

# АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ДАТЧИКАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.И. Жакин, А.А. Луценко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Юго-Западный государственный университет", ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, [zhakin@mail.ru](mailto:zhakin@mail.ru)

Дан анализ плазмохимических реакций в азотно-кислородной плазме низкого давления ( $p \geq 1$  Па). Сформулирована система уравнений, на основании которой находится ВАХ. Показано, что по результатам измерения ВАХ можно однозначно найти давление в газе.

УДК 537.58

## ВВЕДЕНИЕ

Электроразрядные датчики типа ПММ-32-1 [1] обычно используются для измерения низкого давления (в пределах  $1-10^{-7}$  Па) в вакуумных камерах, заполняемых остаточным воздухом. Воздушная смесь по составу близка к азотно-кислородной плазме, в которой определяющим является взаимодействие электронов с молекулами азота  $N_2$ , кислорода  $O_2$  и с продуктами их диссоциации. При наличии углекислого газа ионизационная реакция усложняется, а с понижением температуры до криогенных возможно образование комплексных ионов. Диапазон плазмохимических реакций в воздушной среде довольно широк, и в общем случае в ней могут происходить более 100 различных процессов [2–5]. Поэтому для усовершенствования датчиков необходимо детальное изучение ионизационных реакций, по крайней мере в азотно-кислородной среде.

В данной работе дается анализ основных ионизационных реакций в воздушной среде низкого давления, определяющих вольт-амперную характеристику (ВАХ), по которой определяется давление в газе.

## 1. АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИОННЫХ РЕАКЦИЙ

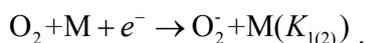
Для того чтобы в газе начались ионизационные процессы, необходимо создать каким-либо способом начальную концентрацию электронов  $n_{e0}$ . Дальнейший ход ионизации существенно зависит от кинетической энергии электронов. Рассмотрим детально ход ионизационных реакций с участием электронов по энергетической шкале, представленной для основных нейтральных компонент и ионов воздуха в таблице.

*Энергии ионизации и диссоциации, минимальной энергии возбуждений и энергии связи электронов в отрицательных ионах в ионизированном воздухе*

Молекула	Энергии ионизации, эВ	Энергии диссоциации молекул, эВ	Минимальные энергии возбуждения молекул, эВ	Энергии связи электронов в отрицательных ионах, эВ
$N_2$	15,65	11,6	6,1; 9,25	$N_2^-$ - не существует $N^-$ - не существует
$O_2$	12,5	6	7,9; 1,65	$O_2^-$ ; 0,45
$CO_2$	14,4	5,5	10	$CO_2^-$ ; 3,8
$H_2O$	12,7		7,6	$H_2O^-$ ; 0,9
$O_3$				$O_3^-$ ; $1,91 \pm 0,49$
O		–		$O^-$ ; 1,9

Эти данные позволяют определить следующую последовательность ионизационных реакций [2, 3].

1. При энергии электронов  $E_e < 0,45$  эВ происходит захват молекулами  $O_2$  электронов за счет парных и тройных столкновений



Здесь и в дальнейшем величины  $K_{1(1)}$ ,  $K_{1(2)}$ ,  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) обозначают константы скоростей соответствующих реакций,  $M$  – молекулы  $O_2$  или  $N_2$ .

2. С повышением энергии электронов до  $E_e \sim 6$  эВ происходит диссоциационный распад молекул  $O_2$  с последующим образованием ионов  $O^-$ :



3. Дальнейшее повышение энергии электронов до  $E_e \sim 15$  эВ приводит к ударной ионизации молекул  $N_2$ ,  $O_2$ :



4. В силу малой энергии связи электрона в ионах  $O_2^-$ ,  $O^-$  при энергиях ионов  $E_e \geq 1,9$  эВ происходит их разрядка за счет парных столкновений:



5. В силу высокой химической активности иона  $O^-$  они вступают в реакцию перезарядки



