

УДК 621.384.5:537.523.9

А.И. Кузьмичёв, канд.техн.наук, **Р.Ю. Чаплинский**

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
проспект Победы, 37, город Киев, 03056, Украина.

Плазменные системы высокого давления с микроструктурированными электродами. Часть 1. Физические основы генерации нетермической плазмы при атмосферном давлении

В данной работе рассмотрены физические основы генерации нетермической неравновесной плазмы при атмосферном давлении. Показано, что такую плазму предпочтительнее всего получать в системах с микроструктурированными электродами, это даёт возможность распределить разряд по разрядному промежутку и повысить его однородность. Однако не менее важным является получение стабильного плазменного объёма, поэтому в работе также рассмотрены методы стабилизации газовых разрядов при помощи формы питающего напряжения и продувки разрядного промежутка рабочим газом. Библ. 8, рис. 3.

Ключевые слова: нетермическая неравновесная плазма, атмосферное давление, микроструктурированные электроды, электродные системы.

Введение

Плазма – это ионизированный газ, который состоит из электронов, положительных и отрицательных ионов, а также молекул и атомов нейтрального газа и электромагнитного излучения, проявляющих коллективные свойства. Уже более ста лет плазма широко изучается и применяется во многих областях человеческой деятельности. Широкое распространение, благодаря своей относительной простоте, получил метод генерации плазмы в электрическом газовом разряде путём подведения электрической энергии к газовому объёму [2].

Газоразрядную плазму можно разделить на термическую и нетермическую. Термическая плазма характеризуется высокой температурой (до 5000 К) тяжёлых частиц (ионов, нейтральных атомов и молекул газа). Примером такой плазмы является плазма дугового разряда высокого давления. Она применяется для резки, сварки, плавки металлов, в термической плазмохимии, осветительной технике и т.д.

В отличие от термической, нетермическая плазма возникает в системах с меньшим удельным энерговыделением. Тепло, выделяемое в нетермической плазме, успеваешь поглотиться за счёт теплопроводности и теплоёмкости окружающего газа или стенок газоразрядной камеры. Поэтому температура тяжёлых частиц такой плазмы всего лишь 300–400 К. Но температура электронов в ней высока и достигает величины в десятки тысяч кельвинов. Из-за такой разницы температур нетермическую плазму называют ещё и неравновесной. Нетермическую неравновесную плазму применяют в электронных приборах, лазерах, низкотемпературной плазмохимии, для обработки тепло-чувствительных материалов и во многих других процессах [1]. В данной работе речь пойдёт о газоразрядной нетермической неравновесной плазме (ННП).

Чаще всего газоразрядную ННП получают при низком и среднем давлении. В технологических установках, использующих такую плазму, необходимо, применять громоздкую и дорогостоящую вакуумную технику, что ограничивает объём рабочей камеры, усложняет технологический процесс и увеличивает финансовые затраты.

Газоразрядную ННП выгодней получать при высоком давлении порядка атмосферного. Но большинство разрядов с нетермической неравновесной плазмой при высоком давлении крайне неустойчивы, склонны к шнурованию и трансформации в разряды с термической плазмой. Однако существует ряд серийно выпускаемых систем на основе коронного и барьерного разрядов атмосферного давления, предназначенных для генерации озона, а также электрофилтрации воздуха [5, 8]. Но для генерации ННП при атмосферном давлении эти устройства не всегда подходят, поскольку коронный разряд нестабилен, склонен к трансформации в разряды с термической плазмой и имеет малый неоднородный плазменный объём, а классиче -

ский барьерный разряд имеет неоднородную структуру, что ведёт к неравномерной обработке поверхностей в процессах травления и осаждения.

Стабилизировать разряд, увеличить объем и однородность ННП при атмосферном давлении можно, принудительно распределяя разряд по разрядному промежутку при помощи микроструктурированных электродных систем. Микроструктурированными будем считать электродные системы с электродами, имеющими размер рабочих поверхностей меньше 1 мм.

С другой стороны получение однородной ННП при атмосферном давлении даёт возможность применять её не только в качестве замены ННП при пониженном давлении, но и в многих других областях, таких как экология, полимеризация, медицина и т.д. [1, 3].

Целью данной статьи является выбор разряда и конструкции электродной системы наиболее подходящих для генерации ННП при атмосферном давлении. Для этого рассмотрим физические особенности газоразрядной ННП при атмосферном давлении и конструкции существующих электродных систем для её получения, а также кратко проанализируем перспективные области применения ННП при атмосферном давлении.

