

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ПЛАЗМА: ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

*С.А. Жданок, член-корреспондент, главный ученый секретарь НАН Беларуси*

### *Введение*

Генераторы низкотемпературной плазмы широко используются в различных областях промышленности, и разработанные на их основе технологические процессы уже давно используются на многих предприятиях нашей республики. Основой таких процессов является плазма дугового разряда, или, как ее часто называют, термическая плазма, характеризующаяся равновесным распределением тепловой энергии по внутренним степеням свободы плазмообразующего газа. Это означает, что при заданном давлении физические и химические свойства такой плазмы определяются ее температурой, которая в современных дуговых плазмотронах может достигать нескольких тысяч градусов. По сути, роль дугового генератора низкотемпературной плазмы сводится лишь к быстрому нагреву газа до высоких температур, при которых интенсифицируются те или иные физико-химические процессы. Последнее обстоятельство делает плазменные технологии очень энергоемкими и основанное на их применении производство не всегда оказывается эффективным с энергетической точки зрения.

Одним из возможных путей повышения энергетической эффективности плазменных технологий является использование, там, где это возможно, неравновесной плазмы. Основным отличием неравновесных плазменных систем от равновесных является существенно неравное распределение энергии по внутренним степеням свободы плазмообразующего газа, при этом теряется сам смысл понятия температуры в ее классическом традиционном понимании при его применении к неравновесным системам. Каждая из степеней свободы составляющих плазмообразующий газ частиц (поступательная, вращательная, колебательная, электронная) в неравновесных условиях характеризуется своей собственной энергией, которая может на порядки отличаться от той, которой бы она обладала в равновесных условиях при той же средней энергии плазмы. Типичным примером устройства, использующего неравновесную плазму, является хорошо известная лампа дневного света, где в условиях тлеющего разряда пониженного давления происходит возбуждение электронных степеней свободы молекул рабочего газа, и возбужденные молекулы теряют избыточную энергию посредством излучения, которое мы и видим каждый раз, включая лампу. Типичное для условий тлеющего разряда распределение энергии по внутренним степеням свободы молекул рабочего газа выглядит следующим образом: поступательные и вращательные степени свободы характеризуются средней энергией порядка  $0.03\text{eV}$ , что в равновесной ситуации соответ-

ствовало бы температуре, близкой к комнатной; колебательные степени свободы имеют среднюю энергию порядка  $0.3\text{eV}$ , что в равновесной ситуации соответствовало бы температуре в несколько тысяч градусов; и, наконец, электронные степени свободы характеризуются средней энергией порядка нескольких электрон-вольт, что в случае равновесия соответствовало бы температуре в несколько десятков тысяч градусов. При этом характерная энергия свободных электронов и ионов может отличаться от средней энергии электронных степеней свободы молекул возбуждаемого газа и достигать десятков электрон-вольт. Поддержание такого сильно-неравновесного состояния в газе возможно только за счет внешнего электрического поля, "разогревающего" электроны в разряде, которые приобретают энергию, достаточную для ионизации газа и обеспечения его проводимости, а также для возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул рабочего газа. Другим широко известным примером применения неравновесной плазмы являются молекулярные газовые лазеры (наиболее известные из них – это лазеры, работающие на колебательно-вращательных переходах молекул углекислого газа и окиси углерода), в которых энергия колебательных степеней свободы, перезаселенных по сравнению с равновесной ситуацией, высвечивается в виде когерентного излучения инфракрасного диапазона.

### *1. Физические принципы, лежащие в основе технологических применений неравновесной плазмы*

Основная идея технологического применения неравновесной плазмы состоит в том, чтобы возбудить именно те внутренние степени свободы участвующих в технологическом процессе газов, которые играют ключевую роль в осуществлении тех или иных физико-химических процессов. Так, например, большинство обменных реакций с участием молекул протекает лишь благодаря разрыву тех или иных химических связей между атомами и образованию новых энергетически более выгодных связей. Энергия поступательных степеней свободы не играет практически никакой роли в этом процессе, так как разрыв химической связи между атомами в молекуле происходит при раскачивании определенной моды колебаний молекулы, соответствующей именно этой химической связи. В условиях равновесной плазмы возбуждение колебаний молекул происходит термическим образом и сопровождается равновесным распределением энергии по всем степеням свободы реагирующих молекул. Таким образом, возможное увеличение энергетической эффективности процесса при его реализации в неравновесных условиях по сравнению с равновесными должно быть

