

大气压 Ar/NH₃ 介质阻挡辉光放电的仿真研究*

张增辉 张冠军[†] 邵先军 常正实 彭兆裕 许昊

(西安交通大学电气工程学院, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2012 年 6 月 10 日收到; 2012 年 7 月 15 日收到修改稿)

为了研究大气压下氩气 (Ar) 中掺杂氨气 (NH₃) 的 Ar/NH₃ 介质阻挡辉光放电的放电机理, 通过建立一个多粒子的自洽耦合流体模型, 采用有限元方法进行数值计算, 得到了气体间隙压降、介质表面电荷密度、放电电流密度随时间的周期变化波形, 以及带电粒子、中性粒子与空间电场强度的时空分布. 仿真计算结果表明: 气体间隙的周期击穿过程主要由气隙电压控制, 并受气隙两侧介质极板上积聚的表面电荷的影响. 气隙间带电粒子密度和电场强度的时空分布表明本文的放电过程存在阴极位降区、负辉区、法拉第暗区、等离子体正柱区等辉光放电的典型区域, 放电模式为大气压辉光放电. 在 Ar/NH₃ 等离子体中, 主要的正离子为 NH₃⁺, 其次为 Ar₂⁺, 主要的负离子为 NH₂⁻; NH₃ 分解产生的主要的激发态分子为 NH, NH₂ 和 N₂H₃, 而最终的稳态产物主要是 N₂ 和 H₂.

关键词: 介质阻挡放电, 大气压辉光放电, 低温等离子体, 流体模型

PACS: 52.80.Hc, 51.50.+v

1 引言

介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 是大气压下获得低温非平衡等离子体的有效手段, 是目前气体放电领域的研究热点之一^[1]. 在大气压下, DBD 一般为丝状放电形态, 且已经应用于材料表面处理过程, 但是存在两个显著的缺点: 放电空间由大量的细丝通道构成, 无法对材料表面进行均匀地处理; 细丝放电通道细小且电流密度较大, 很容易造成被处理材料表面烧蚀或穿孔^[2]. 但在某些特殊的工作条件 (主要是稀有气体氛围) 下, DBD 能够工作在均匀形态下, 更适用于材料表面改性、薄膜沉积等领域, 因而引起了人们的广泛关注.

Okazaki 等^[3] 首先报道了一种氦气中稳定的大气压辉光放电 (atmospheric pressure glow discharge, APGD). 此后, Massines 等^[4] 通过电气参数测量、像增强电荷耦合器件 (intensified charge-coupled device, ICCD) 相机观测等手段证实了氦气 APGD 具有类似低气压辉光放电的空间结构. Golubovskii

等^[5] 实验研究了氦气中大气压 Townsend 放电 (atmospheric pressure Townsend discharge, APTD), 指出不同的阻挡介质材料对均匀放电的形成有着重要影响, 即介质材料表面大量吸附位置中的电子解吸附过程为下半周期均匀放电的形成提供了种子电子. 但是, 完全的实验研究较难观测放电内部参数的变化过程, 不能很好地揭示大气压均匀放电的内部机理, 因而国内外学者进行了大量的数值仿真研究工作. Golubovskii^[6], Kortshagen^[7], Massines^[4] 等对氦气 APGD, Choi^[8], Maiorov^[9] 等对氦气 APTD 进行了仿真研究工作; 王德真^[10,11]、王新新^[12] 等研究小组也对氦气 APGD 或氦气 APTD 进行了一定的数值模拟研究. 然而, 目前大气压空气、氮气中的均匀放电主要是 APTD, 相比 APGD, 其电子、离子等活性粒子密度相对较低^[13]. 在氦气中 APGD 易于实现, 但在纯氩气中 APGD 却极难实现^[14]. 这主要是由于氦气中通常会混入极少量的空气, 或含有大约 10⁻³% 的氮气杂质, 而亚稳态氦原子能够和氮分子发生彭宁电离过程, 从而在较低的折合电场强度 E/N 下获得较高的电离

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 51125029) 资助的课题.

[†] E-mail: gizhang@mail.xjtu.edu.cn

率,使得 APGD 易于形成^[6];而亚稳态氩原子的能量 (11.6 eV) 不足以电离氮分子 (15.5 eV), 彭宁电离过程的缺失是纯氩气中 APGD 极难实现的一个重要原因^[14]. 如果氩气中掺杂某种气体的电离能小于 11.6 eV, 则 APGD 就有可能产生^[14]. Massines 等曾经报道过在氩气中掺杂氮气以增强彭宁电离过程而实现氩气中的 APGD^[15], 但对于等离子体内部物理化学过程并未进行深入研究. 由于使用氩气的成本远低于氮气^[16], 因而均匀且稳定的以氩气为主要稀释气体的 Ar/NH₃ APGD 对于聚合物材料在线均匀表面改性和薄膜沉积 (尤其是在合适的基底上沉积 Si₃N₄ 薄膜^[17]) 等领域, 是很具有应用价值的.

为了研究 Ar/NH₃ APGD 的物理化学过程, 本文建立了大气压 Ar/NH₃ DBD 的一维流体自洽仿真模型, 比较全面地考虑了所涉及的主要粒子和化学反应. 模型应用有限元方法进行数值求解, 对放电过程中的电子、离子、主要中性粒子与电场强度的时空变化过程及介质表面电荷密度的周期演变过程进行了详细分析, 同时讨论了放电过程的主要产物.

2 数值仿真模型

2.1 Ar/NH₃ DBD 的电极结构

本文放电所采用的电极结构如图 1 所示. 两个平行平板电极表面覆盖厚度分别为 d_1, d_2 的阻挡介质, 气体间隙宽度为 d_g 其介电常数取为真空中的介电常数 ϵ_0 , 阻挡介质的介电常数为 $\epsilon_1 = \epsilon_{r1}\epsilon_0, \epsilon_2 = \epsilon_{r2}\epsilon_0$. 两个电极之间施加正弦电压 $v_a(t) = V_a \sin(2\pi ft)$, V_a 为幅值, f 为频率; $i_T(t)$ 为总的放电电流密度. 设介质上的电压为 V_d , 气隙电压为 V_g , 则外施电压 $v_a = V_d + V_g$.

