

Сравнение различных методов расчета плазменной кинетики в барьерном разряде

© А.Г. Калюжная, Д.С. Левко, А.И. Щедрин

Институт физики НАН Украины,
03028 Киев, Украина
e-mail: ashched@iop.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 20 августа 2007 г.)

Рассмотрены два метода расчета плазменной кинетики барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении. Определено влияние подгоночных параметров в одном из методов на рассчитанные концентрации. Показано, что оба метода дают удовлетворительное согласие с экспериментом для концентраций O_3 , NO_3 и HNO_3 .

PACS: 52.65.-y, 52.80.-s

Введение

В настоящее время диэлектрический барьерный разряд (БР) при атмосферном давлении используется в различных современных технологиях. Основная область применения — промышленные озонаторы [1], очистка выхлопных газов от оксидов N_xO_y [2], стерилизация медицинских инструментов [3], модификация поверхностных свойств полимерных материалов [4].

Для повышения эффективности работы устройств, в основе которых лежит БР, возникает необходимость исследовать плазмохимические процессы, протекающие в разряде. Он представляет собой совокупность короткоживущих стохастически распределенных по поверхности электродов и возникающих практически одновременно при достижении на разрядном промежутке напряжения пробоя проводящих каналов (микроразрядов). Количество микроразрядов в каждый момент времени определяется площадью поверхности электродов, свойствами диэлектрика, химическим составом газовой смеси. В связи с малыми размерами разрядных каналов экспериментальное изучение кинетики затруднено. Для этого используется компьютерное моделирование.

Существует два основных подхода к расчету плазменной кинетики в барьерном разряде. В одном из них мощность, вкладываемая в разряд, изначально усредняется по всему объему, во втором — рассчитывается плазменная кинетика в микроразрядах, а полученные концентрации усредняются по объему через время диффузии. Недостатком второго подхода является большое число подгоночных параметров, определяющих характеристики микроразряда и меняющихся в достаточно широких пределах в зависимости от состава газовой смеси, поверхности диэлектрика, давления и других факторов.

В данной работе проведено сравнение двух подходов к расчету плазменной кинетики БР. Концентрации активных частиц плазмы, получаемые в результате расчетов, сравнивались с экспериментальными данными. Определены значения подгоночных параметров, при которых

второй подход обеспечивает согласие с экспериментом по порядку величины.

Методы расчета плазменной кинетики барьерного разряда

При усреднении по объему вкладываемой в разряд мощности корректно описываются процессы, линейные по концентрации электронов, а также нелинейные с характерными временами реакций, большими времени диффузии ($t > 10^{-3}$ s). Поскольку характерные времена химических реакций между продуктами диссоциации в токовых каналах в основном превышают 10^{-2} s, такое усреднение является корректным. Подобный подход использовался, например, в работе [5–7] для расчета плазменной кинетики БР в воздухе при атмосферном давлении.

Концентрации молекул и радикалов, образующихся в разряде, определяются из системы кинетических уравнений

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij}N_j + \sum_{\substack{m,l \\ m < l}} k_{iml}N_mN_l + \dots, \quad (1)$$

где N_i — концентрации молекул и радикалов; k_{ij} , k_{iml} — скоростные константы молекулярных процессов с участием i -й компоненты. Скорость образования продуктов электронно-молекулярных реакций S_{ei} определяется из уравнения

$$S_{ei} = \frac{W}{V} \frac{1}{\varepsilon_{ei}} \frac{W_{ei}}{\sum_i W_{ei} + \sum_i W_i}. \quad (2)$$

Здесь W — мощность, вкладываемая в барьерный разряд, V — объем, занимаемый разрядом, W_{ei} — удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого рассеяния с пороговой энергией ε_{ei} :

$$W_{ei} = \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \varepsilon_{ei} \int_0^\infty \varepsilon Q_{ei}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3)$$