пропорционально отношению энергии, заключенной во всех степенях свободы (эта энергия в условиях равновесной плазмы пропорциональна теплоемкости рабочего газа  $C$ ) к энергии, заключенной лишь в колебаниях молекул (эта энергия в условиях неравновесной плазмы пропорциональна лишь колебательной составляющей теплоемкости рабочего газа  $C_v$ ). Так как подвод энергии в плазменных системах осуществляется за счет работы внешнего источника электрического тока, то потребление энергии в неравновесном процессе  $W_{нер}$  будет в  $C/C_v$  раз меньше, чем в равновесном  $W_p$ , что для типичных условий тлеющего разряда в молекулярных газах дает трехкратное уменьшение энергопотребления при осуществлении химических реакций в неравновесных условиях. Схематично процесс стимулирования химической реакции в неравновесной плазме представлен на рис.1, где активационный барьер реакции с энергией активации  $E_a$  преодолевается за счет накопления энергии в колебаниях молекул-реактивов, возбуждаемых разогретыми внешним электрическим полем электронами, при этом энергия поступательных степеней свободы может быть близка к равновесной, соответствующей комнатной температуре газа. Так как количество возбужденных молекул, имеющих энергию колебаний, соответствующую энергии активационного барьера реакции  $E_a$ , пропорционально бoльцмановскому фактору  $\exp(-E_a/kT_v)$ , где  $T_v$  - так называемая "колебательная" температура рабочего газа (равновесная температура газа, при которой заключенная в колебаниях молекул равновесная энергия была бы равна энергии колебаний неравновесного газа), то интенсивность неравновесного процесса должна быть гораздо выше, чем равновесного при одной и той же вложенной в плазму энергии. Так как в основе механизма формирования неравновесных распределений молекул по энергетическим состояниям различных степеней свободы лежат кинетические процессы обмена энергией между составляющими плазму частицами, то системы описанного типа принято называть кинетически неравновесными, в отличие от термически неравновесных, которые характеризуются равновесным распределением энергии по внутренним степеням свободы молекул-реактивов, но имеют сильно неоднородное пространственное распределение температуры в плазме.

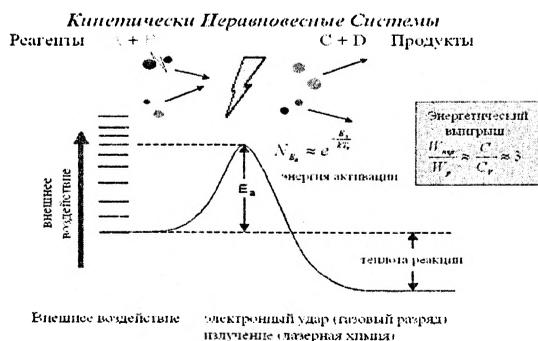


Рис. 1 Схематичное представление неравновесного процесса

## 2. Технологические применения неравновесной плазмы

Как уже отмечалось во введении, самым распространенным видом газового разряда, в котором генерируется неравновесная плазма, является тлеющий разряд пониженного давления. Несмотря на его хорошую изученность, такой разряд трудно применять для решения большинства прикладных задач, так как его стабильное поддержание возможно лишь при низких давлениях. Наибольший интерес с точки зрения практических применений представляют электрические разряды атмосферного давления, реализация которых подразумевает специальные меры стабилизации, необходимые для подавления многочисленных неустойчивостей, развивающихся в неравновесной плазме при повышенных давлениях. В настоящей работе мы не будем заниматься анализом возможных неустойчивостей в газовых разрядах атмосферного давления и путей их стабилизации, отсылая читателей к прекрасной монографии Ю.П. Райзера (Ю.П. Райзер, "Физика газового разряда", Наука, 1987) посвященной данной проблематике. Остановимся лишь на некоторых типах электрических разрядов атмосферного давления, которые нашли применение в решении конкретных прикладных задач, наиболее близких автору по роду его профессиональной деятельности.