2.2 控制方程与粒子反应

本文假定所讨论的均匀大气压 DBD 沿径向是均匀的, 而且电极的尺寸远远大于气体放电间隙宽度, 因而可以采用一维流体自洽模型. 模型计算中主要考虑 Ar/NH₃ DBD 中密度较大的粒子^[18,19], 包括 e, Ar⁺, Ar₂⁺, Ar*, NH₃⁺, N⁺, NH₂⁺, H⁺, NH₂, NH, N, N₂, H, H₂, N₂H₄, N₂H₃ 共计 16 种粒子, 而 Ar, NH₃ 为背景粒子. 其中激发态粒子 Ar* 代表 Ar 原

子的 4s 能级激发态, 包括亚稳态和共振态. 由于共振态和亚稳态的能级接近, 两者之间易于相互转化, 且动力学行为相似, 因此本文将两者考虑为一种统一的亚稳态粒子 Ar*^[20]. 由玻尔兹曼方程, 可得到在迁移扩散近似下, 各个粒子在放电空间的输运浓度由连续性方程和动量方程描述^[21]:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot (\Gamma_e) = S_e, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \nabla \cdot (\Gamma_+) = S_+, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} + \nabla \cdot (\Gamma_-) = S_-, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} + \nabla \cdot (\Gamma_n) = S_n, \quad (4)$$

$$\Gamma_e = -D_e \nabla n_e + n_e \mu_e \nabla V, \quad (5)$$

$$\Gamma_+ = -D_+ \nabla n_+ - n_+ \mu_+ \nabla V, \quad (6)$$

$$\Gamma_- = -D_- \nabla n_- + n_- \mu_- \nabla V, \quad (7)$$

$$\Gamma_n = -D_n \nabla n_n, \quad (8)$$

其中, 下标 e, +, -, n 分别代表电子、正离子、负离子、中性粒子密度, Γ 为相应粒子通量, S 为相应粒子源项, D 为相应粒子扩散系数, μ 为相应粒子迁移率, V 为电位.

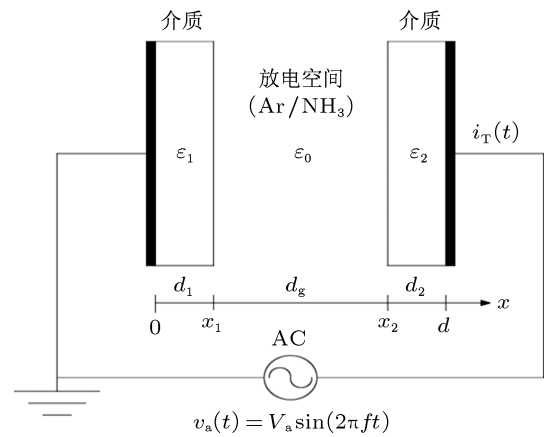


图 1 平行平板 DBD 结构示意图

电位 V 满足泊松方程

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla V) = e_0(n_+ - n_e - n_-), \quad (9)$$

其中, ϵ 为介电常数, e_0 为元电荷电量.

电子的迁移率和扩散系数通过 Boltzmann 方程求解器 BOLSIG+^[22] 获得. 中性粒子 j 的扩散系数 $D_j(m^2/s)$ 的计算, 首先应用二组分碰撞

的 Chapman-Enskog 公式得到粒子 j 在背景气体 i (Ar、NH₃) 中的扩散系数, 即^[23]

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{k_B T_g}{p_{\text{tot}}} \frac{(2\pi k_B T_g / m_r)^{1/2}}{\pi \sigma_{ij}^2 \Omega_D(\Psi)}, \quad (10)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数; T_g 为气体温度; m_r 为约化质量; p_{tot} 为总气压; σ_{ij} 为二组分碰撞直径; $\Omega_D(\Psi)$ 为扩散碰撞参数.

本模型中假定气体温度 T_g 为室温 300 K, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, $\Psi = T_g/\varepsilon_{ij}$, 而 $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{0.5}$ ^[23]. ε_j 和 σ_j 为粒子的 Lennard-Jones 参数, 单位为 eV 和 Å, 见文献 [19]. $\Omega_D(\Psi)$ 计算公式为

$$\Omega_D(\Psi) = \frac{A}{\Psi^B} + \frac{C}{e^{D\Psi}} + \frac{E}{e^{F\Psi}} + \frac{G}{e^{H\Psi}}, \quad (11)$$

参数 $A = 1.06036$, $B = 0.15610$, $C = 0.19300$, $D = 0.47635$, $E = 1.03587$, $F = 1.52996$, $G = 1.76464$ 和 $H = 3.89411$ ^[24]. 则在背景气体混合物中粒子的扩散系数 D_j 的计算采用 Blancs 法则^[19]:

$$\frac{p_{\text{tot}}}{D_j} = \sum_i \frac{p_i}{D_{ij}}, \quad (12)$$

其中, p_i 为背景气体 i 的分气压.

离子 j 在背景气体 i 中的迁移率 ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 采用低电场 Langevin 公式^[23]

$$\mu_{ij} = 0.514 m_r^{0.5} \frac{T_g}{p_{\text{tot}}} \alpha_i^{-0.5}, \quad (13)$$

其中, α_i 为气体分子 i 的极化率, 单位为 Å³, 见文献 [19].

从而离子 j 在混合气体中的迁移率 μ_j 使用 Blancs 法则.

离子的扩散系数可以从爱因斯坦关系式获得

$$D_j^\pm = \frac{k_B T_{\text{ion}}}{e} \mu_j, \quad (14)$$

其中, T_{ion} 为离子温度, 假定等于气体温度.

由于放电是在大气压下进行的, 且电离度较低, 某些反应过程要比均匀放电的特征时间短很多, 从而可以对 Ar/NH₃DBD 反应过程进行简化. 连续性方程 (1) 至 (4) 中的源项 S 选取了反应速率较大的 44 个化学反应, 见表 1.

对于大气压 DBD, 假设电子的碰撞频率很高, 带电粒子的动量和能量达到平衡的所需时间远小于放电的特征时间, Cook 和 Haydon 通过对射频放电的研究验证该假设的准确性^[30,31], 即满足局域场近似 (local field approximation, LFA), 则表 1 中速率系数 k_1 , k_2 可通过 Boltzmann 方程求解器 BOLSIG+ 得到^[22]; 速率系数 k_3 , k_4 通过文献 [29] 中的电子吸附碰撞截面数据计算得到; 电子温度 T_e 通过 BOLSIG+ 得到的电子温度与折合电场 E/N 的关系获得.