где $q = 1.602 \cdot 10^{-12}$ erg/eV, m и n_e — заряд, масса и концентрация электронов соответственно; Q_{ei} — сече-

Список реакций, учитывавшихся при расчете ФРЭЭ

№	Реакции	Ссылка
1	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	[10]
2	$O_2 + e \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$	[11]
3	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + e$	[12]
4	$N_2 + e \rightarrow N_2(a^1\Pi_g^+) + e$	[13]
5	$O_2 + e \rightarrow O_2(v) + e$	[14]
6	$N_2 + e \rightarrow N_2(v) + e$	[15]
7	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	[16]
8	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e$	[17]
9	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + e$	[17]

ние соответствующего неупругого процесса; $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям. Величина W_i есть удельная мощность, затрачиваемая на нагрев газа:

$$W_i = \frac{2m}{M_i} \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \int_0^\infty \varepsilon^2 Q_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

где M_i — масса соответствующего типа молекул, Q_i — транспортное сечение рассеяния.

Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) рассчитывалась из кинетического уравнения Больцмана в двучленном приближении [8].

Существует другой метод расчета барьерного разряда, в котором учитывается пространственная структура разряда [9].

Для нахождения ФРЭЭ учитывались процессы (1–9), перечисленные в таблице, а при решении кинетических уравнений (1) — реакции из таблиц 1, 2 [5].

Как уже указывалось, данный вид разряда развивается в виде некоторого количества микрозарядов, появляющихся сериями (серия — количество развивающихся одновременно микрозарядов), частота прохождения которых кратна удвоенной частоте напряжения питания. Число разрядных каналов в каждой серии определяется площадью электродов, электрофизическими свойствами диэлектрика, а также химическим составом рабочей газовой смеси.

При использовании второго метода расчета плазменной кинетики БР набор микрозарядов каждой серии заменялся микроимпульсом тока прямоугольной формы протяженностью τ , которая совпадает с длительностью одного микрозаряда.

Вкладываемую в разряд мощность необходимо распределить среди микрозарядов одной серии. Если принять, что каждый из токовых каналов имеет цилиндрическую форму, то удельная мощность в них равна

$$W' = \frac{W}{MV_{\text{eff}} \tau}, \quad (6)$$

где W — полная мощность, вводимая в разряд, $M = \nu t$ — частота микроимпульсов, ν — частота приложенного электрического поля, t — среднее число

микроимпульсов за период электрического поля, V_{eff} — эффективный объем газа, возбуждаемого набором микрозарядов единичного микроимпульса.

Эффективный объем определяется соотношением:

$$V_{\text{eff}} = S_{\text{dis}} S h \pi R_0^2, \quad (7)$$

где S_{dis} — площадь электродов, S — поверхностная плотность микрозарядов, $h \pi R_0^2$ — объем одного микрозаряда, R_0 — радиус канала, h — расстояние между электродами. Поскольку $W = W/V S_{\text{dis}} h$, где W/V — удельная мощность, вкладываемая в объем разряда, то

$$W' = \frac{W}{V} \frac{1}{\pi M \tau S R_0^2}. \quad (8)$$

Таким образом, удельная мощность в одном микрозаряде определяется тремя подгоночными параметрами: частотой микрозарядов M , их длительностью τ и произведением поверхностной плотности микрозарядов на квадрат радиуса одного микрозаряда $S R_0^2$.

В [9] указывалось, что на кинетику процессов, протекающих в разрядом объеме, влияет температура газа. Она устанавливается в результате баланса между разогревом газа в течение микрозаряда и расширением канала за счет диффузии в объем разряда. Температуру в микрозаряде в начальный момент времени можно оценить, если предположить, что вся мощность W' затрачивается на нагрев газа, тогда

$$W' \tau = c \rho \Delta T,$$

где c — удельная теплоемкость воздуха, ρ — его плотность, ΔT — прирост температуры. Видно, что эта температура зависит от подгоночных параметров M и $S R_0^2$.