Высоковольтный разряд атмосферного давления (ВРАД) представляет собой один из простейших электрических разрядов, нашедших применения в различных плазмохимических процессах. Он достаточно подробно описан и исследован в ряде работ сотрудников ИТМО НАН Беларуси (см., например, Э.М. Васильева, С.А. Жданок, Л.А. Сергеева "Исследование высоковольтного разряда атмосферного давления и его использование для обработки поверхностей", ИФЖ, т.58, N1, 1990). Принципиальная схема ВРАД и фотография разрядного промежутка, в котором генерируется неравновесная плазма, представлены на рис.2, 3. С помощью ВРАД были реализованы такие неравновесные технологические процессы, как фиксация азота, диссоциация углекислого газа, азотирование металлов, конверсия углеводородного топлива в водород и другие. Особый интерес вызывает возможность использования неравновесной плазмы ВРАД для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ), являющихся очень перспективным материалом для применения в различных областях техники, благодаря их уникальным свойствам.

УНТ были открыты в 1991г. японским исследователем Сумио Ииджима (Sumio Iijima) и с тех пор привлекают все возрастающее внимание как ученых, так и специалистов различных отраслей промышленности. УНТ обладают рядом уникальных свойств, которые выделяют их из всех ранее известных материалов и способны, при наличии технологии их массового производства, революционизировать целые отрасли экономики и стать базой для формирования принципиально нового технологического уклада всего общества

в целом.

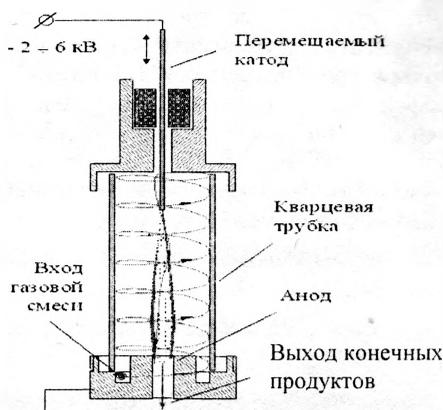


Рис. 2 Принципиальная схема ВРАД

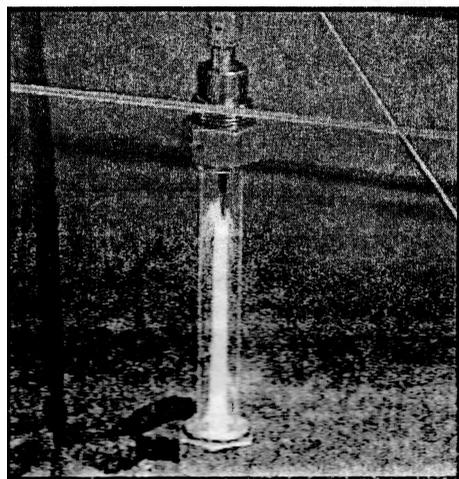


Рис. 3 Фотография разрядной зоны работающего ВРАД

Среди наиболее важных свойств УНТ можно выделить следующие: механическая прочность превышает прочность стали в 100 раз; отношение механической прочности к весу в 500 раз больше, чем у алюминия; электропроводность – как у меди; теплопроводность – как у алмаза.

Уникальность свойств УНТ определяет области их потенциального применения, которые на сегодняшний день выглядят следующим образом: композитные материалы на основе углеродных нанотрубок молекулярная инженерия; наноразмерные роботы, приборы, сенсоры; накопители и преобразователи энергии; наноэлектроника и компьютерная техника; вакуумные микроразмерные приборы; накопители водорода; бионика.

По оценкам специалистов НАСА применение композиционных материалов на основе УНТ в области аэрокосмической техники позволит создать системы многоразовых запусков, которые будут иметь вес на 20% меньше существующих и создать концептуально новые образцы авиационной техники, которые будут иметь на 25% больший радиус действия при снижении материалоемкости на 30% и вредных выбросов на

20%. Применение УНТ в качестве устройств автоэлектронной эмиссии позволит создать плоские экраны телевизоров и дисплеев, революционизировать микроэлектронику и связанные с ней области производства.

Основной проблемой на пути широкого применения УНТ является их исключительно высокая стоимость (сегодня на американском рынке имеется всего лишь несколько компаний, например "CARBOLEX", предлагающих УНТ в небольших количествах по цене 100\$/грамм) и отсутствие технологии их производства в большом масштабе.

В основе способа получения УНТ в неравновесной плазме лежит идея осуществления реакции диспропорционирования окиси углерода с участием колебательно возбужденных молекул CO в сильно-неравновесных условиях при относительно низких температурах порядка 500С при атмосферном давлении. При этом активационный барьер реакции, который составляет примерно 5.5 eV, преодолевается за счет энергии колебательных степеней свободы молекул CO, возбуждаемых электронным ударом в ВРАД.