В первой части работы будут рассмотрены основные физические особенности генерации ННП при атмосферном давлении, а вторая часть будет посвящена конструктивным особенностям реакторов для генерации ННП при атмосферном давлении и анализу перспективных областей применения такой плазмы.

1. Основные физико-химические характеристики разрядов с нетермической неравновесной плазмой при высоком давлении

Для поддержания газового разряда необходимо наличие свободных электронов в разрядном промежутке. В зависимости от механизма образования этих электронов, разряды с ННП разделяют на самостоятельные и несамостоятельные. В несамостоятельных разрядах электроны образуются в результате дополнительного воздействия на катод или газ в разрядном промежутке (при нагреве катода, искровым разрядом как источником заряженных частиц, облучении катода или газа потоком высокоэнергетических частиц, в том числе фотонами и т.д.). Для поддержания самостоятельного разряда достаточно лишь приложить к электродам напряжение больше напряжения возникновения

разряда ($U_в$). Несамостоятельный разряд переходит в самостоятельный, если выполняется условие

$$\gamma M = 1 \quad (1)$$

где γ – третий коэффициент Таунсенда или коэффициент ионно-электронной эмиссии катода, M – количество ионов, образованных катодным электроном и достигших катода (с учётом всевозможных процессов гибели ионов по пути к катоду). В газе с преимущественной ионизацией электронами $M = e^{\alpha d} - 1$, где α – первый коэффициент Таунсенда, он равен количеству ионизаций, которые совершает электрон, проходя единичное расстояние в электрическом поле с напряжённостью E , d – расстояние между холодными плоскими электродами. Отсюда (1) можно записать в виде [6]

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1, \quad (2)$$

Физически, условие (1) или (2) говорит о том, что разряд становится самостоятельным, если каждый вышедший с катода электрон по пути к аноду совершает столько ионизаций, что образовавшиеся ионы, придя на катод, вызывают эмиссию из него хотя бы одного нового электрона. В данной работе будут рассматриваться самостоятельные разряды.

Важным параметром самостоятельного газового разряда является величина напряжения его возникновения. Чаще всего этот параметр стараются понизить, с целью не допустить срыва разряда с нетермической плазмой в термические формы при возникновении. Экспериментальные зависимости напряжения возникновения разряда от произведения pd (p – давление) впервые установил Пашен (F. Paschen) в XIX-ом веке и их называют кривыми Пашена (рис. 1). Поскольку давление зависит не только от плотности или концентрации частиц газа n , но и от его температуры T ($p = nkT$, k – постоянная Больцмана), то более однозначно выразить эту зависимость не от pd , а от nd .

Для кривых Пашена предложено следующее полуэмпирическое выражение [6]

$$U_в = \frac{B(pd)}{\ln(A(pd)) - \ln(1/(1-\gamma))},$$

где A и B экспериментальные константы. В диапазоне $pd = 1 - 10$ Па·м (рис. 1) кривые Пашена имеют минимум, поэтому этот диапазон часто используется для создания газовых раз -

рядов. Минимум U_g на кривых Пашена можно объяснить наличием для каждого газа величины $U_B / pd = E / p$ при которой электроны тратят приобретённую от поля энергию в основном на ионизацию газа.

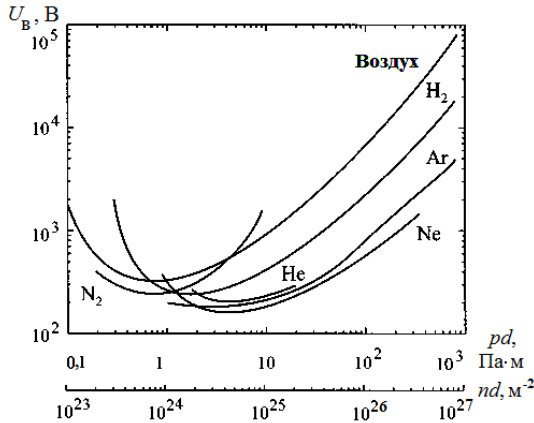


Рис. 1. Графики зависимостей напряжения возникновения разряда U_g от произведения pd для различных газов [6], $T=293$ К

Поскольку за возникновение и поддержание газового разряда ответственны одни и те же физические процессы взаимодействия между частицами и электродами, то кривые Пашена показывают не только величину напряжения возникновения разряда, но и демонстрируют, насколько затруднён разряд при данном pd . Разряд на правой ветви кривой Пашена – потенциально неустойчивый. Его неустойчивость обусловлена возможностью локального перегрева газа, которая приводит к его локальному разрежению (уменьшению n), увеличению в этом локальном объёме средней длины свободного пробега электронов и их средней энергии, и, соответственно, увеличению α в области разряжения. Это приводит к локальному увеличению плотности тока, и разряд стягивается в канал (шнур) с термической плазмой. На левой ветви кривой Пашена разогрев газа в области разряда приводит к уменьшению n и d и повышению напряжения поддержания разряда, а если источник питания не допускает этого повышения, то разряд гаснет.