表 1 Ar/NH₃DBD 反应模型中所涉及的化学反应

编号	粒子反应	速率系数	文献
1	$\text{Ar} + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{e}$	k_1	[22]
2	$\text{Ar} + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^* + \text{e}$	k_2	[22]
3	$\text{Ar}^* + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{e}$	$6.8 \times 10^{-15} T_e^{0.67} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[25]
4	$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2\text{e}$	$2.5 \times 10^{-43} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[25]
5	$2\text{Ar}^* \rightarrow \text{e} + \text{Ar} + \text{Ar}^+$	$1.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[20]
6	$\text{Ar}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}$	$7 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[26]
7	$\text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + h\nu$	$3.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[19]
8	$\text{e} + \text{Ar} + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$2.3 \times 10^{-34} T_g^{-2.5} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[27]
9	$\text{Ar}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Ar}^* + \text{e}$	$5 \times 10^{-39} T_e^{-4.5} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[27]
10	$\text{Ar}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^* + \text{Ar}^*$	$5.4 \times 10^{-14} T_e^{-0.66} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[25]
11	$\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{Ar}$	$5.8 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
12	$\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + \text{Ar}$	$5.2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
13	$\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{e} + \text{Ar}$	$4.2 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]

表 1 (续)

编号	粒子反应	速率系数	文献
14	$\text{NH}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	$1 \times 10^{-13} T_{\text{e}}^{-0.5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
15	$\text{NH}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3$	$1.2 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
16	$\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$	$6 \times 10^{-17} \exp(-166/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
17	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
18	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$	$2.7 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
19	$\text{NH}_2 + \text{H} + \text{Ar} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Ar}$	$6 \times 10^{-42} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
20	$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{Ar}$	$2.9 \times 10^{-42} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[18]
21	$\text{H} + \text{H} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$	$6.4 \times 10^{-45} \times (T_{\text{g}}/300)^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
22	$\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$	$5.01 \times 10^{-20} \exp(-1 \times 10^3/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[19]
23	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{Ar} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{Ar}$	$6.6 \times 10^{-15} \exp(-20615/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
24	$\text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}$	$2.7 \times 10^{-16} \exp(-12609/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
25	$\text{NH}_3 + \text{Ar} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{Ar}$	$1.1 \times 10^{-15} \exp(-47032/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
26	$\text{NH}_3 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{Ar}$	$1.3 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
27	$\text{H}^- + \text{Ar} \rightarrow \text{H} + \text{Ar} + \text{e}$	$2.8 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[19]
28	$\text{H}^- + \text{H} \rightarrow 2\text{H} + \text{e}$	$2 \times 10^{15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[19]
29	$\text{H}^- + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$	$3 \times 10^{-12} \times (T_{\text{g}}/300)^{0.5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[19]
30	$\text{H}^- + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{Ar} + \text{Ar}$	$2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
31	$\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}^-$	k_3	[29]
32	$\text{NH}_3 + \text{e} \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}$	k_4	[29]
33	$\text{NH}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^-$	$2.3 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
34	$\text{NH}_2^- + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_3$	$2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
35	$\text{H}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}_2$	$8.8 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
36	$\text{NH}_2^- + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{Ar} + \text{Ar}$	$2 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
37	$\text{Ar} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	$4.3 \times 10^{-16} \exp(-86460/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
38	$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$4.3 \times 10^{-16} \exp(-86460/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
39	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-11} \exp(-1260/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
40	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	$5.2 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
41	$\text{NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NH}_3$	$2.1 \times 10^{-18} \exp(-4277/T_{\text{g}}) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
42	$\text{Ar}^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{Ar}$	$1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
43	$\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + \text{Ar}$	$5 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]
44	$\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \text{NH}_3^+$	$2.4 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[28]

总放电电流密度 $i_T(t)$ 为带电粒子产生的传导电流与位移电流密度之和, 可通过修改后的 Morrow-Sato 公式得到 [32]

$$i_T(t) = \left(\int_{x_1}^{x_2} i_c(x, t) dx + \varepsilon_0 \frac{\partial v_a}{\partial t} \right) / \left(\frac{d_1}{\varepsilon_{r1}} + d_g + \frac{d_2}{\varepsilon_{r2}} \right), \quad (15)$$

$$i_c(x, t) = e \left[\Gamma_{Ar^+}(x, t) + \Gamma_{Ar_2^+}(x, t) + \Gamma_{NH_3^+}(x, t) + \Gamma_{N^+}(x, t) - \Gamma_e(x, t) - \Gamma_{NH_2^-}(x, t) - \Gamma_{H^-}(x, t) \right]. \quad (16)$$

2.3 边界条件

对于本文的物理模型, 粒子流与边界界面的相互作用对于放电过程的发展具有极为重要的作用. 边界条件的选取要保证物理过程的合理性及计算过程的稳定性.

对于粒子的连续性方程, 假定除电子外无其他带电粒子离开介质表面, 则正、负离子在界面处扩散通量被忽略且离开介质表面进入等离子体的通量为零. 对于电子, 当介质界面为阳极相时电子迁移通量远大于扩散通量; 当为阴极相时, 电子通量主要是正离子碰撞轰击介质表面产生的二次电子通量, 且通常远大于扩散通量. 对于中性粒子, 在界面处使用零通量边界条件. 即

$$\Gamma_+ \cdot \mathbf{u}_n = \begin{cases} n_+ u_+ \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n > 0, \\ 0, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \leq 0, \end{cases} \quad (17)$$

$$\Gamma_- \cdot \mathbf{u}_n = \begin{cases} 0, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n > 0, \\ -n_- u_- \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \leq 0, \end{cases} \quad (18)$$

$$\Gamma_e \cdot \mathbf{u}_n = \begin{cases} -\sum \gamma_{sec} \Gamma_+ \cdot \mathbf{u}_n, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n > 0, \\ -n_- u_- \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n, & \mathbf{E} \cdot \mathbf{u}_n \leq 0, \end{cases} \quad (19)$$

$$\Gamma_n \cdot \mathbf{u}_n = 0, \quad (20)$$

其中, \mathbf{u}_n 为指向介质表面的单位矢量, γ_{sec} 为二次电子发射系数, 本文取 0.01.

