

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika instituut

Christian Robin Reino

Näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient erinevates CO₂:Ar gaasisegudes

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendaja: Rasmus Talviste, PhD

Tartu 2023

Näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient erinevates CO₂:Ar gaasisegudes

Külmi atmosfäärirõhulisi Ar:CO₂ plasmasid kasutatakse värskete toiduainete steriliseerimiseks, gaasidetektorites ning CO₂ muundamises. Külmade atmosfäärirõhuliste plasmade rakenduste optimeerimiseks on vaja määrata ionisatsiooni iseloomustav suurus, näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient. Käesoleva töö eesmärk oli eksperimentaalselt määrata näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient erinevates Ar:CO₂ gaasisegudes. Uurimismeetodina kasutati pingestatud elektrootide vahele tekitatud mitte-iseseisvat statsionaarset Townsendi pimelahendust. Näiv efektiivne ionisatsioonikoefitsient määrati lahendusvoolu ja elektrootide vahekauguse sõltuvusest, kasutades lineaarse regressiooni meetodit. Teoreetilised arvutused sooritati Boltzmanni valemi numbrilise lahendajaga BOLSIG+. Kleepumine ei ole Ar:CO₂ gaasisegudes taandatud elektrivälja tugevuse vahemikus 30 - 1000 Td olulise tähtsusega. Erinevused eksperimentaalselt ning teoreetiliselt määratud väärtuste vahel kasvavad Ar osakaalu suurenedes ning taandatud elektrivälja tugevuse vähenedes. Võimalik ionisatsiooni suurendav protsess Ar:CO₂ gaasisegudes on Penningi ionisatsioon.

Märksõnad: Statsionaarne Townsendi pimelahendus, näiv efektiivne ionisatsioonikoefitsient, Ar ja CO₂ gaasisegud

CERCs: P240 (Gaasid, vedelike dünaamika, plasma)

Apparent effective ionization coefficient in Ar:CO₂ gas mixtures

Ar:CO₂ cold atmospheric plasmas have been applied for food sterilization, gas detectors and CO₂ conversion. To optimize cold atmospheric plasmas for applications, precise knowledge of apparent effective ionization coefficient is required. The aim of this study is to experimentally measure apparent effective ionization coefficient in different Ar:CO₂ gas mixtures. Steady-state non-self-sufficient Townsend discharge was utilized in this study. Apparent effective ionization coefficients were determined from the dependence of current on electrode distance, using linear regression method. Theoretical calculations were made using Boltzmann equation numerical solver BOLSIG+. Attachment is non-significant in Ar:CO₂ mixtures in reduced electric field strength range of 30 - 1000 Td. The discrepancy between experimentally and theoretically determined values increased with the increase of Ar in the mixture and with the decrease of reduced electric field strength. Penning ionization is a potential ionization enhancing process in Ar:CO₂ gas mixtures.

Keywords: Steady-state Townsend discharge, apparent effective ionization coefficient, Ar and CO₂ gas mixtures

CERCs: P240 (Gases, fluid dynamics, plasmas)

Sisukord

Sissejuhatus	4
1 Valdkonna ülevaade	6
1.1 Gaaslahendus	6
1.1.1 Gaaslahenduse tekkimine	6
1.1.2 Gaaslahenduse režiimid	7
1.1.3 Taandatud elektrivälja tugevus	8
1.1.4 Pascheni kõverad	9
1.2 Gaaslahenduses toimuvad protsessid	12
1.2.1 Laviinpaljunemine	12
1.2.2 Sekundaaremissioon	13
1.2.3 Kleepumine	13
1.2.4 Näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient	14
1.3 Elektronide energia jaotusfunktsioon	15
2 Metoodika	17
2.1 Katseseade	17
2.1.1 Katseseadme kirjeldus	17
2.1.2 Katseseadme justeerimine	19
2.1.3 Townsendi lahenduse töövahemiku leidmine	19
2.2 Katse käik	21
3 Andmetöötlus	22
3.1 Townsendi näiva efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi määramine	22
3.2 Määramatuste hindamine	24
3.3 Teoreetilised arvutused efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi leidmiseks	25
4 Tulemused	27
4.1 Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ määramine CO ₂ gaasis	27
4.2 Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ määramine Ar:CO ₂ gaasisegudes	29
5 Kokkuvõte	32
Viidatud kirjandus	35

Sissejuhatus

Igapäeaelus kohtame ainet peamiselt gaasilises, vedelas ja tahkes olekus. Tahket olekut iseloomustab kristalliline struktuur, kus struktuuri seoseenergia on suurem, kui osakeste kineetiline energia. Süsteemi energiat suurendades, osakeste kineetiline energia suureneb ning kui kineetiline energia ületab struktuuri seoseenergiat, sulab tahke aine vedelikuks. Suurendades energiat veel, hakkavad osakesed vedelikust aurustuma ning kui aurustumise kiirus on suurem kui kondenseerumise kiirus, muutub aine gaasiks. Energia edasise suurenemise korral muutub osakeste kineetiline energia piisavaks, et omavahelistel kokkupõrgetel toimub osakeste ioniseerimine. Sellist ainet olekut, kus aine osakesed on osaliselt või täielikult ioniseeritud, nimetatakse plasmaks.

Plasma on universumis kõige laialdasemalt levinud aine agregaatolek ning peale plasmaga seotud loodusnähtuste on tänapäeva ühiskonnas aina tähtsamaks muutumas inimtekkeline plasma. Inimtekkelisi plasmasid võib jaotada kaheks: kuumad plasmasid, kus elektronid, ioonid ning neutraalid on termilises tasakaalus ning külmad plasmasid, kus elektronide energia võib olla mitu suurusjärku kõrgem kui raskematel osakestel (ioonidel ning neutraalidel). Külmade atmosfäärirõhuliste plasmasid tekitamiseks ei ole vajalik alarõhk ning plasmasse sisseantav energia muudetakse ergastatud või ioniseeritud osakesteks mitte soojuseks. Külmasid atmosfäärirõhulisi plasmasid kasutatakse plasma meditsiinis haavade steriliseerimiseks, hambaraviks, vähiraviks ning kudede regenerereerimiseks [1, 2, 3], pindade füüsikaliste või keemiliste omaduste muutmiseks [4, 5], toiduainetöötlemiseks [6] ning CO₂ muundamiseks [7]. Plasma eelis CO₂ muundamisel on CO₂ molekulide astmeline ergastamine kuni CO₂ molekuli lagunemiseni, mis tõttu gaasi temperatuur püsib võrdlemisi madal võrreldes termilise lagunemisega, kus palju energiat kulub gaasi soojendamisele. Üks olulisemaid kasvuhoone gaase on CO₂, kuid samaaegselt on CO₂ ka tooraineks süsinikubaasil kemikaalidele. CO₂ plasmale argooni lisamine vähendab läbilöögi pinget ja suurendab dissotsiatsioonikiirust, seetõttu suureneb CO₂ muundamine. Puuduseks on energiaefektiivsuse langemine, sest osa plasma sisendvõimsust läheb argooni ergastamiseks ja ioniseerimiseks [8, 9].

Plasma efektiivseks kasutamiseks rakendustes ja konkreetsete rakenduste jaoks optimeerimiseks on vajalik mõista ning kirjeldada plasmas toimuvaid protsesse ja neid iseloomustavaid suurusi. Üheks huvipakkuvaks plasma uurimise võimaluseks on gaaslahendus, kus välise elektrivälja mõjul kiirendatakse elektrone, mis kokkupõrgetel molekulide või aatomitega ioniseerivad nad. Üks oluline ionisatsiooni kirjeldav suurus gaaslahenduses on Townsendi esimene ionisatsioonikoefitsient, mis kirjeldab elektronide paljunemist elektronide kokkupõrgetel aatomite või molekulidega liikumisel elektriväljas. Gaaslahendust iseloomustavad suurused on määratud elektrivälja ning gaasirõhuga, mis võetakse kokku üheks suuruseks: elektrivälja jagatiseks osakeste arvtihedusega, mida nimetatakse taandatud elektriväljaks. Uurides gaaslahenduses toimuvate protsesside

sõltuvust taandatud elektriväljast, on võimalik määrata erinevaid gaasisegusi iseloomustavaid suurusi.

Townsendi lahenduses ehk pimelahenduses on taandatud elektrivälja tugevus ühtlane kogu gaaslahenduse ulatuses, mis võimaldab suure täpsusega mõõta erinevate gaaside või gaasisegude näivat efektiivset ionisatsioonikoefitsienti [10, 11, 12]. Varasemalt on määratud näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsienti sõltuvust taandatud elektrivälja tugevusest süsihappegaasis [13, 14] ja argoonis [15]. Lisaks on võimalik numbriliselt arvutada segude efektiivset ionisatsioonikoefitsienti [16], aga süstemaatilist katselist uuringut näivast efektiivsest ionisatsioonikoefitsiendist erinevates Ar:CO₂ segudes senini tehtud ei ole.

Käesoleva töö eesmärk on eksperimentaalselt määrata erinevates CO₂:Ar gaasisegudes näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient üle laia taandatud elektrivälja väärtuste vahemiku ning võrrelda tulemusi BOLSIG+ mudeli põhjal arvutatud väärtustega. Lisaks võrdleme eksperimentaalseid tulemusi varem leitud CO₂ efektiivse ionisatsioonikoefitsiendiga.

Töö viidi läbi kasutades Tartu Ülikooli Plasmafüüsika laboris seadistatud katseseadet, mis võimaldab mõõta efektiivset ionisatsioonikoefitsienti erinevatel Ar ja CO₂ kontsentratsioonidel, gaasi rõhkudel ning elektrivälja tugevustel. Mõõtmised tehti taandatud elektrivälja vahemikus 30 - 1000 Td, rõhuvahemikus 10 - 800 Torr ning argooni sisaldustel 1 - 100%.

1 Valdkonna ülevaade

1.1 Gaaslahendus

Mõiste plasma kirjeldab väga laialdaste omadustega süsteeme, kuid kõigil neil on ühine omadus - nad sisaldavad omavahel interakteeruvaid vabaid elektrone ning ioone. Lihtsaim plasmat kirjeldav suurus on ionisatsiooniaste:

$$\varphi = \frac{\rho_c}{N} \quad (1.1)$$

kus ρ_c on laetud osakeste arvtihedus ning N on neutraalsete osakeste arvtihedus.

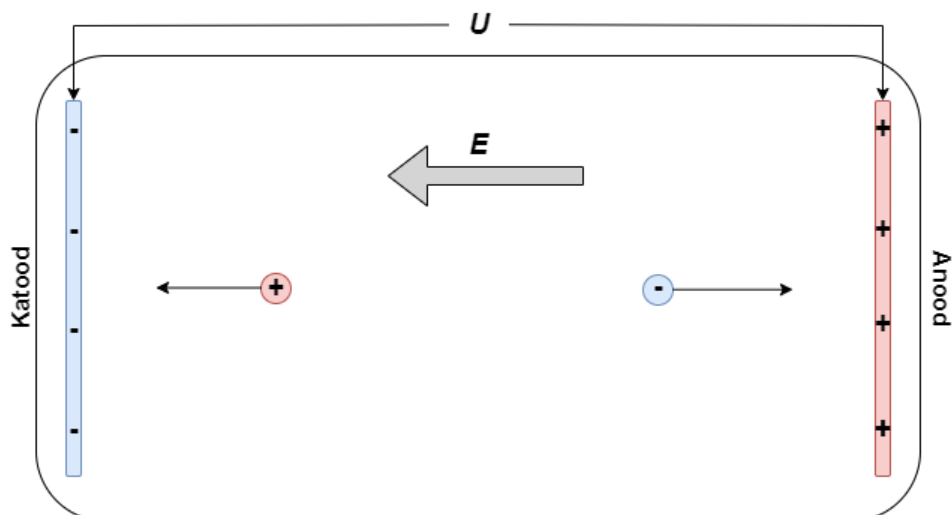
Selles töös uurime madala ionisatsiooniastmega külmasid plasmasid, kus elektronide kineetiline energia on kõrge, kuid molekulide või aatomite kineetiline energia jääb ruumitemperatuuriga tasakaalu. Üheks enimkasutatavaks ning ka selles töös rakendatavaks uurimismeetodiks on gaaslahendus, kus välise elektrivälja mõjul (pingestades kaks paralleelset elektroodi) tekitatakse lahenduses elektrivool.