При низком давлении генерацию ННП чаще всего осуществляют в тлеющем разряде с холодным катодом или в разряде с накаливаемым катодом (если газ инертный). Но при высоком давлении системы с накаливаемым катодом применяются для генерации термической плазмы, как пример можно привести дуговые плазмотроны. То есть основным источником ННП при атмосферном давлении являются разряды типа тлеющего. Тлеющим разрядом называется са-

мостоятельный разряд с холодным катодом, испускающим электроны в основном в результате вторичной ионно-электронной эмиссии. Отличительным признаком тлеющего разряда является существование вблизи катода области с большим падением потенциала (100-100000 В) и сильной напряжённостью поля [7]. На рис. 2 показана вольт-амперная характеристика (ВАХ) тлеющего разряда в минимуме кривой Пашена. На ней выделяют четыре основные области: 1 – область тёмного или таунсендовского разряда, 2 – область переходного неустойчивого разряда, 3 – область нормального тлеющего разряда, 4 – область аномального тлеющего разряда и 5 – переход к дуговому разряду, в зависимости от материалов электродов, рабочего газа и давления может быть резким или более плавным при постепенном разогреве катода.

В физике газового разряда большую роль играют законы подобия. Подобными называются разряды в сосудах пропорциональной конфигурации, сила тока в которых одинакова при одинаковых напряжениях.

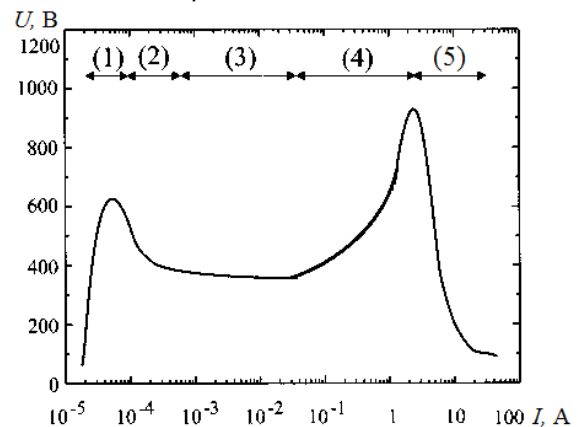


Рис. 2. ВАХ тлеющего разряда, для которого pd соответствует минимуму кривой Пашена [4]

Иначе говоря, вольт-амперные характеристики у подобных разрядов одинаковы. Одинаковыми в подобных разрядах также является ряд параметров, наиболее значимые из них: pd , E / p , j / p^2 (j – плотность тока). Таким образом, пользуясь законами подобия по pd , можно сказать, что тлеющий разряд в минимуме кривой Пашена $pd = (pd)_{\text{мин}}$ можно получить при высоком давлении в разрядном промежутке длиной меньше 1 мм

$$d \approx \frac{(pd)_{\text{мин}}}{p_{\text{атм}}} = \frac{10^2 \dots 10^3 \text{ Па} \cdot \text{см}}{10^5 \text{ Па}} \approx 10^{-2} \text{ см}.$$

Этим можно обосновать целесообразность применения микроструктурированных элек-

тродных систем для генерации ННП при высоком давлении. С другой стороны, закон подобия по j/p^2 говорит о том, что плотность тока такого разряда будет значительно выше. А повышенная плотность тока разряда приводит к возникновению ионизационно-перегревной неустойчивости, контракции и к переходу разряда в термические формы. Иначе говоря, такой разряд нуждается в дополнительной стабилизации.

Стабилизировать разряд высокого давления с ННП можно выбором соответствующих формы питающего напряжения, геометрии электродной системы, продувкой разрядного промежутка или их комбинациями. Для стабилизации разряда с ННП при атмосферном давлении видом питающего напряжения чаще всего применяются высоковольтное импульсное или переменное высокочастотное напряжение. Под действием импульсного напряжения разряд стабилизируется, поскольку между импульсами в нём преобладают рекомбинационные и релаксационные процессы, которые если не понижают температуру газа, то препятствуют её повышению. Зная минимально допустимую концентрацию электронов в плазме ($n_{\text{мин}}$) для данного процесса, необходимую паузу между импульсами (τ) можно найти, пользуясь формулой для времени рекомбинации электронов в плазме [7]

$$\tau_{\text{рек}} = 1 / \beta n_{e1}, \quad (3)$$

где β – коэффициент рекомбинации, n_{e1} – концентрация электронов в момент начала заднего фронта импульса. За это время за счёт рекомбинации концентрация электронов уменьшается вдвое. То есть время между импульсами можно найти из

$$\tau = \sum_{i=0}^j \frac{2^i}{\beta n_{e1}},$$

где $j = \log_2(n_{e1} / n_{\text{мин}})$.