对于电位泊松方程的边界条件, 如图 1 所示, 接地电极 $x = 0$ 处电位为零, 高压电极 $x = d$ 处电位为 $v_a(t)$. 由于放电中形成的带电粒子会积聚在介质表面, 因此阻挡介质与气体间隙的界面应为电

通量不连续边界, 由高斯定律可得

$$\mathbf{u}_n \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \mathbf{E}_d - \varepsilon_0 \mathbf{E}_g) = \sigma. \quad (21)$$

介质上积聚的面电荷密度 σ 可通过介质处的传导电流密度对时间积分得到

$$\sigma = \int_0^t i_c(x, t)|_{x=x_1, x_2} d\tau. \quad (22)$$

3 结果与讨论

仿真中所采用的参数为: 介质厚度 $d_1 = d_2 = 1$ mm, 气体间隙 $d_g = 2$ mm, 介质的相对介电常数 $\varepsilon_{r1} = \varepsilon_{r2} = 9$ (氧化铝陶瓷). 数值计算应用有限元法, 使用直接 UMFPACK 稀疏矩阵求解器对数学模型进行计算; 设定初始条件为电子 e 与氩原子离子 Ar^+ 的密度为 10^{10} m^{-3} , 其他粒子的初始密度均为零值. 由于带电粒子的连续性方程中迁移项通常远大于扩散项, 即 Peclet number 很大, 为了防止计算中出现振荡, 在气体间隙内增加了流线人工扩散来保证高浓度梯度区域的计算稳定 [33].

3.1 掺杂氨气浓度为 4% 时的放电电气波形

当 Ar 气中掺杂 NH_3 体积分数为 4% 并保持总气压为一个大气压时, 仿真计算得到 DBD 外施电压为 10 kHz, 1 kV 时即可发生放电击穿, 经数个交流周期后计算达到稳态, 其电气参数波形如图 2 所示. 从图 2(a) 可以看出, 在外施电压的半个周期内只有一个电流脉冲出现, 正负半周的脉冲幅度基本相同且脉冲宽度大约 8 μs , 放电电流相位领先于外施电压 $v_a(t)$ 相位约 0.49π , 这表明该放电为容性放电. 由于受前半周期在介质表面上积聚的电荷所产生的与外加电场同向内建电场的作用, 降低了气体间隙放电的开启电压, 放电电流的峰值并不出现在外施电压的峰值处, 而在外施电压的起始阶段, 气体间隙上的电压 $V_g(t)$ 已达到约 500 V, 导致气体间隙的击穿, 放电电流密度快速增大到约 7 A/m², 这与文献 [15] 中所述的大气压 Ar/ NH_3 APGD 实验所得的气隙电压 - 电流密度伏安特性结果比较接近. 在放电过程中, 生成的电荷在介质表面积聚, 会形成与外加电场反向的电场, 使得气体间隙上的电场强度迅速减弱, 从而带电粒子的消失速率会远大于生成速率, 引起放电迅速停止, 形成短时的电流脉冲, 而两侧阻挡介质板上的电压 V_d (或称为记忆电

压) 迅速增加, 表明了介质极板对放电具有抑制作用, 避免了放电过程向电弧的转化.

从图 2(b) 可以看出阻挡介质表面的面电荷的周期演化过程. 整个周期过程可大致分为 4 个阶段, 以高压侧介质板上的面电荷密度 $\sigma_{x2}(t)$ 为例进行分析. A-B 段: 从 A 时刻起, 气隙上的电压 $V_g(t)$ 极性由负变为正, 高压侧介质板 x_2 处变为瞬时阳极相, 气体间隙中的电子及负离子在电场的作用下向阳极运动, 与介质极板上的正电荷复合, 由于此阶段气隙空间中的电子密度较小, 而负离子迁移速度较慢, 所以 $\sigma_{x2}(t)$ 变化缓慢并逐步减小; B-C 段: 在 B 时刻, 气隙电压 $V_g(t)$ 增大至放电击穿电压, 气体间隙发生雪崩击穿, 从而产生大量的电子迅速向阳极 x_2 处迁移运动, 到达介质极板后发生电荷复合, x_2 处积聚负电荷使得 $\sigma_{x2}(t)$ 由正值变为负值, 介质表面电荷产生反向内建电场使得气隙中的电场强度迅速减弱, 同时气隙上电压 $V_g(t)$ 也迅速减小, 气体中的带电粒子损失速率超过生成速率, 放

电迅速猝灭, 此后随着外施电压的变化, 气隙上电压 $V_g(t)$ 保持为正值, x_2 处仍为瞬时阳极相, 电子和负离子在电场的作用下继续向 x_2 处迁移, $\sigma_{x2}(t)$ 持续减小至达到负的最大值; C-D 阶段: 由于外施电压的下降, $V_g(t)$ 由正变负并反向增大, x_2 处变为瞬时阴极相, 正离子向阴极运动发生复合, 由于 $V_g(t)$ 尚未达到气体间隙的击穿电压, 空间中正离子数目较少, 所以 $\sigma_{x2}(t)$ 变化缓慢; D-E 段: 气体间隙再次发生击穿, 产生大量的正离子流向阴极, 正电荷在介质极板上积聚使得 $\sigma_{x2}(t)$ 迅速增大直至正的最大值. 介质极板上的电荷密度就如此做周期性演变. 从以上分析可知气体间隙的周期击穿过程主要由气隙电压 $V_g(t)$ 控制, 并受气隙两侧介质极板上积聚的表面电荷的影响. 从图可以看出面电荷密度 $\sigma(t)$ 的正向最大值约 $2.8 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$, 而负向最大值约 $-3.0 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$, 这主要是由于电子的迁移率远大于正离子, 介质表面相对会积聚更多的负电荷.