ФРЭЭ в микрозаряде совпадает с функцией распределения, определенной в первом методе решением кинетического уравнения Больцмана. Изменение со временем концентраций нейтральных компонент газовой смеси в течение микроимпульсов и между ними определялось из системы кинетических уравнений (1). При этом в выражениях для скоростей образования продуктов электронно-молекулярных реакций (2), величина W/V заменялась на W' .

Кроме того, в данном подходе учитывается перемещение газа за счет диффузии. При расчете, через время $5 \cdot 10^{-3}$ s (характерное время указанного процесса), концентрации всех компонент газовой смеси усредняются по всему объему камеры.

Моделирование плазменной кинетики в объеме БР проводилось для условий эксперимента, описанного в [5]. При расчете обоими методами начальные данные были приняты следующими: исходные относительные концентрации азота и кислорода составляли 78 и 22% соответственно, влажность воздуха 20%, частота переменного напряжения 400 Hz, удельная мощность, вводимая в разряд, $W = 1.5 \text{ W/cm}^3$, время нахождения газовой смеси в разрядной камере 0.5 s.

Во втором методе расчета подгоночные параметры варьировались в следующих пределах: $M = 8 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\tau = 7 - 50 \text{ ns}$, $SR_0^2 = 0.016 - 9.4 \cdot 10^{-5}$ (в частности, в работе [9] для расчетов этим методом были приняты следующие значения параметров $M = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (для частоты электрического поля 15 kHz), $\tau = 15 \text{ ns}$, $SR_0^2 = 2 \cdot 10^{-4}$). Указанные интервалы изменения параметров соответствуют характеристикам микроразрядов, определенным в экспериментах, описанных в [1].

Поскольку в работе [5] приведены экспериментальные значения только для $[O_3]$, $[HNO_3]$, $[HNO_2]$ и $[NO_3]$, то при расчетах обоими методами анализировались эти величины. Из [2] следует, что стационарные значения концентраций равны: $[O_3] = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[HNO_3] = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $[HNO_2] = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и $[NO_3] = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Результаты и их обсуждение

При использовании первого метода расчета плазменной кинетики барьерного разряда были получены следующие значения концентраций: $[O_3] = 3.7 \cdot 10^{16}$, $[HNO_3] = 2 \cdot 10^{15}$, $[HNO_2] = 10^{14}$ и $[NO_3] = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Указанные величины, за исключением $[HNO_3]$, за время нахождения газовой смеси в разрядной камере успевали выйти на стационарный уровень.

Таким образом, видно, что первый метод дает значения концентраций O_3 , HNO_3 и NO_3 , находящиеся в согласии с экспериментом. В то же время значение HNO_2 отличается от измеренного на порядок.

На рис. 1 изображена рассчитанная из кинетического уравнения Больцмана ФРЭЭ, применявшаяся для нахождения скоростей электронно-молекулярных реакций (2). Видно, что $f(\varepsilon)$ отличается от максвелловского распределения. Провал в области 1.5–2.5 eV связан с передачей энергии электронам на электронно-колебательные уровни молекулы N_2 .

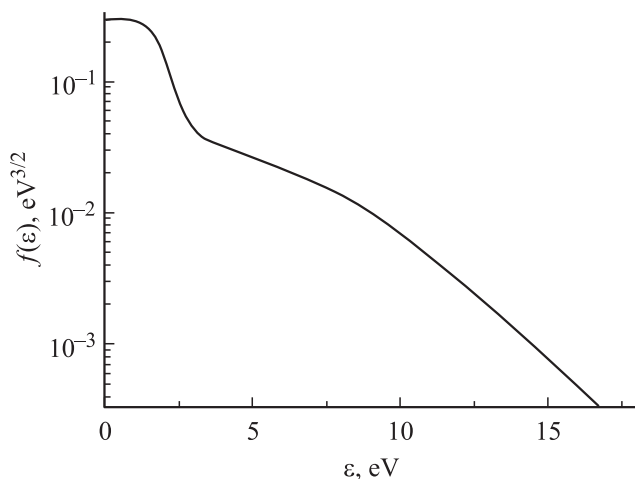


Рис. 1. ФРЭЭ в барьерном разряде в воздухе при атмосферном давлении для напряженности электрического поля 20 kV/cm.