В естественных условиях любой газ частично ионизирован за счёт космического излучения и естественной радиоактивности окружающей среды. Если к такому газовому промежутку приложить высокочастотное (ВЧ) напряжение, то электроны за счёт высокой подвижности довольно быстро уйдут на электроды, а ионы будут медленно дрейфовать под действием поля от одного электрода к другому. Таким образом, в разрядном промежутке накапливается положительный пространственный заряд, из-за которого понижается напряжение возникновения

ВЧ разряда по сравнению с разрядами постоянного тока и низкой частоты (рис. 3). То есть во время отрицательного полупериода на ВЧ электроде разница между потенциалом на ВЧ электроде и положительным пространственным зарядом будет больше, чем разница потенциалов между электродами.

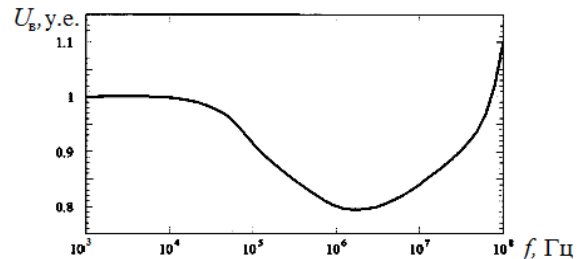


Рис. 3. Зависимость напряжения возникновения разряда от частоты при атмосферном давлении [3]

При дальнейшем увеличении частоты напряжение возникновения растёт. Это происходит из-за того, что стример [6], возникший в разрядном промежутке за полупериод приложенного напряжения, не успевает соединить электроды системы. Поэтому для ускорения развития стримера необходима большая амплитуда напряжения.

Для генерации ННП при атмосферном давлении ВЧ напряжением позволяет избежать нагрева катода вследствие ионной бомбардировки, поскольку большая часть ионов будет колебаться в разрядном промежутке, а не непрерывно бомбардировать катод, как это происходит в разряде с постоянным напряжением. Но это вызывает разогрев газа и изменение его компонентного состава.

Для стабилизации разряда с ННП при высоком давлении за счёт выбора геометрии электродной системы оптимально применение микроструктурированной геометрии, поскольку в такой электродной системе возможна стабилизация разряда за счёт принудительного, квази-однородного распределения разряда по разрядному промежутку. В такой геометрии при высоком давлении легче получить относительно большой объем ННП в разряде, подобном тлеющему разряду низкого давления.

Стабилизировать разряд с ННП при высоком давлении, также можно, за счёт продувки разрядного промежутка рабочим газом, что позволит понизить температуру нейтрального газа и тем самым предотвратить развитие ионизационно-перегревной неустойчивости. Величину газового потока лучше всего подбирать экспе-

риментально, исходя из требований конкретного технологического процесса. Недостатком такого подхода является необходимость применения ламинарного газового потока с одинаковыми линейными скоростями по длине и ширине разрядного промежутка, с целью сохранения однородности разряда. Для выравнивания линейных скоростей газ чаще всего подают через буферные емкости и щелевые отверстия различной конфигурации.

Средняя энергия электронов в ННП высокого давления составляет порядка 1-5 эВ. В воздушной ННП электроны передают эту энергию таким газам как N₂, O₂, CO₂, H₂, пары воды и приблизительно четверть этой энергии идёт на возбуждение колебательных уровней молекул этих газов. Возбуждение молекулярных колебательных уровней улучшает химическую кинетику ННП, поскольку реакции между колебательно возбуждёнными частицами требуют меньших затрат энергии, что ведёт к образованию в ННП таких активных частиц как озон, атомарный и синглетный кислород, множество химически активных радикалов, например ОН. Также важную с химической точки зрения роль в кинетике ННП играют долгоживущие возбуждённые частицы (метастабильные атомы и молекулы) и излучение фотонов, которые также способствуют интенсификации плазмо-химических реакций.

Выводы

В результате обзора физических особенностей получения ННП при атмосферном давлении можно сделать вывод, что наиболее подходящими для этих целей являются газовые разряды в системах с микроструктурированными электродами. Такие системы позволяют, как стабилизировать, так и повысить однородность разряда. Было показано, что разряд ННП можно дополнительно стабилизировать при помощи продувки разрядного промежутка рабочим газом, а также импульсным и высокочастотным напряжением питания.

