C, Celiberto R, Colonna G, Diomede P, Giordano D, Gorse C, Longo S, Pagano D, Pirani F 2009 *Eur. Phys. J. D* **54** 607
- [35] Sourd B, Aubreton J, Elchinger M F, Labrot M, Michon U 2006 *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** 1105

Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients of Ar-C-Si plasma*

Zhu Cheng Chen Xian-Hui[†] Wang Cheng Song Ming Xia Wei-Dong

(School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China)

(Received 14 December 2022; revised manuscript received 3 April 2023)

Abstract

The compositions, thermodynamic properties and transport coefficients of the argon-carbon-silicon plasma at local thermodynamic equilibrium and local chemical equilibrium in temperatures range of 300–30000 K and pressure range of 0.1 to 10 atm and are different mixture ratios are investigated in this work. The condensed phases and Debye-Hückel corrections are both taken into account. The equilibrium component in gas phase is calculated by mass action law (Saha's law and Gulberg-Waage's law), Dalton's partial pressure law, conservation of the elements and charge quasi-neutral equation, and at the same time the condensed species is calculated under the assumption of local phase equilibrium. Thermodynamic properties including density, enthalpy and specific heat are evaluated through a classical statistical mechanics approach. The transport coefficient calculations including viscosity, electrical conductivity, and thermal conductivity are carried out by using a third-order approximation (second-order for viscosity) of the Chapman-Enskog method. Collision integrals are obtained by using the relatively new data. The results show that the concentration and ratio of blend of C vapor and Si vapor can greatly affect the properties of the Ar plasma owing to the introduced C and Si vapor's own properties and their new reactions. While the pressure influences those properties through the shift of chemical equilibrium and the change of total number density. In addition, the introduction of condensed species leads the thermodynamic properties and transport coefficients of the lower temperature plasma to become almost the same as those of pure argon, and causes discontinuous points at phase-transition temperature. The final calculation results are in good agreement with those in the literature, and the slight difference in transport coefficient between them can be explained by the different selection of interaction potentials. The results are expected to provide reliable basic data for the numerical simulation of argon-carbon-silicon plasma.

Keywords: argon-carbon-silicon plasma, thermodynamic properties, transport coefficients, local thermodynamic equilibrium

PACS: 52.25.Kn, 52.25.Fi, 51.20.+d, 51.30.+i

DOI: 10.7498/aps.72.20222390

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12035015, 12075242) .

[†] Corresponding author. E-mail: chenxian@mail.ustc.edu.cn

氩-碳-硅等离子体热力学性质和输运系数计算

朱诚 陈仙辉 王城 宋明 夏维东

Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients of Ar-C-Si plasma

Zhu Cheng Chen Xian-Hui Wang Cheng Song Ming Xia Wei-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 125202 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222390

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222390>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双温度氩-氮等离子体热力学和输运性质计算

Calculation of two-temperature thermodynamic and transport properties of argon-nitrogen plasma

物理学报. 2021, 70(8): 085201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202040>

NO分子宏观气体热力学性质的理论研究

Theoretical study on thermodynamic properties of NO gas

物理学报. 2020, 69(5): 053301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191723>

Kiselev黑洞的热力学性质和物质吸积特性

Thermodynamic properties and matter accretion properties of Kiselev black hole

物理学报. 2019, 68(6): 060402 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182055>

第一性原理研究Li₂NH的晶格动力学和热力学性质

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li₂NH

物理学报. 2019, 68(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

三氨基三硝基苯基高聚物粘结炸药热力学性质的理论计算研究

Theoretical study of interface thermodynamic properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene based polymer bonded explosives

物理学报. 2019, 68(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190075>

激光等离子体去除微纳颗粒的热力学研究

Thermodynamics of laser plasma removal of micro and nano-particles

物理学报. 2020, 69(8): 084201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191933>