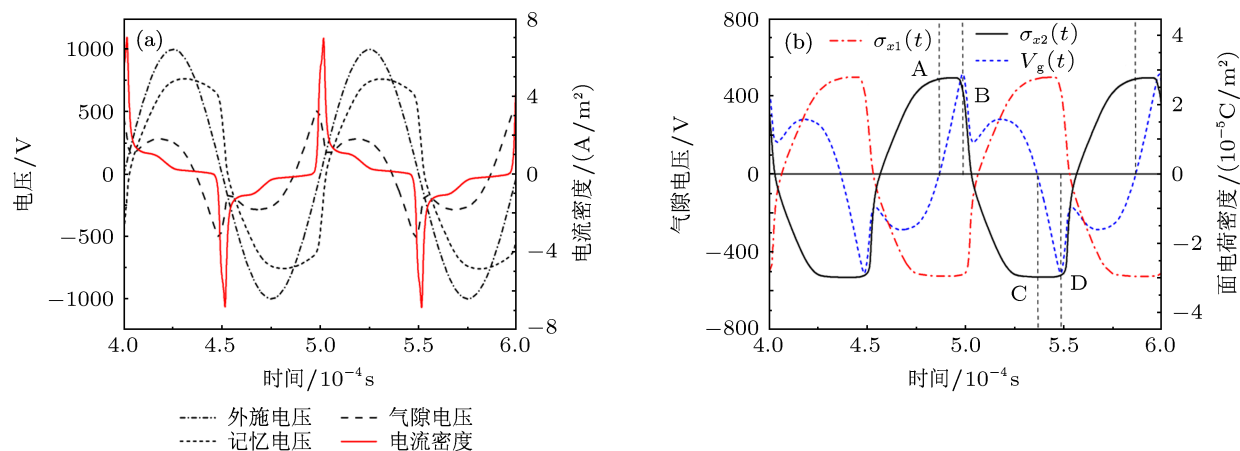


图 2 掺杂 NH_3 浓度 4% 时 Ar DBD 的电气参数波形 (a) 电压及电流波形; (b) 介质表面电荷密度波形

3.2 放电空间粒子浓度与电场强度的时空分布

图 3 为放电间隙内稳态一个周期内带电粒子密度及电场强度的时空演化过程. 在 $\omega t = 1.03\pi$ 时, 在外施电压的负半周期, 气体间隙发生击穿且放电电流密度达到负的峰值, 此时 $x = 3 \text{ mm}$ 处为瞬时阴极相.

图 3(a) 可以看出, 在气体击穿时刻, 受空间电荷的影响, 阴极附近的电场被强烈地畸变, 电场强

度在该处的峰值为 15.6 kV/cm , 存在约 0.3 mm 的阴极位降区或鞘层区, 这与低气压下辉光放电相似. 在鞘层区外, 气隙中的电场强度下降较快.

图 3(b) 可以看出, 电子密度从 $x = 1.5 \text{ mm}$ 至 $x = 2.0 \text{ mm}$ 处缓慢增加, 此区域电子的能量一般较小, 不足以引起强烈的激发或电离过程, 发光极弱, 称为法拉第暗区; 电子密度从 $x = 2.0 \text{ mm}$ 至 $x = 2.63 \text{ mm}$ 处呈指数增加, 在阴极鞘层边界处达到最大值, 该区域快速电子碰撞原子或分子发生剧烈的激发和电离过程, 这个区域称为负辉区; 而