1.1.1 Gaaslahenduse tekkimine

Tavaolekus on gaasi aatomid ja molekulid neutraalsed ning gaas on dielektrik, s.t. ei juhi elektrit. Gaaslahendus tekib, kui dielektriline gaas muutub elektrit juhtivaks sest tekivad vabad laengukandjad, mille liikumine elektriväljas tekitab elektrivoolu. Selle algpõhjuseks on looduslik radioaktiivsus, mis tekitab gaasis üksikud vabad laengukandjad (ioonid ja elektronid). Rakendades gaasile välise elektrivälja (joonis 1.1), hakkavad laetud osakesed elektriväljas kiirendavalt elektrootide poole liikuma.

Laengukandjate (just elektronide, sest ionide mass on mitme suurusjärgu võrra suurem) liikumisel elektriväljas kasvab nende kineetiline energia ning kui see ületab molekulide ergastus või ioniseerimisenergia siis elektronide kokkupõrgetel aatomite või molekulidega ergastavad või ioniseerivad nad. Kui sellisel elektronide liikumisel elektriväljas tekib vähem elektrone kui süsteemist kaob difusiooniga seintele ja elektrootidele, on tegemist mitteiseseisva lahendusega, kus lahenduse säilitamiseks on vaja süsteemi pidevalt tekitada algelektrone. Kui aga elektronide laviinpaljunemisel tekib rohkem elektrone kui difusiooniga kaob, tekib iseseisev gaaslahendus. Algelektrone saab süsteemis tekitada näiteks kasutades fotoelektrilist efekti või termoemissiooni. Fotoefekt seisneb suure sagedusega footoni langemisel metalli pinnale ning footoni neeldumisega kaasneval elektroni emissioonil pinnalt (juhul kui footoni energia on suurem metalli väljumistööst). Termoemissioon seisneb katoodi kuumutamise tagajärjel katoodi pinnalt väljuvate elektronide tekkel.

Elektriväljas tekkinud positiivsed ioonid triivivad katoodile, mis võib omakorda pörkumise taga-



Joonis 1.1. Klassikaline gaaslahenduse skeem. Pingeallikast rakendatakse elektrodidele pinge U . Tekkinud elektriväljas E kiirendatakse negatiivsed laengud anoodile ning positiivsed laengud katoodile.

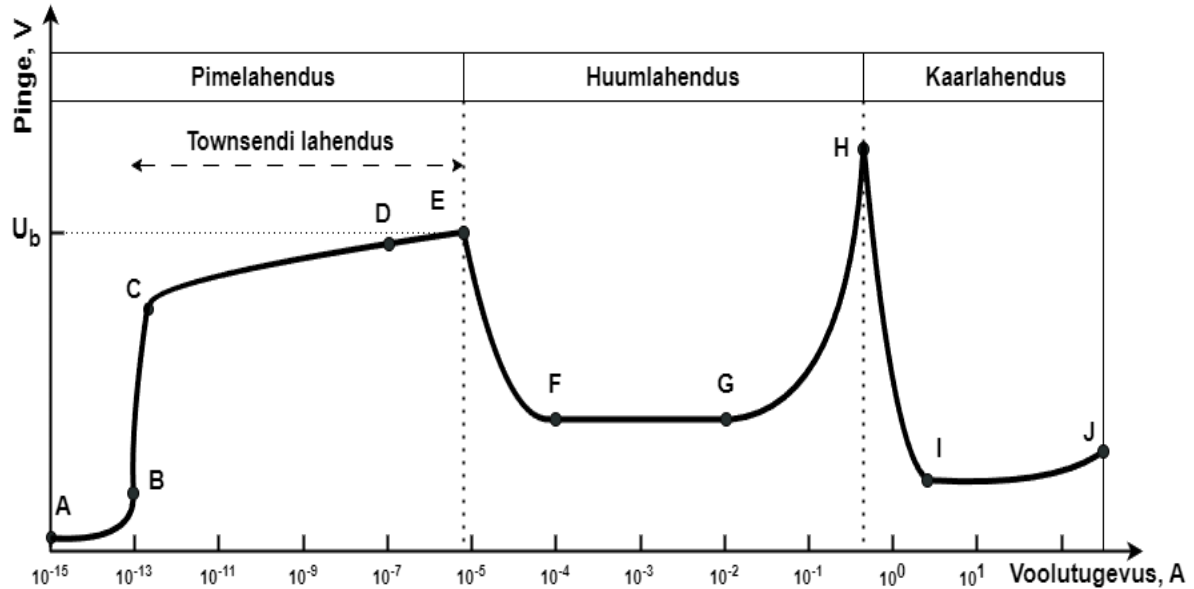
järjel vabastada uue elektroni ehk sekundaarelektroni. Kuigi selline efekt on väikse tõenäosusega, on gaaslahenduse vaatest tegemist olulise protsessiga, sest lahenduses toimuv laviinpaljunemine on eksponentsiaalse kasvuga. Anoodile langevad elektronid võivad samuti vabastada põrke käigus uusi elektrone, aga need elektronid kiirendatakse tagasi anoodile ja uusi elektrone lahendusse ei teki.

1.1.2 Gaaslahenduse režiimid

Sõltuvalt rakendatud pingest ja voolu tugevusest tekivad erinevad gaaslahendusrežiimid (joonis 1.2). Kui väliselt vabasid elektrone süsteemi ei lisata, kuid elektrodidel on rakendatud madal pinge, siis võib lahenduses olla väga väike voolutugevus, mis tuleneb molekulide ioniseerimisest kosmilise kiirguse või naturaalse radioaktiivsuse tõttu ning mis välja mõjul liiguvad elektrodidele. Selline voolutugevus on tihti juhusliku suurusega ning väga madal (punktid A-B).

Kui tõsta pinget ning süsteemi lisada vabu elektrone, hakkab ühel hetkel voolutugevus järsult kasvama – elektronid saavutavad piisava energia, et gaasi ioniseerida ning tekib elektronlaviin. Tegemist on Townsendi lahendusega mida iseloomustab väike ionisatsiooniate, elektronide ja neutraalide temperatuuri erinevus, elektronide ülekaal anoodi läheduses ning positiivsete ionide ülekaal ülejäänud lahenduses (vahemik C-E). Townsendi pimelahenduses, nagu nimigi viitab, silmnähtavat kiirgust ei teki. Pinge edasisel kastavamisel voolutugevus aeglaselt kasvab kuni pinge jõuab läbilöögipingeni (punkt E), kus voolutugevus hüppelist suureneb ning pinge elektrodide vahel väheneb, tekkinud on sõltumatu lahendus, mida nimetatakse huumlahenduseks.

Huumlahenduses on positiivsete ionide kontsentratsioon katoodi lähedal kõrge ning selle tõttu tulenev ruumlaeng on katoodi juures suur, elektriväli pole enam lahenduse lõikes konstantne ning protsessid on tugevalt mõjutatud ruumlaengust (punktid F-G). Kui katoodi temperatuur tõuseb väärtusele, millest alates pääsevad lahendusse termoemissiooni käigus vabanenud elektronid (punkt H), tekib kaarlahendus, mille käigus voolutugevus kasvab järsult ning pinge elektrodide vahel kukub. Gaasi temperatuur lahenduses võib kasvada tuhandete kelviniteni (punktid I, J).



Joonis 1.2. Tüüpilises gaaslahenduses pinge U ning voolutugevuse I sõltuvus erinevates lahendusrežiimides.

1.1.3 Taandatud elektrivälja tugevus

Gaaslahenduses toimuvad elektronide ning neutraalsete molekulide või aatomite vahel nii elastsed kui ka mitteelastsed (molekule või aatomeid ioniseerivad/ergastavad) põrked, olenevalt elektroni kineetilisest energiast ning neutraalide ionisatsiooni- või ergastusenergiast. Seetõttu on gaaslahenduses toimuvate protsesside kirjeldamiseks äärmiselt oluline teada kahe põrke vahelist elektroni kineetilise energia kasvu.

Elektronile mõjub elektrivälja tugevusega E jõud suurusega eE (e on elementaarlaeng). Läbides vahemaa pikkusega l saab elektron väljasuunalise kineetilise energia $E_K = eEl$. Asendades läbitud vahemaa l elektroni keskmise kahe põrke vahelise vahemaaga ehk keskmise vaba tee pikkusega $\lambda_e = \frac{1}{\sigma N}$, kus σ on kokkupõrke ristlõikepindala, ning N on neutraalsete osakeste arvtihedus, näeme, et kineetiline energia, mis elektron saab kahe põrke vahel on seetõttu $E_K = \frac{eE}{\sigma N}$. Järelikult energia, mis elektron saavutab kahe põrke vahel, sõltub elektriväljast E , osakeste tihedusest N ning kokkupõrke ristlõikepindalast σ .

Ideaalse gaasi olekuvõrrandist järeldatuna on osakeste arvtihedus $N = p/k_bT$. Kuna plasma ning

gaaslahenduse kirjeldamiseks kasutatavad peamised parameetrid on temperatuur, T , elektriväli, E , ning rõhk, p , siis näeme, et taandatud elektrivälja tugevus, E/N , sisaldab kõiki gaaslahenduse põhiparameetreid ning kõik peamised gaaslahenduses toimuvad protsessid on sellega kirjeldatud.

$$E/N = k_b \frac{E \cdot T}{N} \quad (1.2)$$

Oma olemuselt kirjeldab taandatud elektrivälja tugevus põhimõtteliselt energiahulka, mille elektron omandab kahe pörke vahel. Taandatud elektrivälja ühikuks on Townsend (Td), füüsiku John Sealy Townsend järgi ning suuruseks SI ühikutes on $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ Vm}^2$.

Üldiselt siiski elektrivälja rakendamisel osakeste kokkupõrgete tagajärjel gaasi temperatuur kasvab ning kõrge ionisatsiooniastme korral moonutavad tekkinud ruumlaengud elektrivälja ebaühtlaseks. Seetõttu on valemis (1.2) leitud taandatud elektrivälja tugevus lahenduses ebaühtlane ning raskendab gaaslahenduse kirjeldamist. Siiski võib valemit kasutada, kui hoida tekkinud laetud osakeste kontsentratsioon piisavalt madal, et saaksime lugeda nende poolt tekitatud ruumlaengu tühiseks võrreldes välise rakendatud elektriväljaga. Lisaks peab hoidma gaaslahendusele rakendatud võimsuse nii madalal, et gaasi temperatuur lahenduses ei kasvaks. Sellistele tingimustele vastab Townsendi pimelahendus.

1.1.4 Pascheni kõverad

Eeldame, et katoodilt väljub n_0 elektroni ning kõik elektronid suudavad esile kutsuda elektronlaviini. Sellisel juhul langeb anoodile $n = n_0 e^{\alpha d}$ elektroni, kus n_0 on katoodilt lahendusse pääsenud elektronide arv, α on Townsendi ionisatsioonikoefitsient ning d on elektroodidevaheline kaugus (täpsemalt peatükis 1.2.1). Iga ioniseeriva pörke korral tekib gaasilahendusse positiivneioon, see tähendab, et elektronlaviini tõttu tekib $n - n_0$ positiivset iooni, mis liiguvad elektrivälja tõttu tagasi katoodile. Sekundaaremisiooni tõttu katoodilt kiiratud elektronide arv on $n_+ = \gamma(n - n_0)$, kus γ on koefitsient, mis iseloomustab sekundaarsete elektronide vabastamise efektiivsust (täpsemalt peatükis 1.2.2). Kokku katoodilt lahkunud elektronide arv on $n_0 + n_+$ ning kokku anoodile langenud elektronide arv on $n = (n_0 + n_+)e^{\alpha d} = (n_0 + \gamma(n - n_0))e^{\alpha d}$. Nüüd tagasi katoodile jõuab $n - n_0 - n_+$ iooni ning nemad kiirgavad välja $n_+ = \gamma(n - n_0 - n_+)$ elektroni. Asendades viimasest võrrandist eelviimasesse sisse n_+ väärtuse, saame võrrandi kujul:

$$n = \frac{n_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (1.3)$$

Võrrand kirjeldab vabade elektronide arvu gaaslahenduses ning nimetatakse Townsendi kasvuvõrrandiks. Näeme, et juhul kui $1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1) = 0$ ehk $\alpha = \frac{\ln(\frac{1}{\gamma} + 1)}{d}$, kasvab anoodile jõudvate elektronide arv piiramatult ning gaasilahenduses toimub läbilööök ehk lahendus muutub