либо разряжаются за счет химических реакций:



6. При наличии примеси углекислого газа  $CO_2$  возможно образование ионов  $CO_3^-$ ,  $CO_4^-$ :



7. В плотном газе ( $p \geq 1$  ат) возможно образование ионов  $O_4^-$ :



Ход плазмохимических реакций в воздухе с участием электронов и ионов зависит не только от кинетических энергий реагентов  $E_e$ ,  $E_i$ , но и от давления газа и температур. Так, при температурах  $T \geq 700$ К ионы  $O_4^-$ ,  $CO_4^-$  неустойчивы, поэтому в азотно-кислородной плазме не существуют [3]. При низких температурах и при наличии углекислого газа и воды возможно образование комплексных ионов. Например, в  $D$ -слое атмосферы (на высоте  $\sim 80$  км,  $T = 190$ К,  $p = 10^{-5}$  ат) возможно образование комплексных ионов  $O^- \cdot CO_2$ ,  $O_2^- \cdot CO_2$ ,  $OH^- \cdot CO_2$ ,  $O_2^- \cdot H_2O$  и т.д. [5]. Отметим, что энергии связи между ионами и молекулами в комплексных ионах невелики (в  $O^- \cdot O_2$  порядка 1,4 эВ;  $O_2^- \cdot O_2 = 0,09$  эВ;  $O^- \cdot N_2 = 0,4$  эВ;  $O^- \cdot CO_2 = 1,8$  эВ;  $O_2^- \cdot CO_2 = 0,6$  эВ;  $OH^- \cdot CO_2 = 2,5$  эВ; [5]), поэтому с ростом температуры до  $T \approx 300$ К они быстро разрушаются.

## 2. ОСНОВНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ТОКОПЕРЕНОСА

Будем обозначать концентрации нейтральных компонент как  $c_i$  ( $c_1$ -N<sub>2</sub>,  $c_2$ -O<sub>2</sub>,  $c_3$ -CO<sub>2</sub>,  $c_0$ -M), ионных компонент –  $n_i$  ( $n_e$  -  $e^-$ ,  $n_1$  - N<sup>+</sup>,  $n_2$  - O<sub>2</sub><sup>-</sup>,  $n_3$  - O<sub>2</sub><sup>+</sup>,  $n_4$  - O<sup>-</sup>,  $n_6$  - CO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $n_8$  - CO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  $n_{10}$  - O<sub>4</sub><sup>-</sup>). Далее введем скорости движения ионных компонент  $\mathbf{V}_k$ , их плотности потоков  $\mathbf{j}_k = n_k \mathbf{V}_k$  и скорости реакций (1)–(12)  $\xi_k$  ( $k = e, 1, 2, \dots$ ).

Тогда баланс ионов в межэлектродном промежутке запишется как

$$\operatorname{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E}) = e \left( \sum_{\text{пол}} n_k - \sum_{\text{отр}} n_k \right) \equiv q, \quad (13)$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \operatorname{div}(n_k \mathbf{V}_k) = \xi_k, \quad (k = e, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10). \quad (14)$$

Здесь  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$  – напряженность электрического поля,  $q$  – объемный заряд.

Скорости реакций  $\xi_k$  согласно закону действующих масс выражаются как

$$\xi_e = n_e (K_3 c_1 + K_4 c_2) + K_5 n_2 c_0 + K_6 n_4 c_0 + K_8 n_4 c_1 - n_e c_2 (K_{1(1)} + K_{1(2)} c_0 + K_2); \quad (15)$$

$$\xi_1 = K_3 n_e c_1, \quad \xi_3 = K_4 n_e c_2; \quad (16)$$

$$\xi_2 = n_e c_2 (K_{1(1)} + K_{1(2)} c_0) + K_7 n_4 c_2 - n_2 (K_5 c_0 + K_{11} c_3 + K_{12} c_2); \quad (17)$$

$$\xi_4 = K_2 n_e c_2 - n_4 (K_6 c_0 + K_7 c_2 + K_8 c_1 + K_9 c_2 c_0 + K_{10} c_3); \quad (18)$$

$$\xi_6 = K_{10} n_4 c_3, \quad \xi_8 = K_{11} n_2 c_3, \quad \xi_{10} = K_{12} n_2 c_2. \quad (19)$$