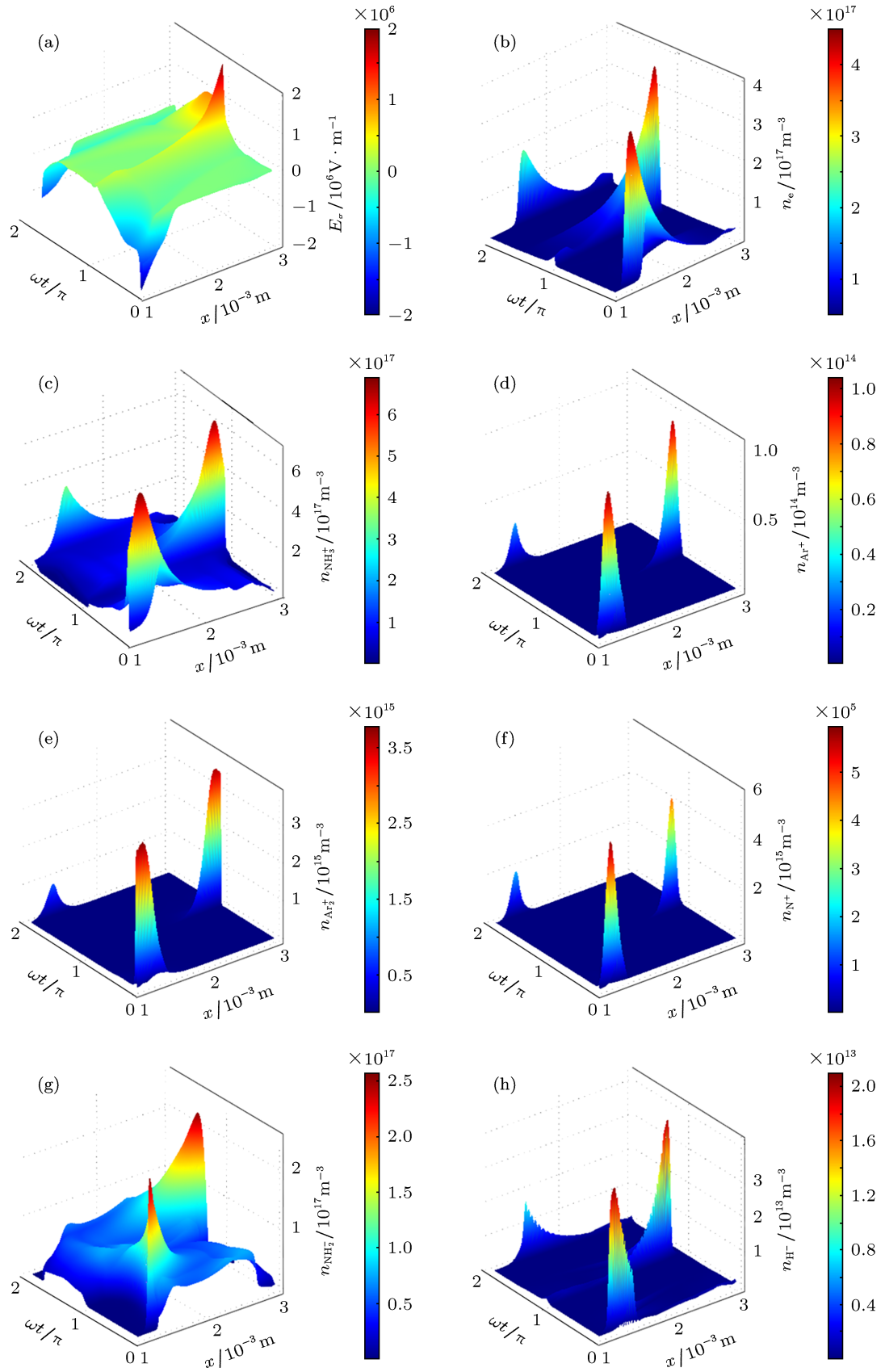


图3 带电粒子密度与气体间隙电场强度的时空分布 (a) $E_g(x, t)$; (b) $n_e(x, t)$; (c) $n_{\text{NH}_3^+}(x, t)$; (d) $n_{\text{Ar}^+}(x, t)$; (e) $n_{\text{Ar}_2^+}(x, t)$; (f) $n_{\text{N}^+}(x, t)$; (g) $n_{\text{NH}_2^-}(x, t)$; (h) $n_{\text{H}^-}(x, t)$

在阴极鞘层内电子密度迅速减小, 这可从图 4 电流峰值时的电子、正负电荷密度与电场分布中较为清晰地看出, 主要是由于电子受阴极的排斥无法到达阴极, 在阴极位降区内由于电场强度很大, 从阴极产生的二次电子会受到电场加速形成快速电子.

图 3(c)–(f) 可以看出, 在阴极鞘层区内正离子密度达到峰值, 这主要是由于汤森击穿过程中带电粒子的最大生成率出现在强电场区, 高密度的正离子会向阴极迁移并撞击其表面形成二次电子. 从图中可知, NH_3^+ 离子为占主导的正离子, 这是由于潘宁电离反应 $\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{e} + \text{Ar}$ 和电荷转换反应 $\text{NH}_3 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{Ar}$ 具有很高的反应速率^[28], 使得 NH_3^+ 离子密度较大; 氩分子离子 Ar_2^+ 的密度峰值要明显高于原子离子 Ar^+ , 这主要是由于在高气压下, 在放电过程中电离产生的原子离子 Ar^+ 会与背景 Ar 原子之间发生三体碰撞反应 $\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + 2\text{e}$, 产生分子离子 Ar_2^+ , 而该电荷转换时间远短于放电的击穿时间; 氮的原子离子 N^+ 的密度极低, 这主要是由于其与背景粒子 NH_3 发生电荷转换反应 $\text{N}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \text{NH}_3^+$ 的速率较高, 而其产生反应 $\text{Ar}^+ + \text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{Ar}$ 和 $\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N} + \text{Ar}$ 的反应速率相对较低.

图 3(g), (h) 可以看出负离子的分布规律和电子相似, 均在阴极鞘层边缘达到峰值, 而在鞘层区内密度较低. 这主要是由于氨气为电负性气体, 电子被背景 NH_3 分子吸附形成负离子, 因而在电子密度较大的区域负离子的密度也相对较高. 从图中可知, NH_2^- 为主导的负离子, 这主要是由于 H^- 离子易与背景 Ar 原子发生电荷转换反应 $\text{H}^- + \text{Ar} \rightarrow \text{H} + \text{Ar} + \text{e}$ 而引起密度迅速下降.

图 4 可以看出从 $x = 1.25 \text{ mm}$ 至 $x = 1.5 \text{ mm}$ 的放电区域, 电场强度较小且接近常数 0.78 kV/cm , 正、负电荷的密度近似相等且保持不变, 称为等离子体正柱区. 由于气体间隙较小, 正柱区的长度较短. $x = 1 \text{ mm}$ 至 $x = 1.25 \text{ mm}$ 区域为阳极辉区, 正离子受阳极的排斥而在靠近阳极处密度极低.

所以, 本文模拟的放电过程存在阴极位降区、负辉区、法拉第暗区及正柱区等辉光放电的典型区域, 为 Ar/ NH_3 APGD.

3.3 中性粒子密度的时空分布

图 5 为主要中性粒子密度的时空分布图.

图 5(a) 所示的亚稳态粒子 Ar^* 密度在负辉区密度最大, 这是由于在该区中因阴极位降加速而形成的快电子极易碰撞激发 Ar 原子形成亚稳态粒子 Ar^* , 而 Ar^* 又会与 NH_3 分子发生潘宁碰撞电离过程, 这被认为是 Ar 气中形成 APGD 的重要原因^[14].