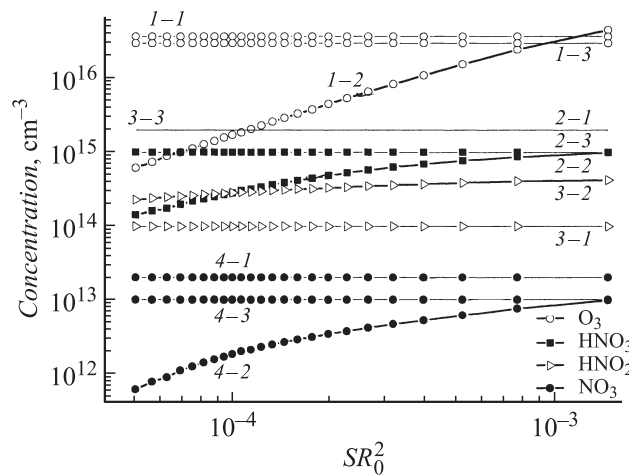


Рис. 2. Зависимость концентраций HNO_3 , O_3 , HNO_2 и NO_3 от параметра SR_0^2 . 1-1, 1-2, 1-3 — значения $[O_3]$ соответственно, рассчитанные первым и вторым методами, а также измеренные экспериментально [5], 2-1, 2-2, 2-3 — для $[HNO_3]$, 3-1, 3-2, 3-3 — для $[HNO_2]$, 4-1, 4-2, 4-3 — для $[NO_3]$. При расчетах первым методом и в эксперименте полагалось, что $\tau = 15 \text{ ns}$, $M = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

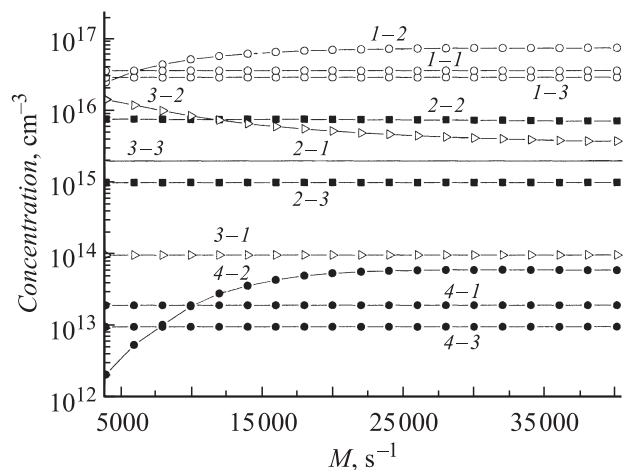


Рис. 3. Зависимость концентраций HNO_3 , O_3 , HNO_2 и NO_3 от частоты микроимпульсов M . 1-1, 1-2, 1-3 — значения $[O_3]$, соответственно рассчитанные первым и вторым методами, а также измеренные экспериментально [5], 2-1, 2-2, 2-3 — для $[HNO_3]$, 3-1, 3-2, 3-3 — для $[HNO_2]$, 4-1, 4-2, 4-3 — для $[NO_3]$. При расчетах первым методом и в эксперименте полагалось, что $SR_0^2 = 2 \cdot 10^{-4}$, $\tau = 15 \text{ ns}$.

На рис. 2, 3 представлены рассчитанные первым и вторым методами концентрации четырех компонент плазмы барьерного разряда в зависимости от подгоночных параметров M и SR_0^2 , а также концентрации, измеренные экспериментально. Зависимость от длительности микроимпульса тока не приводится, поскольку $[O_3]$, $[HNO_3]$, $[HNO_2]$ и $[NO_3]$ практически не зависят от данного параметра.