Система уравнений (13)–(19) замыкается уравнениями баланса импульсов, которые определяют скорости  $\mathbf{V}_k$ . Когда длина свободного пробега в газе  $l_c$  сравнима с характерным внешним размером, например расстоянием между электродами  $d$ :  $l_c \geq d$ , то движение электронов и ионов необходимо описывать статистическими методами. То есть вводить функции распределения по координатам и скоростям, которые определяются кинетическими интеграло-дифференциальными уравнениями (уравнениями Больцмана [6]). В другом предельном случае, когда  $l_c < d$  (случай плотных газов), вводят так называемое приближение сплошной среды. При этом скорости определяются либо многоскоростной моделью, либо диффузионным приближением [7], в котором скорости ионов определяются векторной суммой миграционной и конвективной составляющих:

$$\mathbf{V}_k = (-1)^{k-1} b_k \mathbf{E} + \mathbf{V}, \quad (20)$$

где  $b_k$  – подвижность иона  $k$ -сорта,  $\mathbf{V}$  – гидродинамическая скорость движения газа, определяемая уравнениями электрогидродинамики:

$$\rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla p + \mathbf{e}_k \frac{\partial \tau_{kj}}{\partial x_j} + q \mathbf{E}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = 0. \quad (22)$$

Здесь  $\rho$  – массовая плотность,  $p$  – давление,  $\tau_{kj}$  – тензор вязких напряжений,  $\mathbf{e}_k$  – орты декартовой системы координат ( $x_1, x_2, x_3$ ).

## 3. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Система уравнений (13)–(22) замыкается граничными условиями, определяемыми заданием потенциала поля  $\varphi$  на электродах, обращением скорости  $\mathbf{V}$  в ноль (для вязкого газа), условием непротекания гоморазрядов и эмиссионными условиями на катоде:

$$\text{Анод}(S_1) : \varphi = U, \quad \mathbf{V} = 0, \quad \mathbf{j}_k \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (k = 1, 3). \quad (23)$$

$$\text{Катод}(S_2) : \varphi = 0, \quad \mathbf{V} = 0, \quad \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n} = \gamma_1 \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{n} + \gamma_3 \mathbf{j}_3 \cdot \mathbf{n}, \quad (24)$$

$$\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (k = 2, 4, 6, 8, 10).$$

где  $\gamma_1, \gamma_3$  – коэффициенты вторичной эмиссии электронов с катода при бомбардировке ионами  $N_2^+(\gamma_1)$  и  $O_2^+(\gamma_3)$ ,  $\mathbf{n}$  – нормаль к поверхности электрода.

#### 4. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА (ВАХ)

Основная задача исследования в постановке (13)–(24) заключается в вычислении распределения ионных компонент в межэлектродном промежутке и вычислении ВАХ, то есть зависимости полного тока  $J$  от напряжения  $U$ :  $J = J(U)$ , где

$$J = \int_{S_1 \text{ пол}} \sum |\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{k}| dS + \int_{S_2 \text{ омп}} \sum |\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{k}| dS. \quad (25)$$

#### 5. ОБЩИЙ АНАЛИЗ ЗАДАЧИ

Краевая задача (13)–(24) решалась многими авторами при различных упрощающих предположениях [3, 8–10]. Наиболее последовательно, на наш взгляд, она исследовалась в работе [3] в геометрии коаксиальных электродов при температурах  $T = 300\text{--}1000\text{K}$  и давлениях порядка атмосферного. В этой работе, как и в большинстве других [8–10], предполагалась неподвижность газа как целого, то есть считалось, что гидродинамическая скорость  $V$  значительно меньше миграционной:

$$V \ll bE. \quad (26)$$

Это предположение нуждается в обосновании, так как хорошо известно, что наличие высокого поля и объемного заряда вызывает так называемый «электрический ветер», скорости которого в некоторых газах могут достигать 1 м/с.