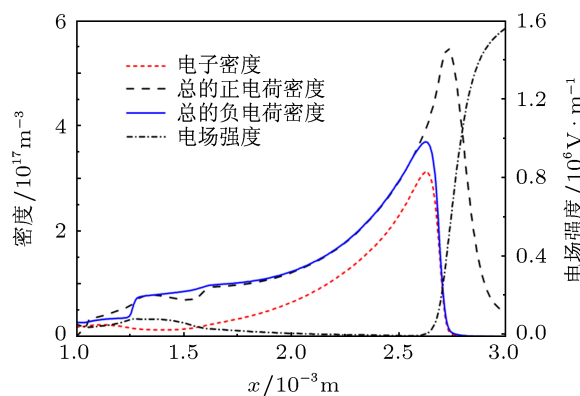


图 4 电流峰值时的电子、正负电荷密度与电场分布

图 5 中其他中性粒子密度在两侧介质附近密度较大, 在中间区域密度均较小, 这主要是由于靠近阴极区域为电子、离子及亚稳态粒子等活性粒子密度较大的区域, 等离子体化学反应最为剧烈, 生成的各种中性分子的数目也相对较多. 由于中性粒子的扩散速度相对较慢, 在下次放电到来时前次放电产生的粒子尚未完全扩散, 而新的阴极区域又会产生大量的中性粒子, 从而形成靠近两侧介质处密度较大的空间分布. 图 5(b)–(e) 可见对于 NH_3 分解形成的激发态中性粒子, NH 的峰值密度最大, 而 NH_2 和 N_2H_3 的峰值密度也均在 10^{18} m^{-3} 数量级, 为主要的激发态中性分子, 这主要是由于潘宁碰撞过程 $\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{Ar}$ 和 $\text{NH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + \text{Ar}$ 的速率较高会产生大量的 NH 和 NH_2 ^[28], 而这两种粒子会发生反应 $\text{NH}_2 + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3$ 而形成 N_2H_3 ; 而 N_2H_4 的峰值密度在 10^{14} m^{-3} 数量级, 密度相对较小, 主要来源于三体碰撞反应 $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{Ar}$, 该反应也是激发态分子 NH_2 损失的重要途径^[18]. 图 5(f), (g) 可见 H_2 分子的峰值密度在 10^{18} m^{-3} 数量级, 是 Ar/ NH_3 DBD 的主要稳态产物之一^[18], 它的主要产生反应是 $\text{NH}_3 + \text{Ar} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{Ar}$, 虽然该反应的速率系数较小, 但由于背景粒子的密度较大, 成为 H_2 分子的主要产生途径^[19]; N_2 分子

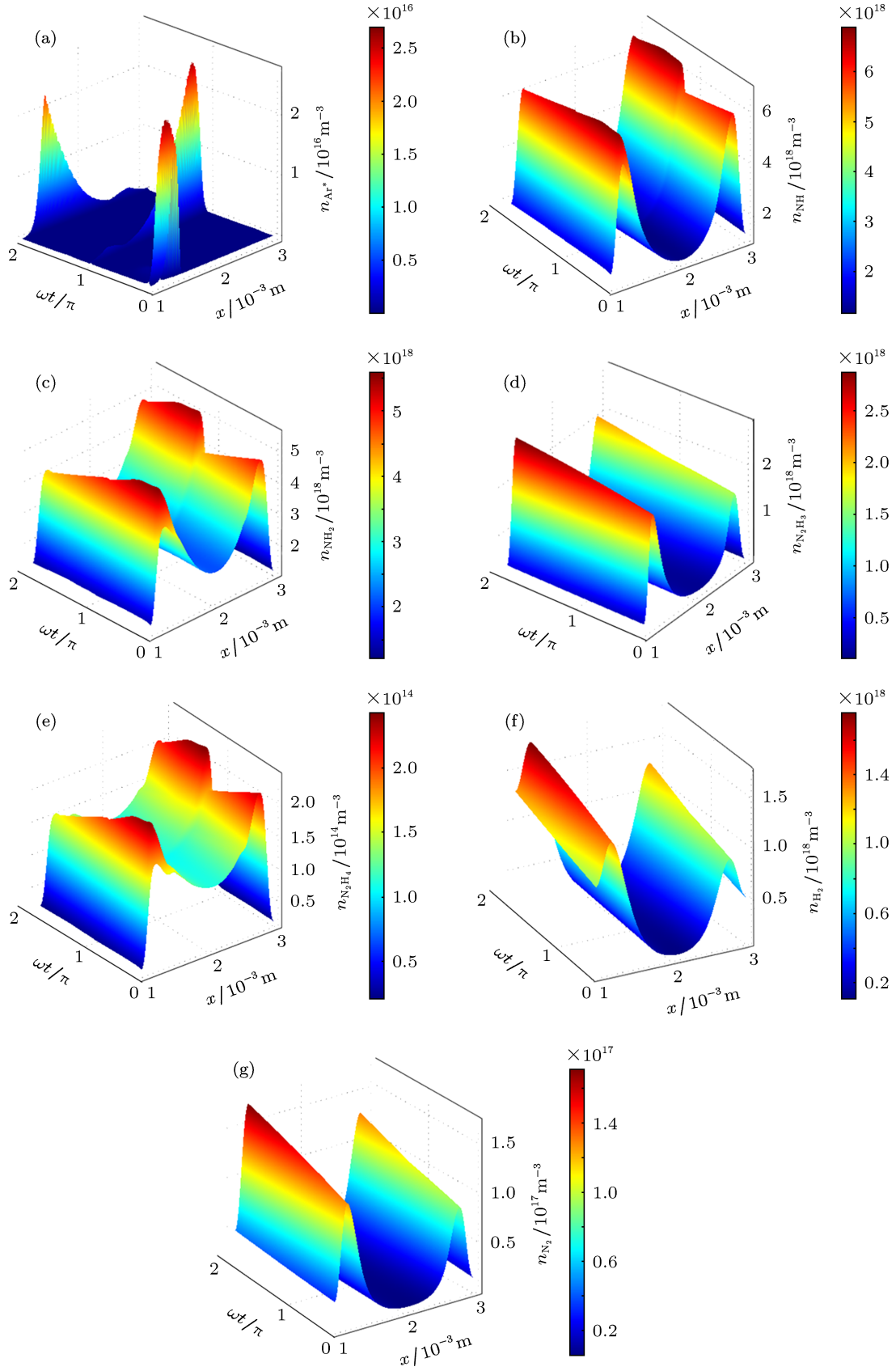


图5 主要中性粒子密度的时空分布 (a) $n_{\text{Ar}^*}(x, t)$; (b) $n_{\text{NH}}(x, t)$; (c) $n_{\text{NH}_2}(x, t)$; (d) $n_{\text{N}_2\text{H}_3}(x, t)$; (e) $n_{\text{N}_2\text{H}_4}(x, t)$; (f) $n_{\text{H}_2}(x, t)$; (g) $n_{\text{N}_2}(x, t)$

的峰值密度在 10^{17} m^{-3} 数量级, 较高密度的 N_2 分子主要通过反应 $\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$ 形成, 虽然该反应的速率系数较小, 但由于 NH 分子为主要的激发态分子, 数目相对较多, 因而 N_2 分子也成为主要的稳态分子产物^[19].