На рис.4 показаны образцы синтезированных в ВРАД углеродных нанотрубок

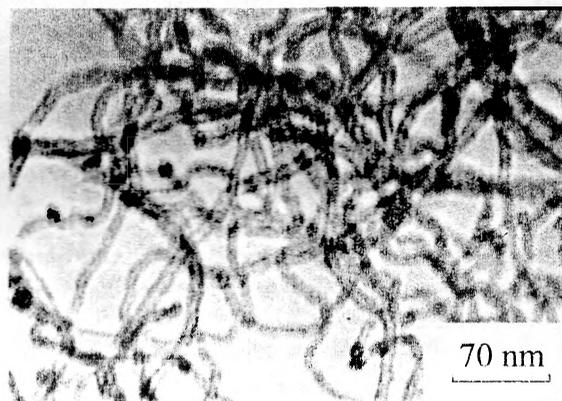


Рис. 4 Микрофотографии УНТ, синтезированных в ВРАД

С помощью описанного выше метода синтеза УНТ в неравновесной плазме оказалось возможным осуществить масштабирование процесса и, используя дешевое и доступное сырье, начать массовое производство УНТ для нужд отечественного рынка и для экспорта в другие страны.

Другим, простым в реализации и эффективным при создании неравновесной плазмы, является так называемый барьерный разряд, который хорошо изучен и описан в научной литературе (см., например, Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. "Физическая химия барьерного разряда", М. Изд-во МГУ, 1989). Этот электрический разряд представляет собой совокупность микроскопических стримерных разрядов, распространяющихся в промежутке между двумя электродами, один или оба из которых являются диэлектриками. При подаче на электроды переменного напряжения происходит попеременная зарядка и разрядка образуемого ими конденсатора, сопровождаемая практически однородным заполнением межэлектрод-

ного пространства огромным количеством стримеров. Одним из важнейших неравновесных процессов, реализованных в условиях барьерного разряда, является синтез озона из кислорода воздуха. В этом процессе в зоне электрического разряда происходит диссоциация молекул кислорода при низкой температуре поступательных и вращательных степеней свободы и при высокой энергии электронных степеней свободы, и образовавшиеся при этом атомы кислорода при взаимодействии с молекулярным кислородом образуют молекулы озона. Разработанные в ИТМО НАН Беларуси генераторы озона на основе барьерного разряда со специальной электродной системой и оптимизированным источником питания были с успехом опробованы на ряде предприятий Беларуси в системах водоочистки и водоподготовки а также в устройствах озонотерапии на объектах Минздрава Беларуси. Один из образцов такого генератора вместе с электродной системой представлен на рис. 5.

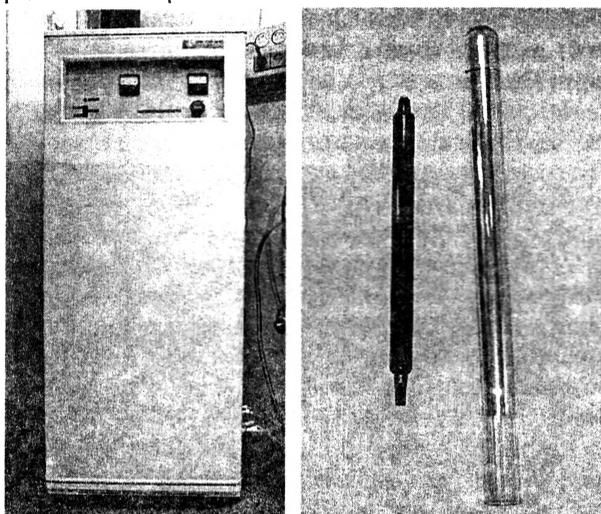


Рис. 5. Внешний вид генератора озона на основе барьерного разряда (слева) и оригинальной электродной системы к нему (справа), разработанных в ИТМО шл. А.В. Лыкова.