Вторым существенным недостатком расчетов [3] является предположение о самостоятельности разряда, которое обычно записывается в виде (цилиндрическая геометрия)

$$\int_{R_2}^{R_1} \alpha dr = \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right), \quad (27)$$

где  $\alpha, \gamma$  – первый и второй коэффициенты Таунсенда,  $r$  – радиальная координата.

Условие (27) выполняется при определенном напряжении  $U^*$ , которое называют напряжением зажигания самостоятельного разряда. Обратим внимание на то, что граничные условия в виде (23), (24) не требуют выполнения (27), отсюда альтернатива: либо условие (27) определяет второй коэффициент Таунсенда  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_3$ , либо оно является следствием граничного условия (24). Таким образом, при независимом определении коэффициентов  $\gamma_1, \gamma_3$  требование выполнения (27) не обязательно, в противном случае задача (13)–(24) будет переопределена.

#### 6. РАЗРЯД В ПЛОТНОМ ГАЗЕ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Плотный газ определяется условием  $l_c < L$ , где  $l_c = 1/(\sqrt{2}n_0d^2)$  – длина свободного пробега,  $d$  – диаметр молекулы,  $L$  – характерный внешний размер. При нормальных условиях ( $0^\circ\text{C}$ ,  $p = 1\text{ ат}$ )  $n_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $l_c = 10^{-5} \text{ см}$ . Поэтому при  $L \sim 1 \text{ см}$  условие  $l_c \ll L$  выполняется. Для идеального газа  $n = p/(k_B T)$ , поэтому при  $T = 273\text{K}$  условие  $l_c \ll L$  выполняется вплоть до давлений  $p = 10^{-4} \text{ ат} = 10 \text{ Па}$ .

В датчиках измерения низкого давления обычно используется коаксиальная электродная система с положительным центральным электродом (рис. 1).

В этом случае основные ионизационные процессы в воздухе определяются реакциями (1)–(9) [3]. Отметим, что при отрицательном высоковольтном электроде ионы  $O^-, O_2^-$  конвертируются в  $O_3^-, O_4^-$  с последующей перезарядкой на молекулах  $CO_2$  в ионы  $CO_3^-, CO_4^-$  [3]. Следует также отметить, что реакции (1)–(9), как правило, многоступенчаты: промежуточные стадии происходят через возбуждения молекул с последующим излучением УФ-фотонов, которые в свою очередь могут участвовать в ионизации газа. Например, ионизация кислорода  $O_2$  по схеме [2]:

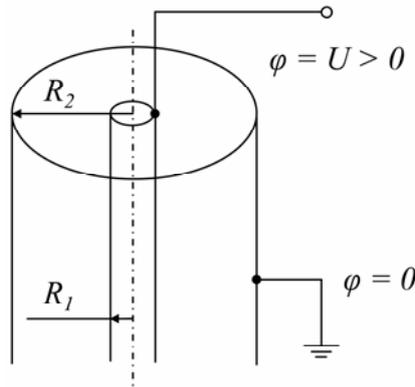
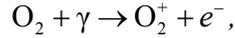
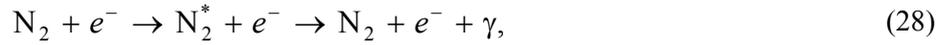


Рис. 1. Электродная система

где  $\gamma$  обозначает фотон, излучаемый возбужденной молекулой  $\text{N}_2^*$ . В практических расчетах обычно используют экспериментальные аппроксимационные формулы [2, 3]. Так, реакции (3), (4) записывают в виде  $\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + e^- + e^- (K_1)$ , константа скорости прямой ионизации которой выражается как [2]:

$$K_1 = 10^{-8,25+18(E/n)} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (29)$$