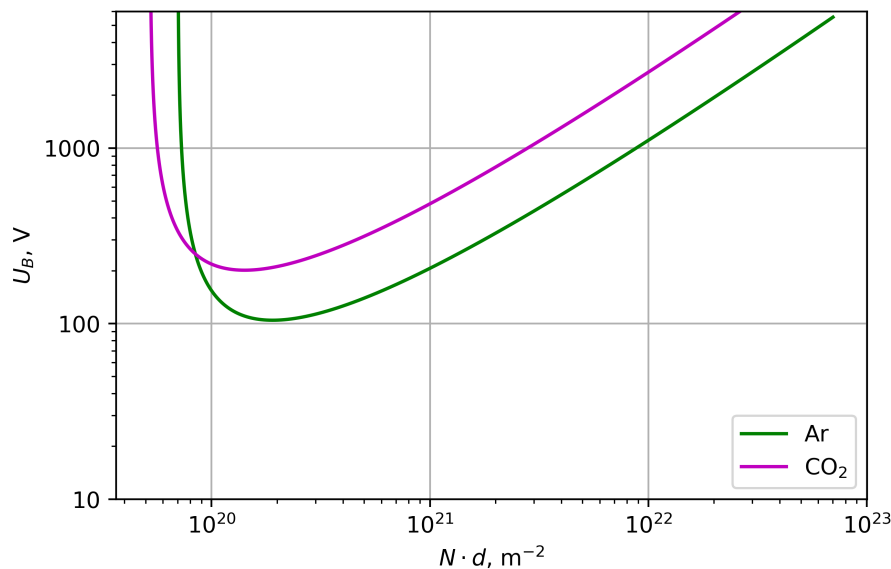
sõltumatuks. Lahendust, kus sekundaaremisiooni tõttu asendatakse laviinpaljunemist tekitanud elektronid, ehk lahenduse ülalhoidmiseks vajalikud elektronid tulenevad lahenduse käigus toimuvatest protsessidest, nimetatakse sõltumatuks lahenduseks. Asendades piiritingimusse sisse ionisatsioonikoefitseendi sõltuvuse taandatud elektriväljast (valem 1.8), saame leida elektrivälja tugevuse, millal toimub läbilööök ning läbilöögile vajaliku pinge:

$$\frac{\ln(\gamma^{-1} + 1) \cdot \frac{1}{d}}{N} = A e^{-\frac{B}{E/N}} \quad (1.4)$$

Avaldades E_b kui läbilöögi jaoks vajaliku elektrivälja ning arvutades läbilöögi pinge U_b leiame valemi:

$$U_B = \frac{B N d}{\ln(A N d) - \ln(\ln(\gamma^{-1} + 1))} \quad (1.5)$$

Näeme, et läbilöögipinge sõltub gaasi rõhust ning elektroodide vahekaugusest ning võime kirjutada, $U_b = f(Nd)$. Lisaks sõltub läbilöögipinge gaasikeskkonnast, mida kirjeldavad gaasist sõltuvad konstandid A ja B , mille väärtused argooni jaoks on $A = 12 \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ja $B = 180 \cdot \text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ning CO_2 jaoks on $A = 20 \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ ja $B = 466 \cdot \text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$ [17]. Valemit 1.5 nimetatakse Pascheni seaduseks, mis ütleb, et samade Nd väärtuse korral toimuvad gaasis sarnased protsessid. Argooni ja süsihappegaasi jaoks on kõverad toodud joonisel 1.3.



Joonis 1.3. Läbilöögipinge sõltuvus elektroodide vahekauguse ning osake arvtiheduse korrutisest Ar ja CO_2 gaasides.

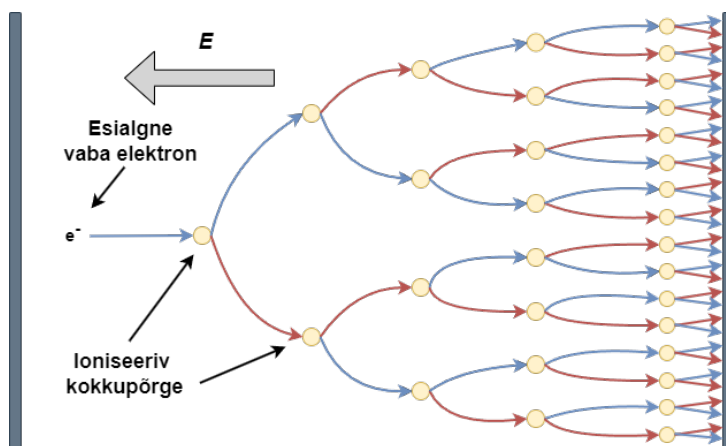
Näeme, et kui hoida elektroodide vahekaugust muutumatuna, siis osake arvtihedust ehk rõhku vähendades läbilöögipinge väheneb, sest elektronide vaba tee pikkus kasvab ning ioniseerimiseks

vajalik energia saavutatakse kergemini, kuni mingi väärtuseni, millest edasi hakkab läbilöögi pinge taas kasvama, sest kuigi elektronid saavutavad piisava energia molekulide ioniseerimiseks, siis gaasitihedus on nõnda väike, et elektron-neutraali vaheliste põrgete tõenäosus muutub väikseks ning ioniseerivate põrgete osakaal langeb. Kui hoida rõhk muutumatuna, siis elektrodidevahelist vahemaad langetades läbilöögipinge väheneb punktini, millal elektrodide vaheline kaugus on märgatav osa elektroni keskmise vaba tee pikkusest ning liikudes katoodilt anoodile elektron osaleb väikses arvus ioniseeritavates põrgetes enne katoodile jõudmist.

1.2 Gaaslahenduses toimuvad protsessid

1.2.1 Laviinpaljunemine

Kui elektriväljas kiirendatud elektron kokkupõrkel ioniseerib neutraalse aatomi või molekuli, vabastades selle tagajärjel teise elektroni, saavad mõlemad elektronid jätkata kiirenemist elektriväljas ning omakorda ioniseerida aatomeid või molekule (joonis 1.4). Selle tulemusena jõuab ühe algse elektroni tagajärjel anoodile suur hulk elektrone. Sellist eksponentsiaalselt kasvavat protsessi ni-



Joonis 1.4. Elektrodidevaheline laviinpaljunemine

metatakse laviinpaljunemiseks. Laviinpaljunemise käigus tekkinud positiivsed ioonid triivivad aeglaselt katoodi poole.

Elektronide arvulist kasvu laviinpaljunemises kirjeldatakse valemiga:

$$\frac{dN_e(x)}{dx} = \alpha(E/N) \cdot N_e(x) \quad (1.6)$$

kus N_e on elektronide arvtihedus ning α on Townsendi esimene ionisatsioonikoeffitsient, mis kirjeldab ühe elektroni kohta keskmist ioniseerivate põrgete arvu liikumisel ühe ühikulise pikkuse võrra elektriväljale vastupidises suunas. Kui ioonide poolt tekitatud ruumlaeng on võrreldes välise elektriväljaga tühine ning elektrodid on paralleelsed ja nende omavaheline vahekaugus on väiksem, kui nende joonmõõtmed, siis on taandatud elektrivälja tugevus ning α konstantsed terve vahemiku ulatuses. Sellisel juhul saame valemist 1.6 integreerides lahenduse kujul:

$$N_e(x) = N_{e0} e^{\alpha x} \quad (1.7)$$

kus $N_0(x = 0)$ on katoodilt väljuvate elektronide arv. Ionisatsioonikoeffitsiendi sõltuvuse hindamiseks elektriväljast tuletas Townsend empiirilise valemi kujul:

$$\frac{\alpha}{N}(E/N) = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{E/N}\right) \quad (1.8)$$

kus A ja B on gaasist sõltuvad konstandid, mille väärtused on määratud erinevate gaaside jaoks [17].

1.2.2 Sekundaaremissioon

Gaaslahenduses põrkuvad nii laetud kui neutraalsed osakesed nii elektroodide kui ka kambri seintega ning võivad vabastada elektrone või osaleda energiavahetuses, seetõttu on oluline mõista põhilisi pindadel toimuvaid protsesse. Kui neutraalsed molekulid või aatomid põrkuvad pinnaga, siis selle käigus kaotavad nad osa oma kineetilisest energiast pinnale. Eeldades, et kõige arvukamad protsessid ongi neutraalide omavahelised ja pindadega põrked ning, et gaasi ionisatsiooniaste on madal, võime eeldada, et neutraalsete molekulide temperatuur on võrdne katsevahendi ning toatemperatuuriga. Elektroni põrkumisel pinnaga reeglina “kaovad” nad pinna sisse ning seetõttu väheneb vabade elektronide arv gaaslahenduss, kuid eeldades, et elektronide kiiruse radiaalkomponent on tühine võrreldes elektrivälja suunalise komponendiga, võime eeldada, et selline elektronide kadu on tühine.

Gaaslahenduse jaoks tähtsaimaks protsessiks on positiivsete ionide põrked katoodiga. Kuigi positiivsed ioonid ei saa elektriväljas piisavalt kineetilist energiat elektroni vabastamiseks, siis positiivse iooni põrkamisel katoodiga haarab ioon katoodilt elektroni ehk rekombineerub. Kui rekombineerumise käigus vabanev energia, ΔW on piisav, võib rekombinatsiooni käigus vabaneda uus elektron.

Vabanenud elektrone nimetatakse sekundaarelektronideks ning positiivsete ionide kiirgusvoo ja sekundaarelektronide voo vahelist sõltuvust kirjeldab valem

$$N_s = \gamma_s \cdot N_p \quad (1.9)$$

kus γ_s on koefitsient, mis iseloomustab sekundaarsete elektronide vabastamise efektiivsust. γ kirjeldamiseks võib kasutada empiirilist valemit $\gamma = 0.016\Delta W$ [18], kus ΔW on funktsioon kahe elektroni, katoodilt väljunud rekombinatsioonis osalenud elektroni ning vabanenud elektroni, väljumistööst A , ning langeva iooni ionisatsioonienergiast E_i , kujul: $\gamma = 0.016(E_i - 2A)$. Sekundaarelektronid kiirenevad elektrivälja mõjul ning võivad algatada omakorda laviinpaljumise.

1.2.3 Kleepumine

Elektronegatiivsetes gaasides või elektronegatiivseid gaase sisaldavates segudes muutuvad oluliseks negatiivsete ionidega seotud protsessid. Elektroni kokkupõrkel neutraalse elektronegatiivse gaasi molekuliga, meie töös CO_2 molekuliga, võib elektron molekuli külge kleepuda, moodustades negatiivse iooni. Sarnaselt võib toimuda negatiivsetelt ioonidelt elektroni eemaldumine.

Peamiseks kleepumise protsessiks süsihappegaasis on [13]:



Negatiivsed O^- ioonid muutuvad CO_3^- ioonideks kolme keha protsessis [14]:



Sarnaselt ionisatsiooniga, on kleepumine gaaslahenduses paljudest raskestimääratavatest protsessidest sõltuv ning seetõttu kirjeldatakse seda kleepumiskoeffitsiendiga kujul:

$$\frac{dN(x)}{dx} = -\eta \cdot N(x) \quad (1.12)$$

kus η on kleepumiskoeffitsient, mis kirjeldab, kui palju elektrone kleepub aatomitele/molekulidele elektroni elektriväljale vastassuunas liikumisel ühe ühiku võrra.

1.2.4 Näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient

Elektronegatiivsetes gaasides või gaasisegudes on oluline määrata efektiivne ionisatsioonikoeffitsient $\alpha_{efe} = \alpha - \eta$, mis on defineeritud kui ühe elektroni ühikupikkusel teepikkuse läbimisel tekkivate elektronide hulk, millest on lahutatud kleepumisel kaduvate elektronide hulk. Kui efektiivne ionisatsioonikoeffitsient on negatiivne, siis elektronide arv lahenduses kahaneb ning gaaslahendust ei teki.

Tegelikkuses määratakse Townsendi pimelahendusega näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient $\alpha_{efe'}$, mis arvestab lisaks ionisatsioonile ja kleepumisele veel teisi gaasis või gaasisegudes toimuvaid summaarset ionisatsiooni mõjutavaid protsesse. Ionisatsiooni võivad mõjutada näiteks laengu ülekande protsessid, elektronide eraldumine negatiivsetelt ioonidelt ning Penningi ionisatsioon [19, 20]. Näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient avaldub kujul [21]:

$$\alpha_{efe'} = (\alpha' - \eta') \quad (1.13)$$

kus α' on näiline ionisatsioonikoeffitsient ja η' on näiline kleepumiskoeffitsient ning mõlemad võivad olla mõjutatud ülal loetletud protsessidest. Teadaolevalt ei ole süsihappegaasis elektronide lahtikleepumine nii CO_3^- kui ka O^- ioonidest olulise tähtsusega [14, 22].