Одним из интереснейших неравновесных технологических процессов, реализованных в условиях барьерного разряда, является плазменная модификация поверхности полимерных материалов. Физика процесса состоит в том, что при высоких значениях энергии электронных степеней свободы в плазмообразующем газе в области разряда, которая прилегает к поверхности полимерного материала, происходит частичная диссоциация молекул и образование свободных радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$  и других, имеющих высокую реакционную способность. Эти радикалы взаимодействуют с атомами углерода и образуют новые связи на поверхности полимера, модифицируя ее и придавая ей новые свойства, при этом температура поступательных степеней свободы остается близкой к комнатной, что позволяет избежать оплавления обрабатываемой поверхности. Таким образом, в ИТМО НАН Беларуси был осуществлен неравновесный процесс модификации полиэтилена, полипропилена, тефлона и других поли-

мерных материалов, позволивший значительно увеличить адгезионные свойства и смачиваемость их поверхности, что является принципиально важным при применении этих материалов в полиграфической и упаковочной промышленности. На рис.6 представлена фотография экспериментальной установки на основе неравновесной плазмы барьерного разряда для модификации поверхности полимеров, разработанной в ИТМО на основе многолетних исследований физики и химии неравновесных систем.

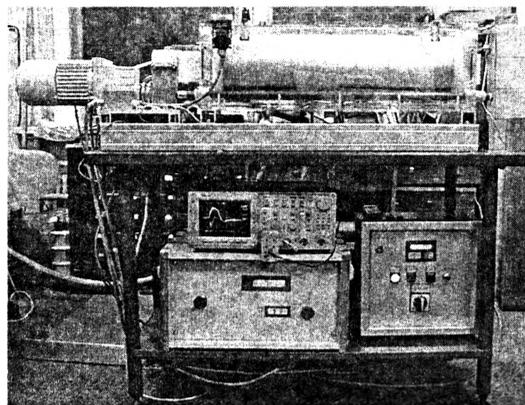


Рис. 6 Экспериментальная установка для модификации поверхности полимеров на основе неравновесной плазмы барьерного разряда.

Одним из интересных применений неравновесной плазмы является очистка газовых выбросов промышленных предприятий и транспортных средств от примесей органических веществ, окислов азота и сажи. Механизм стимулирования окислительно-восстановительных реакций в возбуждаемых электрическим разрядом газовых потоках тот же, что и в случае с модификацией поверхности полимеров: происходит "разогрев" электронных и колебательных степеней свободы составляющих газ молекул и, как следствие, образование радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ , которые и ускоряют протекание химических процессов в очищаемом газе. Достижимая при этом степень очистки может превышать 99% при относительно невысоких затратах электрической энергии. На рис.7 представлены фотографии очистных устройств на основе неравновесной плазмы барьерного разряда, разработанных в ИТМО и установленных в одном из цехов Минского завода холодильников.

Одной из интереснейших систем, где в наиболее ярком виде проявляются уникальные свойства неравновесной плазмы, является барьерный разряд в капиллярно-пористых телах. Его реализация в условиях работы выхлопной системы дизельного двигателя позволила уменьшить выбросы окислов азота и сажи на 60%. На рис.8 представлены фотографии пористого тела, образованного засыпкой из частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , до и после зажигания в нем барьерного разряда. На фотографии хорошо видно, что плазма заполняет практически все пространство пор, что позволяет организовывать принципиально новые технологические процессы, совмещающие преимущества неравновесной плазмы и классического катализа.

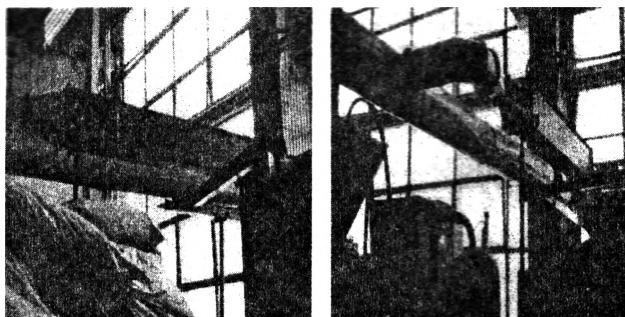


Рис. 7 Очистные системы на основе неравновесной плазмы в цехах Минского завода холодильников.



Рис. 8 Пористое тело, образованное засыпкой шариков из  $Al_2O_3$  диаметром 2 мм, до и после зажигания в нем барьерного разряда.

На рис.9 представлены фотографии элементов фильтра в виде засыпки из шариков  $Al_2O_3$  различной модификации диаметром 2мм, установленных в выхлопном тракте дизельного двигателя до включения двигателя, после его непродолжительной работы и после включения барьерного разряда в засыпке.