УДК 621.384.5:537.523.9

А.И. Кузьмичев, канд.техн.наук, **Р.Ю. Чаплинский**

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
проспект Перемоги, 37, місто Київ, 03056, Україна.

Плазмові системи високого тиску з мікроструктурованими електродами. Частина 1. Фізичні основи генерації нетермічної плазми при атмосферному тиску

Руководствуясь этими данными, во второй части данной работы будут рассмотрены конкретные конструкции электродных систем, подходящие для генерации ННП при атмосферном давлении, с целью выбрать наиболее подходящую. Также во второй части будет проведён краткий обзор перспективных применений ННП при атмосферном давлении.

Список использованных источников

1. *Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen J. V.* Gas discharge plasma and their applications// Spectrochimica Acta Part B. – 2002. - Vol. 57, - pp. 609-658.
2. *Fridman A.* Plasma Chemistry. - New York: Cambridge University Press, 2008. - P. 978.
3. *Kunhardt E.E.* Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2000. - Vol. 28. - № 1. - Pp. 189-200.
4. *Schütze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F.* The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1998. - Vol. 26. - № 6. - Pp. 1685-1695.
5. *Верецагин И.П.* Коронный разряд в аппаратах электронно-ионной технологии. / И.П. Верецагин. М.: Энергоиздат, 1985. - 160 с.
6. *Мик Дж.* Электрический пробой в газах. / Дж. Мик, Дж. Крегс. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. - 605 с.
7. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. / Ю.П. Райзер. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. - 736 с.
8. *Самойлович В.Г.* Физическая химия барьерного разряда. / В.Г. Самойлович, В.И. Гибалов, К.В. Козлов. – М.: Изд. МГУ, 1989. - 176с.

Поступила в редакцию 12 марта 2014 г.

В даній роботі розглянуті фізичні основи генерації нетермічний нерівноважної плазми при атмосферному тиску. Показано, що таку плазму бажано отримувати в системах з мікроструктурованими електродами, це дає можливість розподілити розряд по розрядному проміжку і підвищити його однорідність. Однак не менш важливим є отримання стабільного плазмового об'єму, тому в роботі також розглянуті методи стабілізації газових розрядів за допомогою форми живлячої напруги і продувки розрядного проміжку робочим газом. Бібл. 8, рис. 3.

Ключеві слова: нетермічна неравновaжна плазма, атмосферний тиск, мікроструктуровані електроди, електродні системи, застосування газових розрядів.

UDC 621.384.5:537.523.9

A.I. Kuzmichev, Ph.D., R.Y. Chaplinskiy

National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute",

Prospect Peremohy, 37, Kiev, 03056, Ukraine.

High-pressure plasma system with microstructured electrodes. First 1. Physical basis of generating non-thermal plasma at atmospheric pressure

Physical basis of generating non-thermal equilibrium plasma at atmospheric pressure are considered in this paper. It is shown that such a plasma can be obtained the most preferable in systems with microstructured electrodes, this makes it possible to distribute the discharge over the discharge gap and to increase the uniformity of the plasma. But also important is to obtain a stable plasma volume, so the paper also deals with the methods of stabilizing gas discharges by the form of the supply voltage and the discharge gap purge working gas. References 8, figures 3.

Keywords: non-thermal nonequilibrium plasma, atmospheric pressure, microstructured electrodes, electrode systems.

References

1. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Mullen J. V. (2002), "Gas discharge plasma and their applications". Spectrochimica Acta Part B. Vol. 57, pp. 609-658.
2. Fridman A. (2008), "Plasma Chemistry". New York: Cambridge University Press. P. 978.
3. Kunhardt E.E. (2000), "Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasmas". IEEE Trans. Plasma Sci. Vol. 28, no 1, pp. 189-200.
4. Schütze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F. (1998), "The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources". IEEE Trans. Plasma Sci. Vol. 26, no 6, pp. 1685-1695.
5. Vereschagin I.P. (1985), "Corona discharge apparatus in electron-ion technology". Moskva, Energoatomizdat. P 160. (Rus)
6. Mik Dzh., Krehs Dzh. (1960), "Electrical breakdown in gases". Moskva, Izdatel'stvo inostrannoj literatury. P. 605. (Rus)
7. Rajzer Yu.P. (2009), "Gas discharge physics". Dolhoprudnyj, Izdatel'skij Dom «Intelekt». P 736. (Rus)
8. Samojlovich V.H., Hibalov V.I., Kozlov K.V. (1989), "Physical chemistry of the barrier discharge". Moskva, Izd. MHU. P 176. (Rus)