1.3 Elektronide energia jaotusfunktsioon

Gaaslahenduse tähtsaimad protsessid, nagu molekulide ja aatomite ioniseerimine ja ergastamine, sõltuvad elektronide kineetilisest energiast [23, 24]. Isegi sekundaarprotsessid nagu sekundaarremissioon või ioonide vahelistel põrgetel laengu või ergastusenergia ülekandumine, sõltuvad kaudselt elektronide kineetilisest energiast. Näiteks sekundaarremissioon sõltub positiivsete ioonide arvust, mis sõltub omakorda elektronide kineetilisest energiast. Gaaslahenduses toimuvaid protsesse iseloomustab reaktsiooni kiiruskonstant, mis arvutatakse üldkujul:

$$k_k = \gamma \int_0^\infty E \sigma_k(E) F(E) dE \quad (1.14)$$

Kus $\gamma = \sqrt{\frac{2q}{m_e}}$, q on elektroni laeng, m_e on elektroni mass, E on elektroni energia, $\sigma(E)$ on reaktsiooni ristlõike pindala, $F(E)$ on elektronide energiajaotuse funktsioon (inglise keeles *Electron Energy Distribution Function*, EEDF) [25].

Reaktsiooni ristlõike pindala on reaktsiooni toimumise tõenäosust iseloomustav suurus, näiteks ionisatsiooni reaktsiooni korral võib ionisatsiooni ristlõiget mõista kui aatomile või molekulile tsentreeritud ringikujulist pindala, mille elektroni läbimise tagajärjel toimub osakese ioniseerimine. Argooni ja CO₂ jaoks on joonisel 1.5 toodud ionisatsiooni ristlõikepindala sõltuvus elektronide energiast.

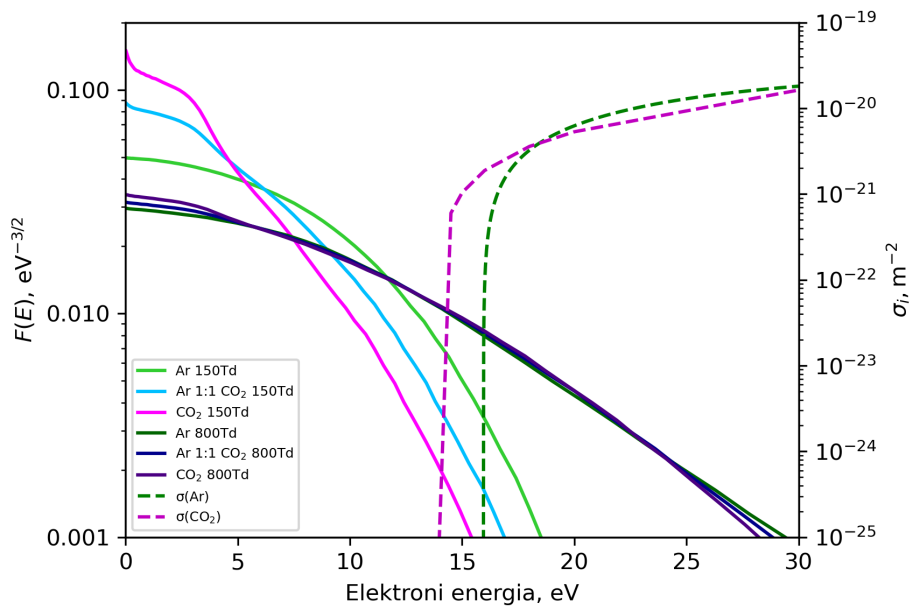
Täpse elektronide jaotusfunktsiooni leidmine on gaaslahenduse mõistes äärmiselt oluline, sest paljud protsessid on väga tundlikud väikestele energia muutustele, näiteks nagu molekulide ioniseerimine, mis sõltuvad elektronide jaotusfunktsiooni kõrgemate energiatega sabaotsast. Jaotusfunktsiooni leidmine on aga keeruline protsess, sest üldiselt on gaaslahendus termodünaamiliselt mittetasakaaluline protsess, kus elektronide temperatuur on mitu suurusjärku kõrgem kui aatomites ja molekulides. Elektronide energia jaotusfunktsiooni leidmiseks on võimalik numbriliselt lahendada Boltzmanni võrrand kujul:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nu \cdot \nabla f - \frac{e}{m} E \cdot \nabla_v f = C[f] \quad (1.15)$$

kus f on elektronide jaotus 6-dimensionaalses faasiruumis, ν on kiiruskoordinaadid, e on elementaarlaeng, m_e on elektroni mass, E on elektriväli, ∇_v on kiirus-gradient operaator ja $C[f]$ iseloomustab põrgete tagajärjel muutuse kiirust elektronide jaotuses [25].

Boltzmanni võrrandi lahendamisel tihti puuduvad analüütilised lahendused ning kasutatakse keerulisi ning arvutusmahukaid numbrimeetodeid koos mitmete lihtsustustega. Seetõttu kasutatakse EEDF-i leidmiseks näiteks Maxwelli või Druyvesteyn'i jaotuseid. Mõlemad jaotused ei kirjelda päris täpselt reaalseid gaasilahendusi, seetõttu täpsemate tulemuste saamiseks kasutatakse siiski

Boltzmanni võrrandi numbrilisi lahendajaid. Selles töös kasutatakse samuti Boltzmanni numbrilist lahendajat (BOLSIG+), millega leitud elektronide energia jaotusfunktsioonid on kujutatud joonisel 1.5 valitud gaaside ja gaasisegude jaoks.



Joonis 1.5. Pideva joonega on kujutatud elektroni energia jaotusfunktsioonid Ar, CO₂ ja Ar + 50% CO₂ korral taandatud elektrivälja tugevustel 150 Td ning 800 Td. Punktiirjoontega on kujutatud ionisatsiooni ristlõiked argooni ning süsihappegaasi jaoks.

2 Metoodika

Gaaslahenduse ionisatsiooni kirjeldava fundamentaalse suuruse (näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi) täpseks määramiseks on vaja täpselt kontrollida katse tingimusi: taandatud elektrivälja tugevust E/N , selle homogeensust üle lahendusvahemiku ning lahendusvoolu tugevuse I sõltuvust elektrodide vahekaugusest. Näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi määramise metoodika, lineaarse regressiooni meetod, peab olema täpne ning korrektne. Alles neid tingimusi täidetes on eksperimentaalselt mõõdetud väärtused ning teoreetiliselt leitud väärtuste võrdlusest võimalik teha järeldusi lahenduses toimuvate ionisatsiooni mõjutavate protsesside kohta.

Töö käigus mõõdeti näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient CO_2 :Ar gaasisegudes CO_2 osakaaluga: 1%, 3%, 5%, 10%, 20%, 50%, 80% ning 100%. Mõõtmised tehti kõikides segudes rõhkudel 10, 20, 200 ning 800 torri ning varieerides elektrodide vahekaugust vahemikus 0.1–5.5 mm. Erinevatel rõhkudel kasutatud E/N väärtused on toodud tabelis 2.1.

10 Torr	20 Torr	200 Torr	800 Torr
200 Td	100 Td	60 Td	40 Td
400 Td	150 Td	70 Td	50 Td
600 Td	300 Td	80 Td	60 Td
800 Td	450 Td	90 Td	70 Td
1000 Td	500 Td	100 Td	80 Td
		120 Td	90 Td
		140 Td	100 Td

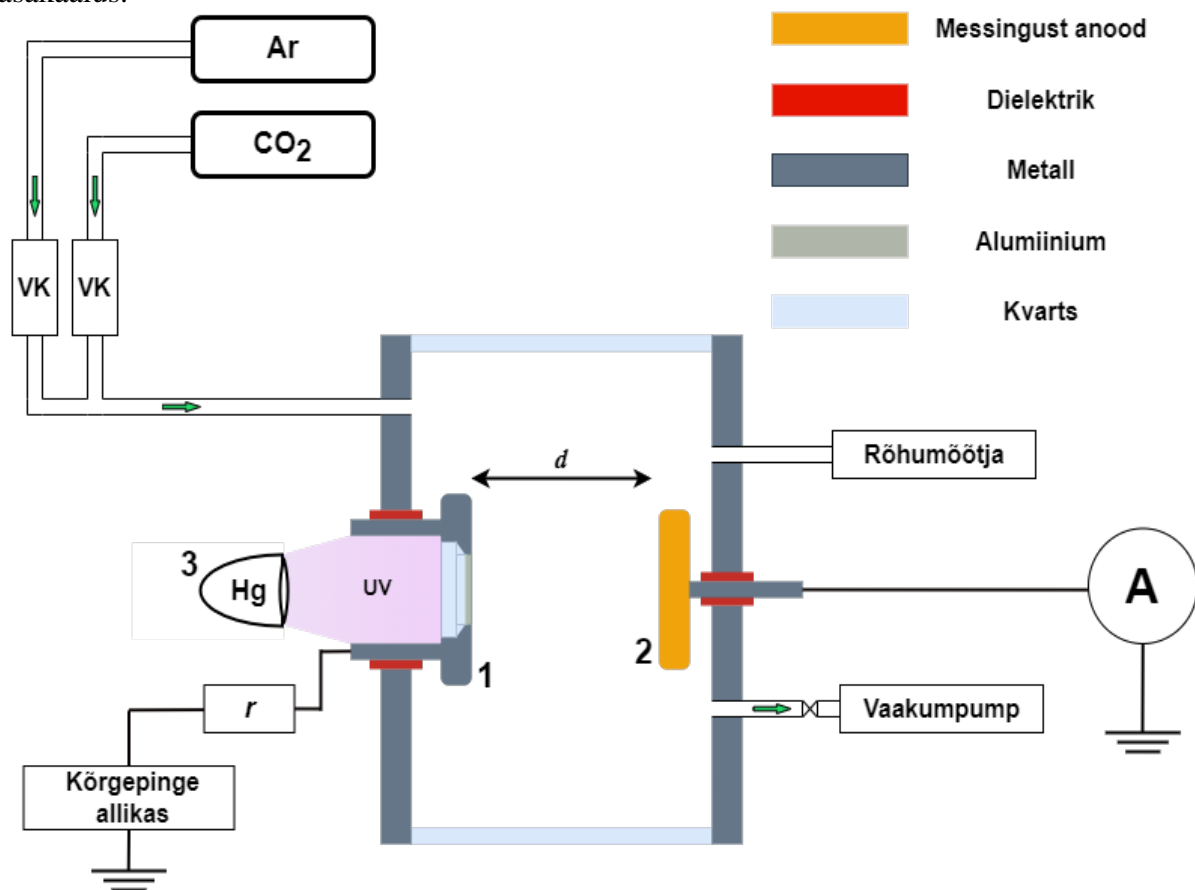
Tabel 2.1. Erinevatel rõhkudel kasutatud tüüpilised taandatud elektrivälja tugevuse väärtused.

2.1 Katseseade

2.1.1 Katseseadme kirjeldus

Töö viidi läbi kasutades joonisel 2.1 kujutatud alumiiniumist katsevahendit, mis võimaldab katseid läbi viia nii ala- kui ka ülerõhul. Gaaslahendus tekitati alumiiniumist katoodi ning mesisingist anoodi vahel. Katsekamperi külgedel on kvartsist aknad, mille kaudu saab gaaslahenduse piirkonda vaadelda. Katoodi poolläbilaskev piirkond saavutati kvartsile õhukese kihi alumiiniumi sadestamisel, kus sadestunud kihi paksus peab olema piisav, et tagada anoodil piisav elektrijuhtivus, kuid võimalikult õhuke, et läbi kvartsi kiiratud ultraviolettkiirguse mõjul metallist vabastatud elektronid jõuaksid lahendusvahemikku. Elektrodide suurused valiti selliselt, et lahenduspiirkonnas on tagatud ühtlane elektriväli. Anoodi raadius oli 12.5 mm, katoodi raadius oli 19 mm, millest poolläbilaskva osa raadius oli 9 mm. Esialgseid elektrone tekitatakse kiiritades katoodi poolläbipaistvat piirkonda elavhõbedalambiga.

Elektrivälja tugevust saab varieerida muutes elektroodide vahelist pinget U ning muutes anoodi ja katoodi vahekaugust d . Katoodile rakendati pinge U vahemikus 20 - 5000 V läbi voolutugevust piirava takisti ($r \approx 396 \text{ M}\Omega$) kõrgepinge allikaga Stanford Research Systems Inc, Model P350 (täpsusega 1 V). Arvutustes takistil tekkivat pingelangu $U = Ir$ ei arvestatud, sest voolutugevused jäid suurusjärku 10^{-12} kuni 10^{-9} A ning seetõttu pingelang ei ületa 2 V, mis on vähemalt suurusjärgu võrra väiksem mõõtmiste käigus rakendatud pingetest. Anoodi kaugus katoodist on reguleeritav 1 μm täpsusega, vahemikus 0.1 - 6 mm, kasutades digitaalse mõõdikuga (MIB-Messzeuge GmbH) varustatud mikromeetri peenreguleerimiskruvi. Vaakumkambrisse juhti Ar (puhtusastmega 5.0) ja CO_2 (puhtusastmega 5.0) soovitud segul kiirusel 0.04 - 0.3 l/min kasutades Alicat Scientific vookontrollereid. Rõhu mõõtmiseks oli vaakumkamber varustatud pie-soelektrilise mõõdikuga MKS 910. Vaakumkambrri rõhu reguleerimiseks vahemikus 10-800 Torr muudeti vaakumpumba ventiilide asendeid ja gaasivoo kiirust. Anood oli maandatud kasutades Keithley 6485 pikoampermeetrit koormuspingega 200 μV . Toatemperatuuriks mõõdeti $295 \pm 1 \text{ K}$ ning katsekambri temperatuuri hindamiseks eeldati, et toa- ning gaasisegu temperatuurid olid tasakaalus.