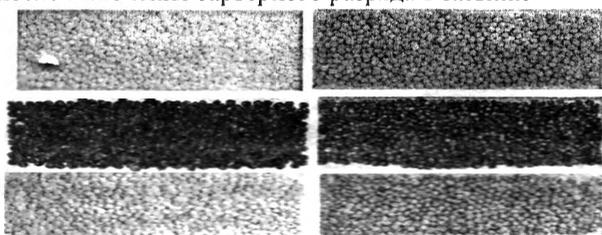


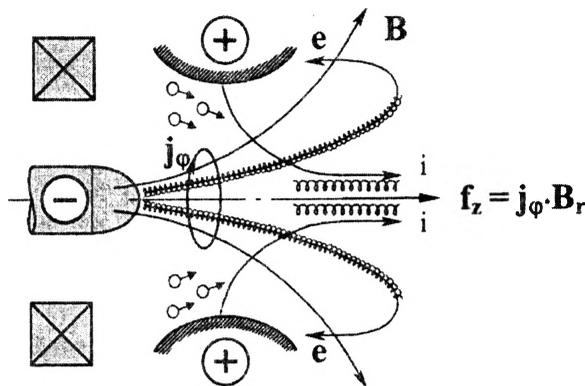
Рис. 9 Элементы фильтра дизельного двигателя на основе неравновесной плазмы барьерного разряда до и после включения двигателя, а также после инициирования разряда (сверху вниз).

Как видно по фотографии, зажигание барьерного разряда в поровом пространстве засыпки приводит к полной регенерации материала фильтра, основанной на стимулировании окислительных реакций в условиях неравновесной плазмы. Общий вид дизельного двигателя объемом 2 литра вместе с системой очистки выхлопных газов на основе неравновесной плазмы представлен на рис.10. При 60% очистке от окислов азота и частичек сажи фильтр потребляет 1кВт электрической мощности от генератора автомобиля и легко интегрируется в его выхлопной тракт.



Рис. 10 Общий вид дизельного двигателя с плазменной системой очистки выхлопных газов.

Еще одним типом газового разряда, характеризующимся неравновесным распределением энергии по внутренним степеням свободы атомов и молекул плазмообразующего газа, является стабилизированный магнитным полем сильноточный разряд. Физическая модель такого разряда представлена на рис.11.



Физическая модель

Рис. 11. Схематическое представление стабилизированного магнитным полем сильноточного разряда

Конфигурация магнитного поля  $B$  в представленном на рис.11 разряде обуславливает его взаимодействие с азимутальной составляющей тока  $j$ , сопровождающееся ускорением плазмы под действием силы Лоренца  $f$  (эффект Холла). При этом скорость плазменного потока может достигать десятков километров в секунду, что позволяет рассматривать данный тип разряда как очень перспективный с точки зрения создания плазменных космических двигателей. Возможность достижения высоких скоростей потока и использования различных по химическому составу газов позволяют применять рассматриваемый разряд для моделирования входа космических аппаратов в атмосферы планет солнечной системы. В ИТМО НАН Беларуси на основе описанной схемы разработан и изготовлен так называемый Холловский Ускоритель Плазмы (ХУП), который используется в настоящее время для отработки различных режимов посадки спускаемых аппаратов на поверхность Земли, Марса и других планет. На рис.12, 13 представлены фотографии общего вида ХУП и реализуемого с его помощью разряда в режиме отработки входа космического аппарата типа Шатл в атмосферу Земли.

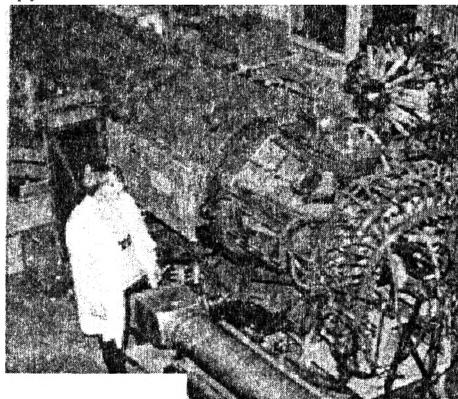


Рис. 12. Общий вид Холловского ускорителя плазмы.

Сильнонеравновесный характер распределения энергии по внутренним степеням свободы молекул плазмообразующего газа в ХУП позволяет использовать его при осуществлении таких процессов, как синтез алмазоподобных материалов в условиях повышенных давлений. При этом достигаются высокие скорости процесса и улучшается качество синтезируемых материалов.