где  $n$ ,  $\text{см}^{-3}$  – концентрация молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ;  $E$ ,  $\text{В}/\text{см}$  – напряженность электрического поля. Формула (29) справедлива при условии

$$E/n > 10 \text{ В} \cdot \text{см}^2. \quad (30)$$

Коэффициент  $K_2$  в реакции (2) аппроксимируется соотношением [2, 3]:

$$K_2 = \eta_3 V_e \text{ см}^3/\text{с}, \quad (31)$$

где  $V_e = b_e E$ ,  $\text{см}/\text{с}$  – дрейфовая скорость электронов,  $\eta_3$  – экспериментальный коэффициент, значение которого представлено на рис. 2 [2].

Константы  $K_5$ ,  $K_6$ ,  $K_8$  согласно [2, 3, 10] определяются как

$$K_i = \sigma_i \left( \frac{8T_{\text{эф}}}{\mu} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\varepsilon_p}{T_{\text{эф}}} \right), \quad (i = 5, 6, 8), \quad (32)$$

где  $\sigma_i$  – сечение столкновения с ионом,  $\mu = m_i m / (m_i + m)$  – приведенная масса сталкивающихся частиц ( $m_i$  – масса иона,  $m$  – нейтральной молекулы),  $\varepsilon_p$  – пороговая энергия отрыва электрона от иона,  $T_{\text{эф}}$  – эффективная температура, которая определяется как

$$T_{\text{эф}} = \frac{m_i T + m T_i}{m_i + m}, \quad (33)$$

$$T_i = T + \frac{1}{3} (m_i + m) V_i^2 (1 + \delta), \quad (34)$$

где  $V_i$  – дрейфовая скорость иона,  $T$ ,  $T_i$  и  $T_{\text{эф}}$  записываются в энергетических единицах.

Для ионов  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$  имеем соответственно  $\text{O}_2^+ : \varepsilon_p = 0,5 \text{ эВ}$ ;  $\text{O}^+ : \varepsilon_p = 1,46 \text{ эВ}$ . Параметр  $\delta$  подгоночный и изменяется в пределах  $\delta = 0,07 \div 0,1$ .

Константы  $K_7$ ,  $K_9$  можно определить как [3]:

$$K_7 = 0,013 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{0,066}{T_{эф}}\right) \text{ см}^3/\text{с}, \quad (35)$$

$$K_9 = 0,8 \cdot 10^{-30} \exp\left(-\frac{0,026}{T_{эф}}\right), \text{ см}^3/\text{с}. \quad (36)$$

Наконец, коэффициенты  $K_{1(1)}$ ,  $K_{1(2)}$  можно определить по методике [10].

Обозначая  $n_1$  концентрацию ионов  $M^+$ ,  $n_6 - O_3^-$  и сохраняя прежние обозначения (см. п. 2), для скоростей реакций получим:

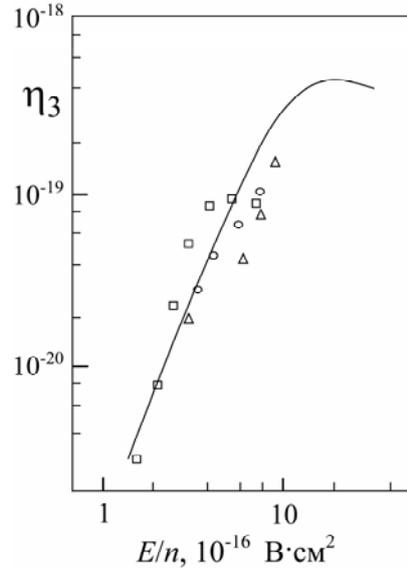


Рис. 2. Экспериментальные точки и аппроксимационная зависимость  $\eta_3$  от  $E/n$