Joonis 2.1. Townsendi lahenduse lihtsustatud eksperimentaalne katseskeem, kus rohelised nooled näitavad gaasi liikumise suunda. 1 - poolläbipaistev alumiiniumist katood, 2 - messingist anood, 3 - elavhõbelamp.

2.1.2 Katseseadme justeerimine

Elektroodide paralleelsus on ühtlase elektrivälja E saavutamiseks äärmiselt tähtis, sest väike nurga muutus anoodi ja katoodi vahel muudab väikestel elektroodivahelistel kaugustel elektrivälja lahendusvahemikus ebahürtlaseks. Elektroodide paralleelsuse tagamiseks kasutati He-Ne laserit, mis suunati läbi väikese augu poolläbilaskvale katoodile. Laserkiir peegeldus osaliselt katoodilt tagasi, kuid osaliselt läbis poolläbipaistvat katoodi ning peegeldus tagasi anoodilt. Mõlemad peegeldunud kiired suunati tagasi augu tasapinnal olevale paberekraanile ning elektroodide paralleelsuse korral tekkisid interferentsi rõngad, mis justeeriti auguga kohakuti.

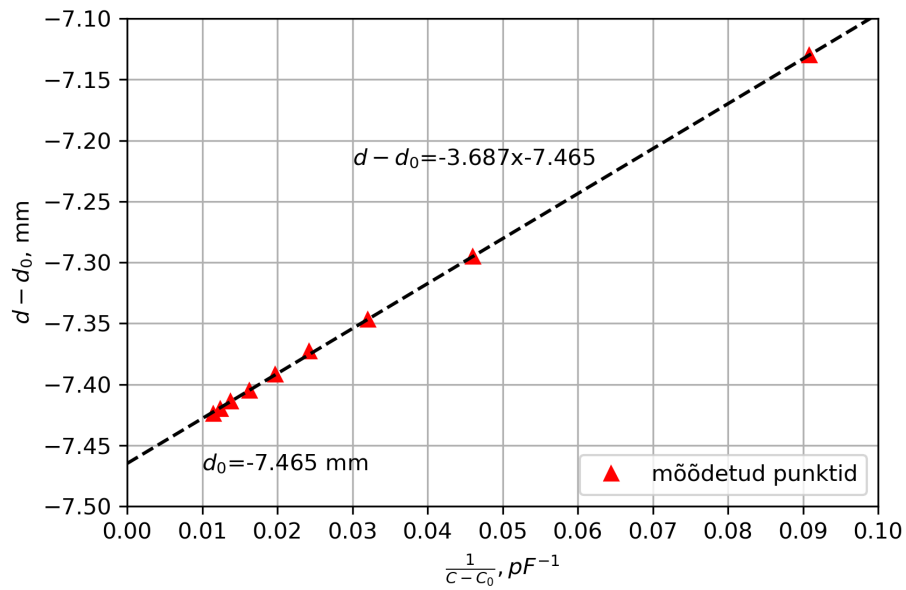
Katoodi ja anoodi vahelise kauguse täpne määramine oli tähtis läbilöögi välistamiseks ning taandatud elektrivälja tugevuse määramiseks. Vahekauguse mõõtmiseks oli tarvis teada mikromeetri nullpunkti ehk lugemi näitu elektroodide kokkupuutel. Füüsiliselt elektroode omavahel kokku viies kahjustuks katoodile ladestatud alumiiniumi kiht ning seetõttu kasutati elektroodide kokkupuutepunkti määramiseks kontaktivaba meetodit. Paralleelsed elektroodid moodustavad heas lähenduses paralleelse plaatkondensaatori, mille mahtuvus sõltub elektroodidevahelisest kaugusest $C = \frac{\epsilon A}{d-d_0} + C_0$ kus ϵ on absoluutne dielektriline läbitavus, A on elektroodide pindala, d_0 on mikromeetri näit elektroodide kokkupuutel ning C_0 on süsteemi vahekaugusest mitte sõltuv jääkmahtuvus. Sõltuvuse saame kirjutada ümber kujule:

$$d(C) = \frac{k}{C - C_0} + d_0 \quad (2.1)$$

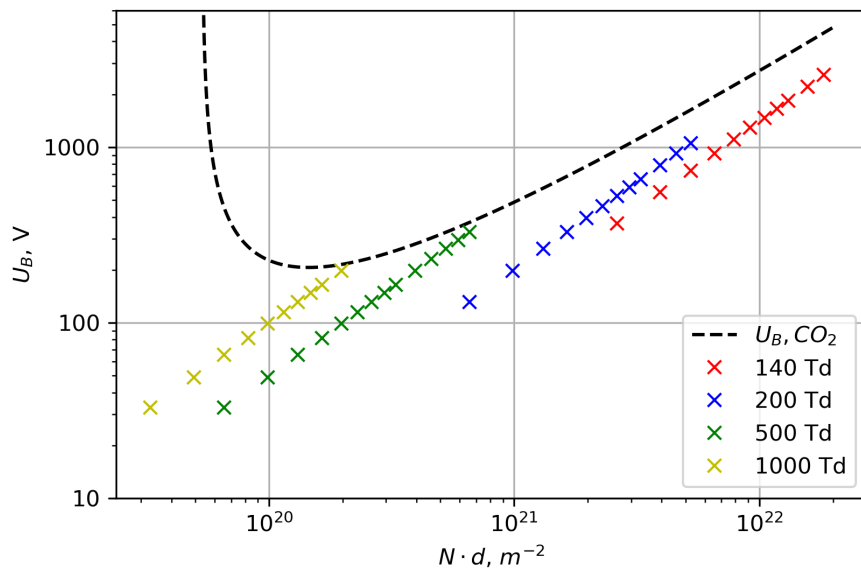
kus $k = \epsilon A$. Määrates mahtuvuse suurel vahekaugusel, kus mahtuvus on elektroodidevahelisest kaugusest sõltumatu, leiame C_0 . Mõõtes erinevatel mikromeetri näitudel elektroodidevahelise mahtuvuse saame leida täpse mikromeetri näidu elektroodide kokkupuutepunktis (joonis 2.2).

2.1.3 Townsendi lahenduse töövahemiku leidmine

Joonisel 2.3 on näidatud Pascheni kõver CO_2 jaoks ning erinevatel E/N väärtustel tehtud mõõtmispunktid. Enne mõõtmiste tegemist, oli tarvis teada vahemikku, milles tekib Townsendi pimelahendus, veendumaks, et vastavate Nd väärtuste korral ei ületaks katoodile rakendatud pinge läbilöögipinget ehk et oleks täidetud tingimus $U < U_B(Nd)$. Tingimuse mittetäitmise korral tekib lahenduses läbilööök, mis kahjustab katoodile ladestatud alumiiniumkihti ning mõõtmiste jätkamiseks tuleb katsevahend lahti võtta ning katoodile uus kiht alumiiniumit sadestada. Samas gaasisegus on võimalik mõõta efektiivset ionisatsioonikoefitsienti laias taandatud elektrivälja vahemikus, varieerides anoodi kaugust katoodist, rakendatud pinget ning gaasisegu rõhku katsekambris.



Joonis 2.2. Elektroodide süsteemi mahtuvuse kaudu elektroodide kokkupuutepunkti leidmine.



Joonis 2.3. Townsendi pimelahenduse vahemik CO_2 korral. Must punktiirjoon on valemi 1.5 järgi leitud CO_2 läbilöögipinge sõltuvus osakeste arvtiheduse ning elektroodide vahekauguse korrutisest, kus $\gamma = 0.08$. Värviliselt on välja toodud erinevatel taandatud elektrivälja tugevustel sooritatud mõõtmised.

2.2 Katse käik

Enne mõõtmiste alustamist evakueeriti katsekamber vaakumpumba abil madalaimale saavutatavale rõhule (0.05 Torr) ning seejärel suunati voo kontrollritega katsekambrisse soovitud gaasisegu, millel lasti kambrit läbida minimaalselt 1 tund. Seejärel reguleeriti vaakumpumba ventiilide abil rõhk katsekambris soovitud väärtusele ning mõõtmise käigus jälgiti rõhu väärtusi rõhumõõtjaga ühendatud arvuti abil, et reaalne väärtus ei erineks soovitud üle 1%. Katsekambri rõhku muutes võivad liikuda ka elektroodid ning seetõttu veenduti enne voolu mõõtmisi elektroodide paralleelsuses ning täpses vahekauguses kasutades lõigus 2.1.2 kirjeldatud meetodeid.

Enne katoodi pingestamist lülitati sisse elavhõbelamp ning suunati katoodile. Järgnevalt määrati voolutugevus I_0 , pimelahenduse piirkonnas, kus elektronidel puudub piisav energia elektronlaviini algatamiseks, tüüpiliselt pingel $U = 30$ V ning vahekaugusel $d = 1$ mm. Mõõdetud voolutugevus oli suurusjärgus 10^{-11} A. Seejärel liigutati anoodi soovitud kaugusele ja tõsteti aeglaselt pinget, et määrata soovitud taandatud elektrivälja tugevusel gaaslahendust läbiv voolutugevus. Soovitud rõhul sooritati igal määratud taandatud elektrivälja tugevuste korral mõõtmiste seeria, mõõtes erinevatel elektroodide vahekaugustel lahenduses tekkivad voolutugevused. Määratud taandatud elektrivälja tugevuseni jõuti muutes elektroodidele rakendatud pinget. Mõõtmisi jätkati suurte elektroodide vahekauguseni kuni voolutugevus hakkas hüppeliselt kasvama ning ei stabiliseerunud, reeglina suurusjärgus $5 \cdot 10^{-9}$ A.

Rõhu vahetamiseks lülitati välja kõrgepingeallikas ning elavhõbedalamp. Katoodi kaitseks viidi anood suurele kaugusele, et vältida elektroodide kokkupuudet rõhu muutmisel. Seejärel reguleerides vaakumpumba ventiile ja/või gaasivoo kiirust, saavutati uus soovitud rõhk. Enne uute mõõtmiste alustamist veenduti taaskord elektroodide paralleelsuses ning määrati reaalsele elektroodide vahekaugusele vastav mikromeetri näit.

3 Andmetöötlus

3.1 Townsendi näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi määramine

Townsendi näivat efektiivset koefitsienti $\alpha_{efe'}$ saab määrata mõõtes mitteiseseisvas lahenduses tekkinud voolutugevusi I erinevatel elektroodide kaugusel d kindlatel homogeensetel taandatud elektrivälja tugevustel E/N . Homogeense elektriväljaga lahendusvahemikus ning mitteelektronegatiivsete gaaside või segude korral, kus kleepumise protsessid puuduvad, saame voolutugevuse avaldada valemist 1.3 kujul:

$$I = I_0 \frac{e^{\alpha(d-d_0^*)}}{1 - \gamma(e^{\alpha(d-d_0^*)} - 1)} \quad (3.1)$$

kus I_0 on elavhõbedalambiga tekitatud algelektronide tõttu tekkiv elektrivool, α on Townsendi esimene ionisatsioonikoefitsient, d_0^* on statsionaarset lahendust kirjeldava elektroni energia jaotusfunktsiooni tekkimiseks vajaminev kaugus katoodist, d on elektroodidevaheline kaugus ning γ on sekundaaremissiooni koefitsient.