Как видно из рис. 2, концентрации исследуемых веществ, рассчитанные вторым методом ($\tau = 15 \text{ ns}$,

$M = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$), существенно зависят от параметра SR_0^2 , что приводит к их возрастанию во всем диапазоне его изменения. Прямыми линиями на рис. 2 отмечены значения концентраций четырех рассматриваемых компонент, полученные первым методом и экспериментально. На рассматриваемом интервале изменения SR_0^2 согласие с экспериментом достигается для O_3 (при $SR_0^2 = 9.48 \cdot 10^{-4}$) и для HNO_3 и NO_3 (при $SR_0^2 = 0.00146$). Из характера зависимости $[HNO_2]$ от параметра следует, что совпадения с экспериментом для данной компоненты не удается достичь даже расширением диапазона изменения параметра, поскольку в области больших значений SR_0^2 концентрация выходит на стационарное значение. Согласие между значениями концентраций, полученными первым и вторым методами, на всем участке изменения параметра достигается только для озона (при $SR_0^2 = 0.00118$).

На рис. 3 приведена рассчитанная зависимость концентраций от частоты микроимпульсов M ($\tau = 15 \text{ ns}$, $SR_0^2 = 2 \cdot 10^{-4}$). Также для сравнения на этом рисунке приведены значения исследуемых величин, рассчитанные первым методом и измеренные экспериментально. Видно, что полученные значения для $[O_3]$ и $[NO_3]$ на всем участке изменения M увеличиваются, а для $[HNO_3]$ и $[HNO_2]$ — уменьшаются. При этом концентрация молекул HNO_3 слабо зависит от указанного параметра. Совпадение с полученным экспериментально данными достигается только для $[O_3]$ и $[NO_3]$ (при $4.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ и $8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ соответственно), а совпадение значений концентраций, полученных двумя расчетными методами, достигается для $[O_3]$ при $6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ и для $[NO_3]$ — при 10^4 s^{-1} . Изменение этого параметра приводит к большим скачкам концентраций O_3 и NO_3 .

Во время протекания микроразрядов самыми быстрыми являются реакции диссоциации основных продуктов: кислорода, азота и воды, из которых образуются атомарные азот и кислород, а также радикалы H и OH . Именно этими составляющими определяются концентрации компонент газовой смеси, т.е. подгоночные параметры, посредством величин $[N]$, $[O]$, $[H]$ и $[OH]$ влияют на кинетику процессов, протекающих за время между последовательными микроразрядами.

При увеличении каждого из рассматриваемых параметров удельная мощность, вводимая в отдельный микроразряд, понижается. Это приводит к уменьшению скорости электронно-молекулярных реакций. Независимость концентраций рассматриваемых компонент от длительности микроимпульса связана с тем, что ее возрастание компенсируется уменьшением W' .

С ростом параметра SR_0^2 связано не только снижение удельной мощности, вводимой в отдельный микроразряд, но и увеличение эффективного объема $V_{\text{эф}}$, занимаемого микроимпульсом. С одной стороны, понижение W' приводит к снижению уровня концентраций атомарных компонент в микроразряде, что ведет к уменьшению концентраций всех веществ. Но с другой — увеличение $V_{\text{эф}}$ приводит к росту концентраций всех без исключения

продуктов. С конкуренцией этих факторов связано изменение концентраций компонент газовой смеси. Их понижение связано с более сильным влиянием $[N]$, $[O]$, $[H]$ или $[OH]$ на скорость реакции разложения отдельного компонента, а рост — с влиянием на скорость реакции рождения.

Увеличение величины M приводит, во-первых, к уменьшению W' , а во-вторых — к увеличению общего числа микроимпульсов в разряде. Первый фактор влечет за собой понижение концентраций атомарных компонент, а второй, как в случае зависимости от параметра SR_0^2 , — рост концентраций всех веществ. Баланс этих механизмов определяет поведение $[O_3]$, $[HNO_3]$, $[HNO_2]$ и $[NO_3]$ при изменении M .