#### Заключение

Приведенные в настоящей работе примеры использования различных типов газовых разрядов атмосферного давления при осуществлении технологических процессов далеко не исчерпывают возможности, предоставляемые неравновесным характером генерируемой в них плазмы. В настоящее время неравновесная плазма широко используется в микроэлектронике, в плазмохимии при синтезе новых материалов, в устройствах по очистке вредных выбросов различных производств, в приборах специального и бытового назначения а также при проведении испытаний элементов авиационной и ракетно-космической техники.

Область ее применения непрерывно расширяется и, несомненно, в ближайшем будущем появятся новые энергосберегающие технологии, использующие удивительные свойства неравновесной плазмы.

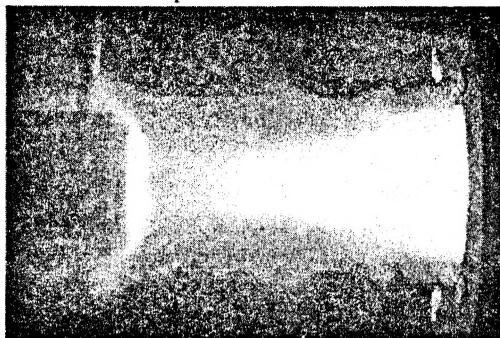


Рис. 13. Применение неравновесной плазмы стабилизированного магнитным полем сильноточного разряда для моделирования входа космических аппаратов в атмосферу Земли.

## "ЦИФРА" УБИВАЕТ ФОТОПЛЕНКУ

*Ассоциация продавцов фотоуслуг считает, что фотопленочный бизнес обречен на вымирание. Такие монстры индустрии, как "Kodak" и "Fuji", должны поспешить с переходом от потребительских фотопленок к цифровой фотографии, чтобы просто выжить.*

Падение продаж потребительских фотопленок в ассоциации продавцов фотоуслуг объясняют стремительно растущей популярностью цифровых фотокамер. В 2001 году продажи в США снизились на 2,8%, в 2002 году с пленок выручат еще на 4,5% меньше, в 2003-м - на 6,8%, а затем темпы падения станут фатальными для фотопленочной индустрии. Их продукция уж и сейчас продается намного хуже, чем предсказывало большинство аналитиков рынка.

Главные участники пленочного рынка пытаются угнаться за перспективной технологией, но их тянет назад старая. С одной стороны, нужны значительные траты на совершенствование цифровой фототехники, чтобы не отстать от конкурентов, с другой - нужно продолжать делать дешевые "мыльницы" и продавать их ниже себестоимости, чтобы поддерживать интерес потребителя к традиционной

фотографии.

Наибольший рост продаж в прошлом обеспечивали простейшие цифровые фотокамеры с изображением, сравнимым по качеству с монитором VGA. Сейчас они стоят в пределах 100 долларов и не являются альтернативой "мыльницам" - бумажные фотографии приемлемого качества с их помощью получить нельзя. Однако их продолжают активно покупать для бизнеса и развлечений, поскольку они удобнее, например, чем фотоаппараты моментальной фотографии "Polaroid".

По данным IDC, ощутимо возросли в США продажи цифровых фотокамер с ЖК-дисплеями - с 5,4 млн. штук в 2000 году до 6,5 млн. в 2001-м. Аналитики предсказывают бурный рост в 2002 году именно этому сектору, а если точнее - камерам со светочувствительной матрицей в 2-3 млн. пикселей, которые дают сопоставимое с "мыльницами" качество фотоотпечатков. Вот

они и есть "киллеры" бытовой фотопленки. Что немаловажно, цена таких камер будет снижаться. За прошлый год они подешевели в среднем с 399 до 209 долларов.

Лидеры цифрового фоторынка уже готовы ломать потребительские стереотипы. Все больше средств они вкладывают в рекламу услуг цифровой экспресс- и онлайн-фотопечати. Ряд производителей (HP, "Epson", "Canon") уже наладили выпуск цветных принтеров с фотографическим качеством печати, для использования которых никакого компьютера не нужно - достаточно камеру подсоединить напрямую. Эти настольные "фото-экспрессы" стоят не дороже 250-300 долларов. Но, возможно, именно на этот "микробизнес" и стоит переключиться "Kodak", чтобы сохранить столетнюю марку?

"P"