Kui sekundaaremissioon on tühine ehk $\gamma \approx 0$, on nimetaja teine liige 0 ning läbilöögi voolust madalamate voolude korral sõltub voolutugevus elektroodide vahelisest kaugusest $I = I_0 e^{\alpha(d-d_0)}$, mille saab ümber kirjutada kujule:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha \cdot (d - d_0^*) \quad (3.2)$$

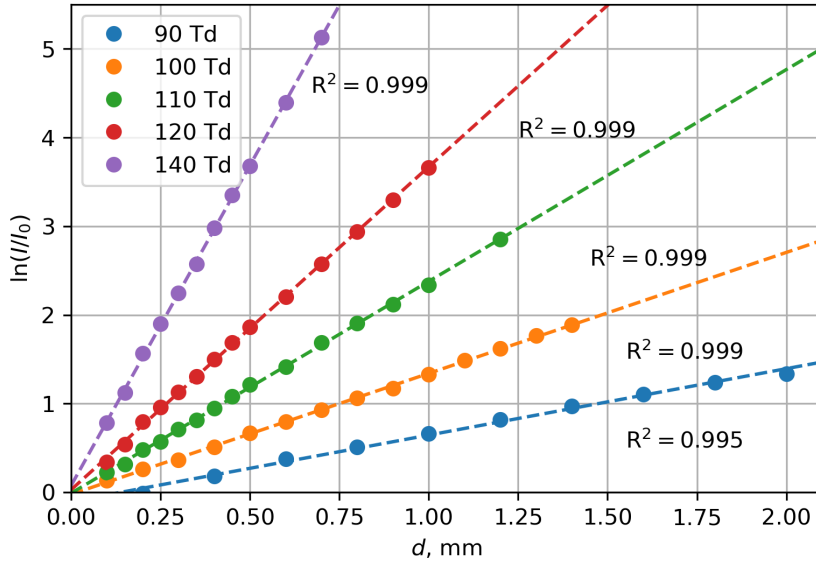
Näeme, et mitteiseseisvas Townsendi lahenduses, kus sekundaaremissiooni protsess elektrone märgatavalt lahendusse ei lisa, on I/I_0 lineaarselt sõltuv elektroodide vahekaugusest d (joonis 3.1) ning efektiivse ionistatsiooni koefitsiendi $\alpha_{efe'}$ saab määrata I/I_0 ning elektroodidevahekauguse sõltuvuse tõusu järgi nagu kirjeldatud valemis 3.4.

Elektronegatiivsetes gaasides peab arvestama ka kleepumisega ning Townsendi voolukasvu valem võtab kuju:

$$I = I_0 \frac{\frac{\alpha}{\alpha-\eta} e^{(\alpha-\eta)d} - \frac{\eta}{\alpha-\eta}}{1 - \left[\gamma \frac{\alpha}{\alpha-\eta} [e^{(\alpha-\eta)d} - 1] \right]} \quad (3.3)$$

kus η on kleepumiskoefitsient. Joonisel 3.1 kujutatud $\ln(I/I_0)$ ja d sõltuvused on lineaarsed, mis viitab kleepumise puudumisele. Meie mõõtmistel kleepumist ei tuvastanud ei CO₂:Ar segudes ega 100% CO₂-s. Kirjandusest on teada, et kleepumine muutub süsihappegaasis oluliseks taandatud elektrivälja väärtustel alla 90 Td [15]. Nende väärtuste korral jäid meie katsevahendiga mõõdetud voolutugevused müra tasemele 10⁻¹¹ A ning usaldusväärseid mõõtmisi sooritada polnud võimalik. CO₂-s rõhul 800 torri mõõdetud tulemuste lineaarse korrelatsioonikordaja

ruudu väärtus oli lähedane ühega ($R^2 > 0.99$). Seetõttu kasutati selles töös näiva efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi määramiseks lineaarse regressiooni meetodit. Siiski peab arvestama, et valemid 3.2 ega 3.3 ei arvesta teiste ionisatsiooni mõjutavate protsessidega nagu näiteks laengu ülekandumine, lahtikleepumine negatiivsetelt ionidelt või Penningi ionisatsiooni.



Joonis 3.1. Voolutugevuse kasvu $\ln(I/I_0)$ lineaarne sõltuvus elektrodide vahekaugusest 100% CO_2 korral rõhul 800 torri. Mõõtetulemused ühtivad lineaarse lähendiga ning kleepumisest tulenevaid märgatavaid kõrvalekaldeid ei ole.

Statsionaarset lahendust kirjeldava elektroni energia jaotusfunktsiooni tekkimiseks vajaminev kaugus katoodist d_0^* hinnati väiksemaks kui 10% katoodidevahelisest kaugusest ka minimaalsel elektrodide vahekaugusel (0.1 mm) [20]. Lineaarse regressiooni meetodil määratud näiv efektiivne ionisatsioonikoeffitsient avaldatakse valemist:

$$\alpha_{efe'} = \frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d}) \cdot \ln\left(\frac{I_i}{I_0}\right)}{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2} \quad (3.4)$$

kus \bar{d} on keskmine elektrodidevaheline kaugus ning d_i ja I_i on igale mõõtepunktile vastav elektrodide vaheline kaugus ning lahendust läbiv voolutugevus.

3.2 Määramatuste hindamine

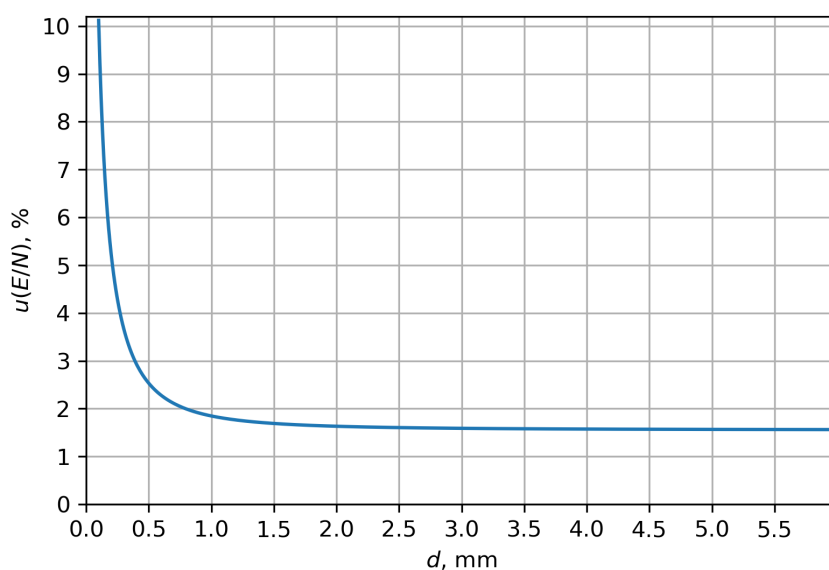
Efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi täpseks määramiseks on oluline teada väliselt rakendatud taandatud elektrivälja tugevuse väärtust ning katsevahendi komponentidega seotud mõõtemääramatusi. Katoodi pingestava kõrgpinge allika mõõtemääramatus on 1%. Mikromeetriga anoodi kauguse mõõtemääramatuse suuruseks hindame 10 µm seoses mikromeetri nullpunkti leidmise ebatäpsusega ning elektrodide võimalikust paralleelsuse kõrvalekalletest. Vahekauguste vahemikus 0.1 - 5 mm on määramatus 0.2 - 10%, kuid kahaneb kiirelt vahekauguse kasvamisega. Minimaalse vahekauguse ($d = 0.1$ mm) korral on määramatus 10%, elektrodide vahekaugusel 0.5 mm on määramatus juba 2% ning vahekaugusel 5 mm on määramatus 0.2%. Tõenäoliselt jääb siiski vahekauguse määramatus vahemiku alumisse otsa, sest mõõtmisseeriates tehti enamik mõõtmisi vahekaugustel $d > 0.5$ mm. Temperatuuri mõõteveaks hindame umbes 1 K ehk 295 K juures on mõõtemääramatus ligikaudu 0.4%. Ampermeetri mõõtemääramatuseks on 1%. Rõhümõõtja mõõtemääramatus on väärtustel üle 10 torri 1% ning väärtustel alla 10 torri 10%. Meie katsetes oli minimaalne rõhk 10 torri ning seetõttu näeme, et tähtsaimaks taandatud elektrivälja mõõtemääramatuse teguriks on elektrodide vahekauguse määramatus.

Asendades valemisse 1.2 elektrivälja tugevuse $E = \frac{U}{d}$ saame hinnata taandatud elektrivälja tugevuse mõõtemääramatust sõltuvalt elektrodidevahelisest kaugusest, mis on kujutatud joonisel 3.2. Suuremad E/N väärtused saavutatakse väikestel elektrodide vahekaugustel ning seetõttu on suurematel taandatud elektrivälja väärtustel mõõtemääramatused kuni 10% langedes elektrodide vahemaa kasvades väärtuseni umbes 2%. Kokkuvõtvalt on taandatud elektrivälja väärtuste mõõtemääramatus alates 2% 30 Townsendi korral kuni 10% 1000 Townsendi korral. Ruumlaengust tingitud taandatud elektrivälja väärtuse moonutusi mõõtevea hindamisel arvesse ei võetud, sest ruumlaengu tugevus on seotud lahenduse voolutugevusega ning hoides voolutugevuse alla 1 µA on ruumlaengust tulenev mõõtemääramatus tühine [26].

Efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi mõõtemääramatus lineaarse regressiooni meetodit kasutades sõltub I/I_0 ning d sõltuvuse tõusu mõõtemääramatusest, mille standardhälve on leitav kujul:

$$s_{\alpha_{efe'}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\ln \left(\frac{I_i}{I_0} \right) - \alpha_{efe'} \cdot d_i \right)^2}{(n-2) \cdot \sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}} \quad (3.5)$$

kus n on mõõtmiste arv. Näeme, et efektiivne ionisatsioonikoefitsiendi mõõtemääramatus ei sõltu võimalikest I_0 ning d_0 määramise vigadest, mis on lineaarse regressiooni meetodi suureks eeliseks. Usaldusvahemikus 95% on tõusu suhteline mõõtemääramatus reeglina vahemikus



Joonis 3.2. Välise rakendatud taandatud elektrivälja tugevuse suhtelise mõõtemääramatuse sõltuvus elektroodide vahelisest kaugusest.

1 - 6%, kuid üksikutel punktidel kõrgetel rõhkudel ning suurtel taandatud elektrivälja väärtustel kuni 16%.

3.3 Teoreetilised arvutused efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi leidmiseks

Statsionaarses sõltuvas gaaslahenduses efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi teoreetiliseks leidmiseks peame leidma elektronide energia jaotusfunktsiooni ning protsesside kiiruskonstandid. Kuna meie töös kasutame elektronegatiivse gaasi CO_2 segusid, siis peame lisaks laviinpaljunemisele arvestama ka kleepumisega ning teiste negatiivsete ionidega seotud protsessidega. Elektronide energia jaotusfunktsiooni leidmiseks Boltzmanni valemist (1.15) ning reaktsioonikonstantide tuletamiseks kasutame numbrilist lahendajat BOLSIG+ versiooni 11/2019.

Boltzmanni valemi numbriline lahendaja BOLSIG+ võtab algandmetena sisse erinevate reaktsioonide (elastsed põrked, ergastamine, ioniseerimine, kleepumine jne) ristlõigete sõltuvused taandatud elektrivälja tugevusest. BOLSIG+ arvestab ionisatsiooni, kleepumise, ergastamise ning elastsete põrgetega, kuid ei arvesta teiste ionisatsiooni mõjutavate protsessidega nagu näiteks laenguülekanne, Penningi ionisatsioon ning elektronide lahtikleepumine negatiivsetelt ioonidelt. Lisaks võtab BOLSIG+ arvesse gaasisegu temperatuuri ja gaaside kontsentratsiooni segudes. Väljundina arvutab BOLSIG+ erinevad protsessidega seotud reaktsiooni kiiruskonstandid ning Townsendi koefitsiendid, mis ruumilise kasvu ehk statsionaarse lahenduse olukorras on

üksteisest sõltuvad kujul [25]:

$$\frac{\alpha_k}{N} = \frac{k_k}{\mu E} \quad (3.6)$$

kus k_k on reaktsiooni kiiruskonstant, E on elektrivälja tugevus, α_k on Townsendi koefitsiendid (ionisatsioonikoefitsient, kleepumiskoefitsient jne) ning μ on elektronide liikuvus.

Efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi määramiseks tuleb leida ionistatsioonikoefitsiendi ning kleepumiskoefitsiendi vahe. Valemitest 1.14 ja 3.6 näeme, et tulemused sõltuvad numbrilisele lahendajale antud reaktsioonide ristlõigete sõltuvusest taandatud elektrivälja tugevusest. Seetõttu on oluline leida meie katset võimalikult täpselt kirjeldav ristlõigete andmebaas.

4 Tulemused

Ekspérimentaalselt mõõdetud tulemused esitatakse taandatud näiliste efektiivsete ionisatsioonikoeffitsientidena, kus $\alpha_{efe'}$ on läbi jagatud osakeste arvtihedusega N . See võimaldab viia erinevatel rõhkudel tehtud $\alpha_{efe'}$ mõõtmised ühele sõltuvusele taandatud elektrivälja tugevusest, mis ei ole rõhust sõltuv.