Заключение

В работе проведено сравнение двух подходов к расчету БР. Первый подход не учитывает структур разряда и, как следствие, не содержит подгоночных параметров, и второй, заключающийся в рассмотрении структурных элементов разряда — микроразрядов, содержит свободные величины, описывающие геометрические характеристики отдельных каналов. Найдены значения подгоночных параметров, при которых наблюдается согласие второго метода с экспериментом и с первым методом.

Выяснено, что значения всех концентраций, полученных вторым методом расчета, имеют значительную зависимость от параметра SR_0^2 . Определено, что от частоты микроимпульсов значительно зависят концентрации O_3 и NO_3 . При одинаковой полной мощности, вкладываемой в разряд, параметром, изменение которого практически не сказывается на концентрациях компонент газовой смеси, является длительность микроимпульса.

Показано, что оба метода дают удовлетворительное согласие с экспериментом для концентраций O_3 , NO_3 и HNO_3 . При этом ни один из методов не дает согласия с экспериментом по концентрации HNO_2 .

Из проведенного сравнения методов расчета следует, что для адекватного описания плазменной кинетики в барьерном разряде можно не учитывать пространственно-временную структуру разряда, а мощность, вводимую в разряд, усреднять по всему объему.

Список литературы

- [1] Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
- [2] Khacef A., Cormier J.M., Pouvesle J.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. 1491–1498.
- [3] Bazhenov V.Yu., Kuzmichev A.I., Kryzhanovskiy V.I., Mikhno I.L., Ryabrsev A.V., Soloshenko I.A., Khomich V.A., Tsiolko V.V., Shchedrin A.I. // Proc. 15th Int. Symp. Plasma Chemistry (Orleans, France). 2001. Vol. VI. P. 3005–3010.
- [4] Kropke St., Akishev Yu.S., Hollander A. // Surface and Coating Technology. 2001. Vol. 142–144. P. 512–516.

- [5] *Soloshenko I.A., Tsiolko V.V., Pogulay S.S., Terent'yeva A.G., Bazhonov V.Yu., Shchedrin A.I., Ryabtsev A.V., Kuzmichev A.I.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. Vol. 16. P. 56–66.
- [6] *Солошенко И.А., Циолко В.В., Баженов В.Ю., Щедрин А.И., Рябцев А.В., Погуляй С.С.* // УФЖ. 2006. Т. 51. Вып. 6. С. 559–568.
- [7] *Баженов В.Ю., Рябцев А.В., Солошенко И.А., Хомич В.А., Циолко В.В., Щедрин А.И., Кузьмичев А.И., Крыжановский В.И., Михно И.И.* // УФЖ. 2003. Т. 48. Вып. 1. С. 27–32.
- [8] *Головинский П.М., Щедрин А.И.* // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 2. С. 57–56.
- [9] *Stefanovic I., Bibinov N.K., Deryugin A.A. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. Vol. 10. P. 404–416.
- [10] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
- [11] *Higgins R., Noble C.J., and Burke P.G.* // J. Phys. At. Mol. Opt. Phys. 1994. Vol. 27. P. 3203.
- [12] *Gillant C.J., Tennyson J., Mc Laughlin B.M., and Burke P.G.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 1531.
- [13] *Ajello J.M.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 1156.
- [14] *Hake R.D., Phelps A.V.* // Phys. Rev. 1967. Vol. 152. P. 70.
- [15] *Vicic M., Poparic G., and Belic D.S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 1273.
- [16] *Mok Y.S., Ham S.W., Nam I.-S.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. Vol. 26. P. 1566.
- [17] *Straub H.C., Renault P., Lindsay B.G. et al.* // Phys. Rev. A. 1996. Vol. 54. P. 2146.