$$M^+ : \xi_1 = K_1 c_0 n_e; \quad (37)$$

$$e^- : \xi_e = \xi_1 + K_5 c_0 n_2 + K_6 c_0 n_4 + K_8 c_1 n_4 - K_2 c_2 n_e - K_{1(1)} c_2 n_e - K_{1(2)} c_0 c_2 n_e; \quad (38)$$

$$O_2^- : \xi_2 = K_{1(1)} c_2 n_e + K_{1(2)} c_0 c_2 n_e + K_8 c_2 n_4 - K_5 c_0 n_1; \quad (39)$$

$$O^- : \xi_4 = K_2 c_2 n_e - K_6 c_0 n_4 - K_7 c_2 n_4 - K_9 c_0 c_2 n_4; \quad (40)$$

$$O_3^- : \xi_6 = K_9 c_0 c_2 n_4. \quad (41)$$

Таким образом, уравнения (13), (14), (20)–(22), в которых источники вычисляются согласно (37)–(41) и граничные условия имеют вид (23), (24), определяют замкнутую задачу для определения концентраций ионных компонент. Вычисляя затем ионный ток по формуле (25), можно найти зависимость  $J = J(U, c_0)$ , где  $c_0 = c_1 + c_2$  – концентрация ионных компонент, удовлетворяющая уравнению состояния  $p = c_0 k_B T$ , откуда видно, что ВАХ зависит от температуры и давления газа:

$$J = J(U, p, T),$$

что позволяет при известной температуре по ВАХ определить давление в газе.

В дальнейших исследованиях мы планируем определить численную реализацию сформулированной задачи, проведение экспериментов по измерению давления в вакуумной камере и сравнение теории с экспериментом.

## ВЫВОДЫ

1. Дан анализ плазмохимических реакций в азотно-кислородной среде с примесью углекислого газа.

2. Приведены аппроксимационные формулы для констант скорости плазмохимических реакций в случае плотных газов при давлении  $p > 10$  Па.

3. Сформулирована краевая задача, определяющая ВАХ, по которой можно установить взаимнооднозначное соответствие между полным током и давлением в газе.

*Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия №1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук», проект «Разработка аппаратуры для исследования физических свойств околоземной среды».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 697850. *Ионизационный вакуумметр*. Биршерт А.А., Григорьев А.М., Творогов И.В., Абрамович С.М. и Берман Л.Г. Приоритет от 13.04.78. Опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
2. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В. Процессы образования и гибели частиц в азотно-кислородной плазме. *Химия плазмы: сб. статей, вып. 14, под ред. Б.М. Смирнова*, М.: Энергоиздат, 1987. 296 с.
3. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В., Солозобов Ю.М. К теории коронного разряда в нагретом воздухе. *Теплофизика высоких температур*. 1986, **24**(6), 1060–1066.
4. Мак-Ивен М., Филипс Х. *Химия атмосферы*. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
5. Смирнов Б.М. *Отрицательные ионы*. М.: Атомиздат, 1978.
6. Смирнов Б.М. *Физика слабоионизированного газа (в задачах с решениями)*. М.: Наука, 1985.
7. Жакин А.И. *Физико-химическая гидродинамика многокомпонентных и дисперсных сред*. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 1999.
8. Грановский В.Л. *Электрический ток в газе. Установившийся ток*. М.: Физматгиз, 1971.
9. Sigmond R.S. *Electrical Breakdown of Gases*. N.Y.: Wiley, 1978, p. 319.
10. Александров Н.Л. *Химия плазмы*. Под ред. Б.М. Смирнова, вып. 8. М.: Энергоиздат, 1981. С. 90.

*Поступила 08.07.11*

*После доработки 22.07.11*

#### Summary

The analysis of plasma-chemical reaction in nitrogen-oxygen plasma of low pressure ( $p > 1$  Pa) in electric field is given. The basic system of equation is proposed. It is shown on the VAC data the gas pressure can be determined.

---