4.1 Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ määramine CO₂ gaasis

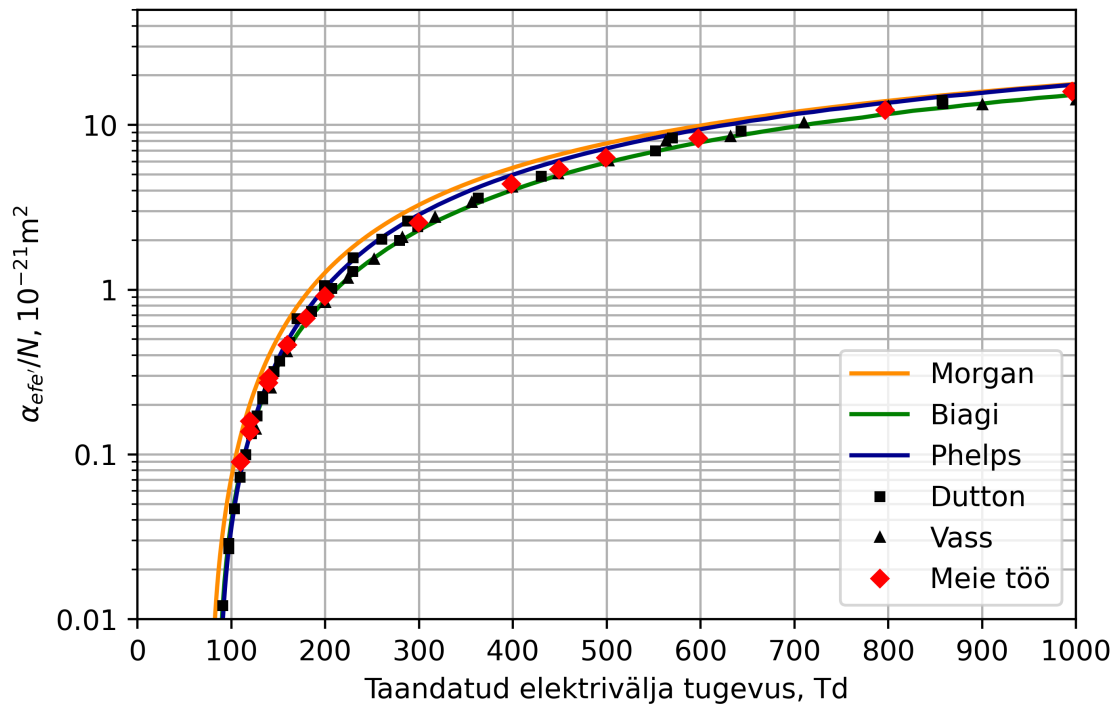
Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoeffitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ määratud väärtused CO₂ gaasis on toodud joonisel 4.1 ning võrreldud BOLSIG+ programmiga arvatud teoreetiliste väärtustega, kasutades sisendina Biagi [27], Phelps [28] ning Morgan [29] andmebaasidest leitud protsesside ristlõikeid.

Taandatud elektrivälja tugevus määrab energiahulga, mis elektron omandab kahe pörke vahel (peatükk 1.1.3). Seetõttu on elektronide jaotusfunktsioon otseselt seotud taandatud elektrivälja tugevusega ning E/N kasvades, kasvab kõrge energiaga elektronide osahulk (E/N mõju elektronide energijaotusele on näha joonisel 1.5). Mida kõrgem on E/N , seda suurem hulk elektrone saavutavad ioniseerimiseks vajaliku energia ning seda tõenäolisem on elektronide põrgetel aatomite/molekulidega nende ioniseerimine. Sellepärast kasvab näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient taandatud elektrivälja tugevuse suurenemisel.

Taandatud elektrivälja tugevustel üle 400 Td erinevad teoreetilised kõverad kuni 25%, kuid Phelps ning Morgan erinevad omavahel alla 10%. Väikestel E/N väärtustel alla 150 Td langevad Biagi ning Phelps teoreetilised kõverad peaaegu kokku ning erinevad omavahel vaid mõne protsendi, kuid erinevused Morgan andmebaasist ulatuvad kuni 100%. Üle laia E/N vahemiku langevad kõige täpsemini meie poolt mõõdetud väärtustega kokku Phelps teoreetilise kõveraga. Seetõttu kasutati edaspidisteks BOLSIG+ arvutusteks Phelps andmebaasi CO₂ gaasi protsesside ristlõigete andmeid.

Meie mõõtmised ühtivad varasemate mõõtmistega üle laia E/N väärtuste vahemiku hästi. Taandatud elektrivälja tugevusel üle 300 Td erinevad meie tulemused kuni 8% Duttoni [30] poolt kogutud mõõtetulemustest. Alla 300 Td on erinevused kuni 19%. Pulseeritud mittestatsionaarses Townsendi lahenduses CO₂-s Vass *et al* poolt määratud efektiivne ionsatsioonikoeffitsient [31] erineb meie mõõdetust väärtustel 300 - 800 Td kuni 5%, kuid taandatud elektrivälja väärtusel 1000 Td juba 13%. Suurimad erinevused varasemate andmetega võrreldes jäävad taandatud elektrivälja väärtustele < 150 Td, kus erinevused on kuni 20%.

CO₂-s mõõdetud näilise efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi A-tüüpi mõõtemääramatus jäi 95% usaldusnivool alla 3% ning taandatud elektrivälja suhtelised mõõtemääramatused ei ületanud 4%.



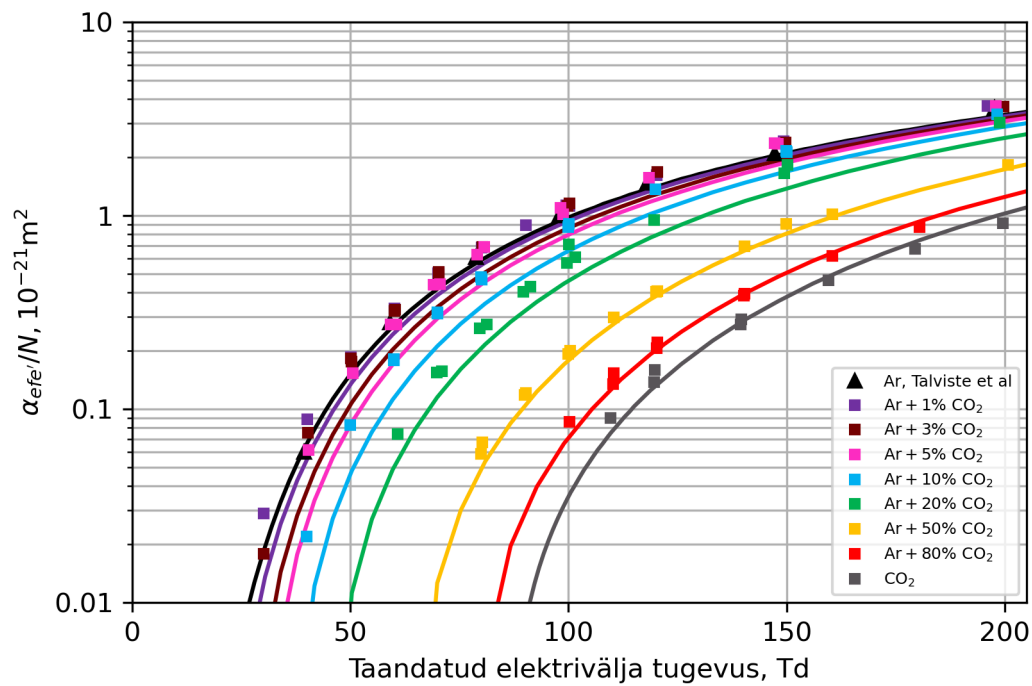
Joonis 4.1. Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest E/N CO₂-s. Teoreetiliselt arvatatud väärtused kasutades andmebaasidest [27, 28, 29] saadud protsesside ristlõikeid on toodud pidevate joontega. Varasemates töödes leitud ning Duttoni [30] poolt kogutud taandatud efektiivsed ionisatsioonikoefitsiendid on toodud mustade ruutudena ning Vass *et al* poolt pulseeritud Townsendi lahenduses [31] mõõtmised on toodud mustade kolmnurkadena.

4.2 Taandatud näilise efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi $\alpha_{efe'}/N$ määramine Ar:CO₂ gaasisegudes

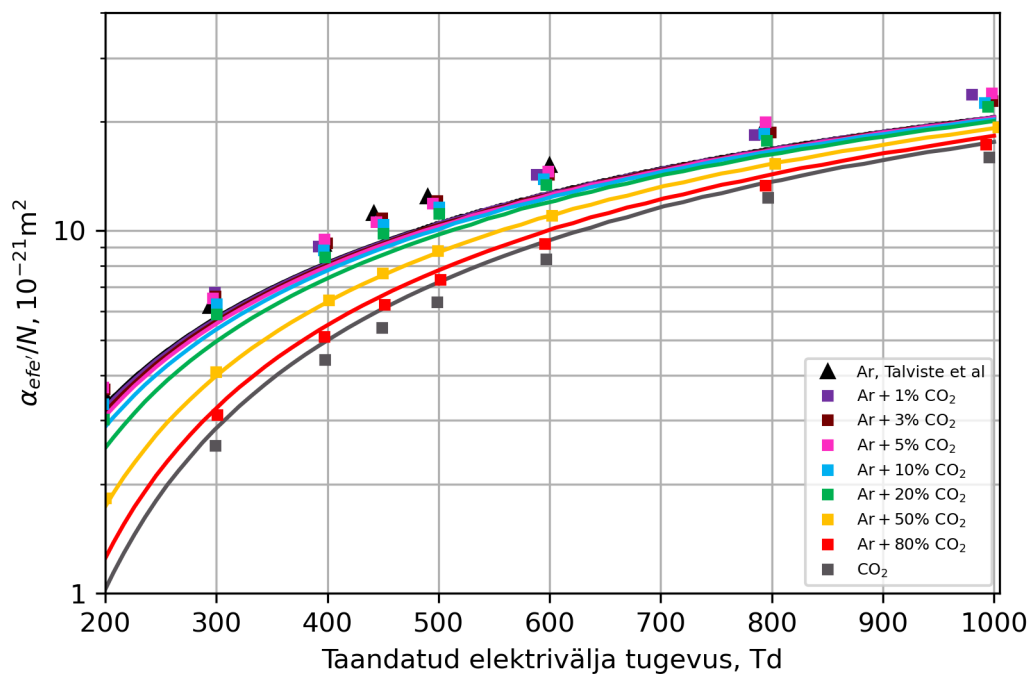
Joonisel 4.2 on kujutatud erinevate CO₂:Ar gaasisegude näiliste efektiivsete ionisatsioonikoefitsientide sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest. Pideva joonega on BOLSIG+-iga arvutatud teoreetilised efektiivsed ionisatsioonikoefitsiendid. BOLSIG+ arvutuste sisendina kasutati Phelps [28] andmebaasi ristlõikeid Ar ja CO₂ jaoks. Meie mõõdetud $\alpha_{efe'}/N$ sõltuvused CO₂-s ning varasemalt argoonis määratud $\alpha_{efe'}/N$ sõltuvused taandatud elektrivälja tugevusest [20] ühtivad teoreetiliste arvutatud väärtustega üsna hästi, erinevused on alla 20%.

Gaasisegus sõltub $\alpha_{efe'}/N$ elektronide energia jaotusfunktsioonist ja ionisatsiooniristlõikest. Elektronide energia jaotusfunktsioon sõltub taandatud elektrivälja tugevusest nagu kirjeldatud alapeatükis 4.1. Mida suurem on E/N , seda rohkem on kõrge energiaga elektrone (joonis 1.5) ning seetõttu kasvab $\alpha_{efe'}/N$ taandatud elektrivälja tugevuse suurenemisel. Lisaks sõltub elektronide energia jaotusfunktsioon ka gaasisegu keemilisest koostisest. Joonisel 1.5 on kujutatud elektroni energia jaotusfunktsioonid E/N väärtustel 150 ja 800 Td, argoonis, süsihappegaasis ja Ar:CO₂ 1:1 segus. Elektronide energia jaotusfunktsiooni muutusel segu koostisega on erinev mõju ionisatsioonile madalatel (150 Td) ja kõrgetel (800 Td) E/N väärtustel. Argoonile CO₂-e lisamisel elektronide jaotusfunktsiooni kõrge energiaga elektronide hulk väheneb ning väheneb ka ioniseerimiseks piisavalt suure energiaga elektronide hulk, mistõttu ionisatsioon väheneb. Samas muutub gaasisegu keemilise koostise muutumisega ka ionisatsiooniristlõige. Kõrgetel E/N väärtustel on elektroni energia jaotusfunktsioon praktiliselt sõltumatu gaasisegu keemilisest koostisest ning väikesed muutused $\alpha_{efe'}/N$ -is segu koostise muutudes on tingitud ionisatsiooniristlõike muutusest. Madalatel E/N väärtustel on olulised nii keemilisest koostisest tingitud elektroni energia jaotusfunktsiooni muutused kui ka ionisatsiooniristlõike muutus segu koostise muutudes. Siiski suurem mõju taandatud näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendile madalatel E/N väärtustel on elektroni energia jaotusfunktsiooni muutusel. Seetõttu kahaneb Ar:CO₂ segudes taandatud näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient CO₂ kontsentratsiooni suurenemisega.