4 结 论

本文建立了大气压 Ar/NH_3 DBD 的一维流体自洽仿真模型, 应用有限元方法进行数值求解. 通过对介质表面电荷密度的周期演化过程的分析,

表明气体间隙的周期击穿过程主要由气隙电压控制, 并受气隙两侧介质极板上积聚的表面电荷的影响. 通过对气隙间粒子密度和电场强度的时空演化过程的分析表明本文的放电过程存在阴极位降区、负辉区、法拉第暗区、等离子体正柱区等辉光放电的典型区域, 放电模式为 APGD. 在 Ar/NH_3 APGD 等离子体中, 主要的正离子为 NH_3^+ , 其次为 Ar_2^+ ; 主要的负离子为 NH_2^- , 而 H^- 负离子的密度相对较低; NH_3 分解产生的主要的激发态分子为 NH , NH_2 和 N_2H_3 , 而最终的稳态产物主要是 N_2 和 H_2 .

- [1] Luo H Y, Wang X X, Mao T, Liang Z, Lv B, Guan Z C, Wang L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4298 (in Chinese) [罗海云, 王新新, 毛婷, 梁卓, 吕博, 关志成, 王黎明 2008 物理学报 **57** 4298]
- [2] Li C R, Wang X X 2002 *High Voltage Engineering* **28** 41 (in Chinese) [李成榕, 王新新 2002 高电压技术 **28** 41]
- [3] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, Okazaki S 1988 *J. Phys. D* **21** 838
- [4] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R B, Ségur P, Mayoux C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2950
- [5] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J, Behnke J F 2002 *J. Phys. D* **35** 751
- [6] Golubovskii Y B, Maiorov V A, Behnke J, Behnke, J F 2003 *J. Phys. D* **36** 39
- [7] Zhang P, Kortshagen U 2006 *J. Phys. D* **39** 153
- [8] Choi Y H, Kim J H, Hwang Y S 2006 *Thin. Solid. Films.* **506/507** 389
- [9] Maiorov V A, Golubovskii Y B 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** S67
- [10] Wang Y H, Wang D Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1694 (in Chinese) [王艳辉, 王德真 2003 物理学报 **52** 1694]
- [11] Wang Y H, Wang D Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1295 (in Chinese) [王艳辉, 王德真 2005 物理学报 **54** 1295]
- [12] Lv B, Wang X X, Luo H Y, Liang Z 2008 *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy* **27** 63 (in Chinese) [吕博, 王新新, 罗海云, 梁卓 2008 电工电能新技术 **27** 63]
- [13] Massines F, Gherardi N, Naudé N, Ségur P 2009 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 1
- [14] Brandenburg R, Navrátil Z, Jánský J, St'ahel P, Trunec D, Wagner H E 2009 *J. Phys. D* **42** 085208
- [15] Massines F, Gherardi N, Naudé N, Ségur P 2005 *Plasma Phys. Control. Fusion* **47** B577
- [16] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, Kimura Y 1993 *J. Phys. D* **26** 889
- [17] Lieberman M A, Lichtenberg A J 1994 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (1st Edn.) (New Jersey: Wiley-Interscience) p121
- [18] Fateev A, Leipold F, Kusano Y, Stenum B, Tsakadze E, Bindslev H 2005 *Plasma Process. Polym.* **2** 193
- [19] Li Z, Zhao Z, Li X H 2012 *Phys. Plasmas* **19** 033510
- [20] Balcon N, Hagelaar G J M, Boeuf J P 2008 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 2782
- [21] Zhang Z H, Shao X J, Zhang G J, Li Y X, Peng Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 045205 (in Chinese) [张增辉, 邵先军, 张冠军, 李娅西, 彭兆裕 2012 物理学报 **61** 045205]
- [22] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Source Sci. Tech.* **14** 722
- [23] De B K, Bogaerts A, Gijbels R, Goedheer W 2004 *Phys. Rev. E* **69** 056409
- [24] Nienhuis G J, Goedheer W J, Hamers E A G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 2060
- [25] Moravej M, Yang X, Barankin M, Penelon J, Babayan S E, Hicks R F 2006 *Plasma Source Sci. Tech.* **15** 204
- [26] Min B K, Lee S H, Park H G 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 349
- [27] Dyatko N A, Ionikh Y Z, Kochetov I V, Marinov D L, Meshchanov A V, Napartovich A P, Petrov F B, Starostin S A 2008 *J. Phys. D* **41** 055204
- [28] Arakoni R A, Bhoj A N, Kushner M J 2007 *J. Phys. D* **40** 2476
- [29] Sharp T, Dowell J 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 3024
- [30] Cook D C, Haydon S C 1984 *IEE Proc. Sci. Meas. Tech.* **131** 145
- [31] Cook D C, Haydon S C 1984 *IEE Proc. Sci. Meas. Tech.* **131** 153
- [32] Morrow R, Sato N 1999 *J. Phys. D* **32** L20
- [33] Codina R 1998 *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* **156** 185

Modelling study of dielectric barrier glow discharge in Ar/NH₃ mixture at atmospheric pressure*

Zhang Zeng-Hui Zhang Guan-Jun[†] Shao Xian-Jun Chang Zheng-Shi
Peng Zhao-Yu Xu Hao

(State Key Lab of Electrical Insulation and Power Equipment, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 10 June 2012; revised manuscript received 15 July 2012)

Abstract

In order to investigate the mechanism of dielectric barrier glow discharge in Ar/NH₃ mixture at atmospheric pressure, a multiple particles self-consistent coupled fluid model is proposed. And the finite-element method is used in the numerical calculation model, so the periodically varying waveforms of gas voltage, dielectric surface charge density and discharge current density are investigated. The spatial and temporal distributions of charged and neutral particles density and space electrical field strength are also obtained. The simulation results show that the periodic breakdown process of the gas gap is controlled by the gas voltage, and affected by dielectric surface charges. The spatiotemporal distributions of charged particle density and electrical field strength show that the discharge under conditions considered in this model is a typical atmospheric pressure glow discharge, and that in the discharge process there exist an obvious cathode fall region, a negative glow region, a Faraday dark space, and a positive column region. In the Ar/NH₃ plasma, the dominant positive ions are NH₃⁺, and the next ions are Ar₂⁺; the dominant negative ions are NH₂⁻; the main radical molecule products of ammonia decomposition are NH, NH₂, and N₂H₃, but the main final stable products are N₂ and H₂.

Keywords: dielectric barrier discharge, atmospheric pressure glow discharge, low temperature plasma, fluid model

PACS: 52.80.Hc, 51.50.+v

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 51125029).

[†] E-mail: gizhang@mail.xjtu.edu.cn