Suurtel taandatud elektrivälja tugevustel (> 200 Td) on Ar:CO₂ gaasisegudes eksperimentaalselt määratud taandatud näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi erinevus teoreetilistest arvutustest kõigis gaasisegudes alla 20%. BOLSIG+ arvutusteks sisendristlõigete valik mõjutab arvutustulemusi kuni 20 - 25%, mis on suurusjärguliselt sama kui meie mõõtmiste erinevus Phelps andmebaasi ristlõikeid kasutades BOLSIG+ arvutustes. Kuni 10%-lise CO₂ sisaldusega Ar:CO₂ gaasisegudes ei ole olulisi erinevusi Talviste *et al* [20] poolt määratud tulemustest argoonis. Seega võib väita, et kuni 10% CO₂ lisamine argoonile ei mõjuta $\alpha_{efe'}/N$ väärtusi kõrgetel E/N väärtustel.



(a) $\alpha_{efef'}/N$ sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest E/N väärtustel kuni 200 Td.

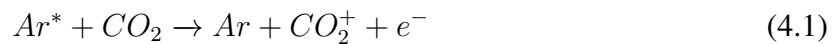


(b) $\alpha_{efef'}/N$ sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest E/N väärtustel 200-1000 Td.

Joonis 4.2. Ar:CO₂ gaasisegudes mõõdetud näilised taandatud efektiivsed ionisatsioonikoeffitsiendid E/N väärtustel kuni 1000 Td. Pideva joonega on toodud Phelps'i andmebaasi kasutades BOLSIG+ programmiga arvatud teoreetilised kõverad. Varasemalt argoonis mõõdetud tulemused [20] on kujutatud mustade kolmnurkadena.

Erinevused teoreetiliste väärtuse ning mõõdetud väärtuste vahel kasvavad E/N vähenemisega. Taandatud elektrivälja väärtustel alla 100 Td kasvavad erinevused eksperimentaalselt määratud ning teoreetiliselt arvatud tulemuste vahel kuni 40 - 60%, mis jääb mõõtemääramatusest välja. Erinevus mõõtmiste ning arvutuste vahel kasvab argooni osakaalu suurenemisel. Ar+80%CO₂ segus erinevad teoreetilised väärtused mõõdetust üle terve mõõdetud E/N vahemiku alla 10%, v.a. E/N väärtustel 100 Td ning 110 Td, kus on erinevused 20%. Ar+20%CO₂ segus erinevad teoreetilised väärtused eksperimentaalsetest E/N väärtusel > 200 Td kuni 20% ning väiksematel E/N väärtustel kuni 50%.

Ar:CO₂ segudes eksperimentidist leitud ja teoreetiliselt arvatud $\alpha_{ef'e'}/N$ erinevuse üheks võimalikuks põhjuseks on täiendav ionisatsioon protsessidest, mida ei ole mudelis arvesse võetud. Kirjandusest on teada, et Ar:CO₂ segudes võib ionisatsiooni mõjutada Penningi ionisatsioon, mille käigus toimub CO₂ molekulide ioniseerimine Ar $3p^53d$ (13.86 eV) metastabiilselt seisundilt, mille energia on suurem CO₂ ionisatsioonienergiast (13.8 eV) või mõnelt veel suurema energiaga Ar seisundilt [32]:



kus Ar^* on metastabiilne argooni aatom. Hüpooteesi kinnitamiseks on vajalik koostada mudel, mis arvestaks selle ja teiste võimalike protsessidega, mis mõjutavad Ar:CO₂ segudes ionisatsiooni.

5 Kokkuvõte

Töö eesmärgiks oli eksperimentaalselt määrata argooni ning süsihappegaasi gaasisegudes näiva efektiivse ionisatsioonikoefitsiendi ($\alpha_{efe'}/N$) sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest ning võrrelda määratud väärtusi teoreetiliste arvutustega. $\alpha_{efe'}/N$ määramiseks kasutati mitteiseseisvat statsionaarset Townsendi pimelahendust. Katseseade võimaldas täpselt määrata rakendatud elektrivälja tugevust E , lahendust läbivat voolutugevust I ning gaasiosakeste arvtihedust N .

Näiline efektiivne ionisatsioonikoefitsient määrati lineaarse regressiooni meetodil, mõõtes erinevatel E/N väärtustel voolu kasvumist sõltuvana elektroodide vahekaugusest. Määramise hindamiseks kasutati voolukasvu kõverate ning elektroodide vahekauguse tõusu statistilist määramist ning mõõdetud $\alpha_{efe'}/N$ määramatus jäi väiksemaks kui 16%.

Töö käigus selgus, et argooni ning süsihappegaasi segudes taandatud elektrivälja tugevuste vahemikus 30 - 1000 Td kleepumine ei mõjuta ionisatsiooni. Ar:CO₂ gaasisegudes kasvas näiv efektiivne ionisatsioonikoefitsient argooni kontsentratsiooni suurenemisega segus. Põhjuseks on argooni lisamisel muutuv elektronide energia jaotusfunktsioon ning ioniseerimiseks piisavalt kõrge energiaga elektronide hulga kasv.

Teoreetiliste väärtuse arvutamiseks kasutati Boltzmanni valemi numbrilist lahendajat BOLSIG+. Arvutustes kasutatud sisendristlõigete sõltuvused taandatud elektrivälja tugevusest saadi Phelps'i andmebaasist. Argoonis ja süsihappegaasis langesid teoreetiliselt arvutatud ning katsega määratud taandatud näivad efektiivsed ionisatsioonikoefitsiendid hästi kokku, erinevused olid alla 20%. Ar:CO₂ gaasisegudes tekkisid eksperimentaalsete ning teoreetiliselt määratud $\alpha_{efe'}/N$ vahel märgatavad erinevused, mis jäid mõõtemääramatustest välja. Erinevused kasvasid argooni osakaalu suurenemisega ning E/N vähenemisega, ulatudes väärtustel alla 100 Td kuni 40 - 60%.

Üheks võimalikuks seletuseks katsega määratud ning teoreetiliselt arvutatud $\alpha_{efe'}/N$ erinevusteks Ar:CO₂ gaasisegudes on Penningi ionisatsioon, kus kõrge ergastustasemega metastabiilne argooni aatom suudab kokkupõrkel ioniseerida CO₂ molekuli. Selle hüpoteesi kontrollimiseks on vajalik täpsemate mudelite koostamine, mis arvestaksid teiste protsesside mõju ionisatsioonile.

Viidatud kirjandus

- [1] M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar. Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine. *Journal of Applied Physics*, 122(2):020901, 2017.
- [2] M. Laroussi. Plasma medicine: A brief introduction. *Plasma*, 1(1):47–60, 2018.
- [3] S. Das, V. P. Gajula, S. Mohapatra, G. Singh, and S. Kar. Role of cold atmospheric plasma in microbial inactivation and the factors affecting its efficacy. *Health Sciences Review*, 4:100037, 2022.
- [4] G. Bonizzoni and E. Vassallo. Plasma physics and technology; industrial applications. *Vacuum*, 64(3):327–336, 2002. The Fourth Iberian Vacuum Meeting.
- [5] P. Luan, A. J. Knoll, P. J. Bruggeman, and G. S. Oehrlein. Plasma–surface interaction at atmospheric pressure: A case study of polystyrene etching and surface modification by Ar/O₂ plasma jet. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35(5):05C315, 2017.
- [6] A.S. Chipper, W. Chen, O. Mejlholm, P. Dalgaard, and E. Stamate. Atmospheric pressure plasma produced inside a closed package by a dielectric barrier discharge in Ar/CO₂ for bacterial inactivation of biological samples. *Plasma Sources Science and Technology*, 20(2):025008, 2011.
- [7] G. Adwek, B. Shen, M. Craven, Y. Wang, D. Kang, W. Chunfei, and T. Xin. A review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135:109702, 2021.
- [8] M. Ramakers, I. Michielsen, R. Aerts, V. Meynen, and A. Bogaerts. Effect of argon or helium on the CO₂ conversion in a dielectric barrier discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 12(8):755–763, 2015.
- [9] M. S. Moss, K. Yanallah, R. W. K. Allen, and F. Pontiga. An investigation of CO₂ splitting using nanosecond pulsed corona discharge: effect of argon addition on CO₂ conversion and energy efficiency. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(3):035009, 2017.
- [10] M. Aints, I. Jõgi, M. Laan, P. Paris, and J. Raud. Effective ionization coefficient of C5 perfluorinated ketone and its mixtures with air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(13):135205, 2018.

- [11] R. Talviste, P. Paris, J. Raud, T. Plank, K. Erme, and I. Jõgi. Experimental determination of the first Townsend ionization coefficient in mixtures of Ar and N₂. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(46):465201, 2021.
- [12] R. Talviste, P. Paris, J. Raud, T. Plank, and I. Jõgi. Experimental determination of first Townsend ionization coefficient in mixtures of He and N₂. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(32):325202, 2021.
- [13] M. S. Bhalla and J. D. Craggs. Measurement of ionization and attachment coefficients in carbon dioxide in uniform fields. *Proceedings of the Physical Society*, 76(3):369, 1960.
- [14] S. R. Alger and J. A. Rees. Ionization, attachment and negative ion reactions in carbon dioxide. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 9(16):2359, 1976.
- [15] J. Gallagher, E. Beaty, J. Dutton, and L. Pitchford. An annotated compilation and appraisal of electron swarm data in electronegative gases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data - J PHYS CHEM REF DATA*, 12:109–152, 1983.
- [16] J. Krek, Y. Fu, G. M. Parsey, and J. P. Verboncoeur. Benchmark of the KGMf with a coupled Boltzmann equation solver. *Computer Physics Communications*, 260:107748, 2021.
- [17] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38:R1, 2005.
- [18] Y. P. Raizer. *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag, 1991.
- [19] R. Talviste, K. Erme, P. Paris, J. Raud, T. Plank, and I. Jõgi. Determination of the apparent effective ionization coefficient in mixtures of He and O₂ using steady-state Townsend discharge: effect of penning ionization and attachment. *Physica Scripta*, 98(4):045613, 2023.
- [20] R. Talviste, K. Erme, P. Paris, J. Raud, T. Plank, and I. Jõgi. Effective ionization coefficient in mixtures of Ar and O₂ determined using the Townsend discharge. *AIP Advances*, 12(10):105213, 2022.
- [21] W. Chuan. *Time-resolved swarm studies in gases with emphasis on electron detachment and ion conversion*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1989.
- [22] J.V. Conti and A.W. Williams. Ionization growth in carbon dioxide. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 8(18):2198, 1975.

- [23] F. Hady. Numerical calculations of the electron energy distribution function in (50 *International Journal of Research -GRANTHAALAYAH*, 7:97–104, 2019.
- [24] R. Jassm and M. Jassim. Studying the Electron Energy Distribution Function (EEDF) and Electron Transport Coefficients in SF₆ – He Gas Mixtures by Solving the Boltzmann Equation. *Baghdad Science Journal*, 14:411–417, 2017.
- [25] G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(4):722, 2005.
- [26] F. Valk. *Nitrogen emission spectrum as a measure of electric field strength in low-temperature gas discharges*. PhD thesis, University of Tartu, 2016.
- [27] S. F. Biagi. Fortran program, MAGBOLTZ Version 11.6, 2019.
- [28] J. J. Lowke, A. V. Phelps, and B. W. Irwin. Predicted electron transport coefficients and operating characteristics of CO₂–N₂–He laser mixtures. *Journal of Applied Physics*, 44(10):4664–4671, 2003.
- [29] Morgan. database, <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>, retrieved june 4, 2013.
- [30] J. Dutton. A survey of electron swarm data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 4(3):577–856, 1975.
- [31] S. Dujko, D. Bošnjaković, M. Vass, P. Hartmann, I. Korolov, N. R. Pinhão, D. Loffhagen, and Z. Donkó. Scanning drift tube measurements and kinetic studies of electron transport in CO. *Plasma Sources Science and Technology*, 32(2):025014, 2023.
- [32] O. Sahin, T. Kowalski, and R. Veenhof. High-precision gas gain and energy transfer measurements in Ar–CO₂ mixtures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 768, 2014.

Lihtlitsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Christian Robin Reino

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Näiline efektiivne ionisatsioonikoeffitsient erinevates CO₂:Ar gaasisegudes

mille juhendaja on Rasmus Talviste, PhD,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Christian Robin Reino

26.05.2023