

# 我国低温等离子体科学技术进展

吴 承 康

(中国科学院力学研究所)

我国低温等离子体科学技术的发展大体上与国际发展的趋势相近。60年代是以航天应用为推动力,70年代开始了热等离子体的工业应用研究,80年代发展极为迅速,尤其是冷等离子体方面。我国的低温等离子体工作开展面很广,研究单位很多,在国际上也有一定影响。较强的领域是在航天应用,数值模拟工作,超细粉合成,各类薄膜的沉积、聚合等方面。较弱的领域是在化工冶金应用与微电子学应用方面,而且深入细致的机理研究与相应的诊断工作也较少。

低温等离子体一般是指温度在几万 K 以下的导电气体。近年来由于这一范围内出现的大量新研究课题和广阔的工业应用前景,低温等离子体已成为一个极为活跃和迅速发展的科技领域。我国在这方面的科学技术发展,大体上与国际上发展的趋势相近,但在具体的研究方向和课题上则具有自己的特点。

60年代初,由于航天事业的需要,在我国开展了空气电弧加热试验装置和相应诊断设备的研制。它们用来模拟飞行器再入大气层时受到的强烈气动加热和开展防热系统研究。这对我国低温等离子体研究起了推动作用。70年代,国际上将低温等离子体应用到化工、冶金、机械等工业中去,在我国也开始了热等离子体在这些领域中的应用研究。80年代以来,这些研究进展尤为迅速。除了热等离子体应用研究以外,我国又大量开展了冷等离子体在聚合、镀膜和表面处理等方面的研究。目前,全国从事低温等离子体研究的课题组在100个以上。

1980年以来,我国已经举办过五次全国低温等离子体学术讨论会。最近一次是1989年11月在大连理工大学召开的,并正式出版了包含有125篇论文的文集<sup>[1]</sup>。1986年,在北京召开了有19个国家的科技工作者参加的国际等离子体科学与技术讨论会。1988年,在成都召开了第一届中日等离子体化学会议。这些会议都出版了专门的文集<sup>[2,3]</sup>。1990年,23位中国

代表出席了在东京举行的第二届日中等离子体化学会议<sup>[4]</sup>。这些学术活动说明,我国低温等离子体研究已达到一定水平并有一定的国际影响。

## 一、热等离子体科学技术的一些进展

热等离子体是指粒子密度很高,碰撞频繁,以致粒子的热运动占主导地位,各类粒子大体上处于热平衡状态的等离子体。一般在常压以上,温度在几万 K 以下的等离子体属于这一类。用直流或交流电弧、高频放电等方法,可以产生热等离子体。在我国,热等离子体科学技术的发展是在冷等离子体之前。

### 1. 基本过程与数值模拟研究

清华大学、中国科学院力学研究所等单位多年从事等离子体发生器与反应器的数值模拟工作,包括电弧和高频感应两类发生器,以及气相与气体/颗粒两相反应器。通过建立相应的质量、动量和能量守恒方程,采用适当的状态方程和热物性、湍流模型,进行数值计算,可得出流场、温度场、电弧(或高频放电)的阻抗特性等。数值模拟一般是在轴对称和局域热力学平衡(LTE)假设下进行的。图1是数值模拟的一个例子<sup>[5]</sup>。需要指出,由于等离子体发生器和反应器过程的复杂性,数值模拟只能是近似的,其中还有很多问题需要进一步弄清。

清华大学对等离子体与颗粒的相互作用进

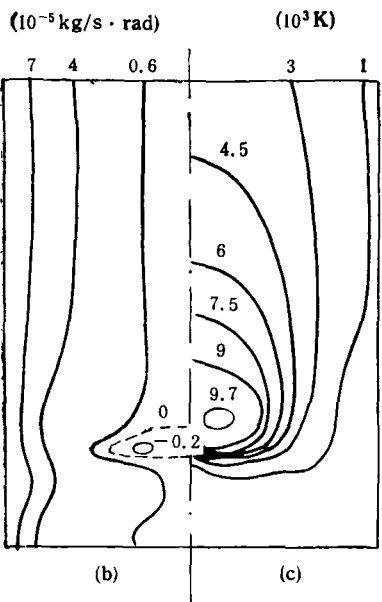
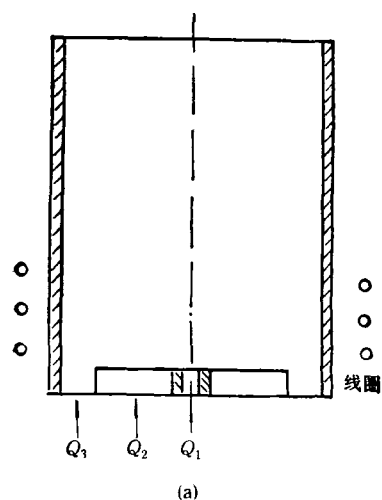


图1 计算高频感应等离子体发生器的流场与温度场  
(a) 装置示意图; (b) 流线; (c) 等温线

行了系统的研究. 他们通过数值模拟和实验, 研究了变物性、稀薄气体效应、蒸发过程等因素对于动量、能量和质量传递过程的影响, 得出了较为合理的公式. 图2是用各种公式计算出的传热系数的比较<sup>[6]</sup>.

中国科学院力学研究所与清华大学还分别研究了影响直流电弧等离子体发生器中电弧位置的各种因素, 热阴极运行中温度分布及使用极限, 冷阴极烧损规律及减少损耗的方法等.

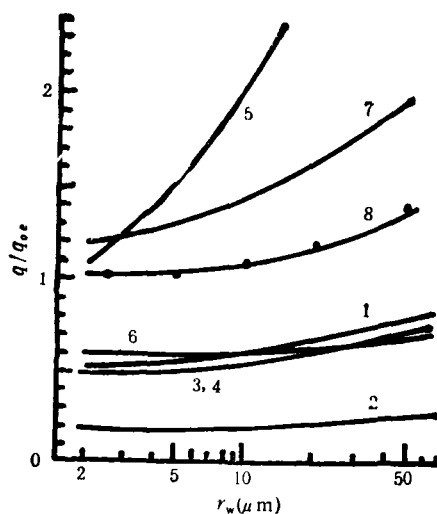


图2

$T_w$  为颗粒壁面温度;  $u_\infty$  为来流速度;  $r_w$  为颗粒半径;  $q$  为传热系数;  $q_{00}$  为静止、平衡气体中的传热系数 (Ar, 13000K,  $T_w = 1000K$ ,  $u_\infty = 300m/s$ , 实心点为数值计算结果, 实线 8 为文献 [6] 公式结果)

## 2. 诊断

自 60 年代起, 我国已发展了一整套基于气动热力学原理的探针诊断方法. 它们包括总压、总焓、热流和质量流探针. 在等离子体射流温度和压力不太高的情况下, 用定常状态工作的水冷探针可以取得很好的结果. 对于高温、高压射流, 必须采用瞬态工作的探针和快速数据采集方法. 中国空气动力研究与发展中心和北京空气动力研究所近年来已建立了一整套瞬态探针与相应的支架扫描系统和计算机控制快速数据采集处理系统.

在我国有很多单位开展了等离子体射流的光谱诊断工作. 最近研究了射流中 LTE 假设是否成立的问题<sup>[7]</sup>. 用光谱方法测得了粒子的激发温度, 与探针法测得的重粒子温度比较, 发现即使在常压下, 某些条件(如冷气掺混或管壁冷却)也能造成射流中的偏离 LTE 情况, 在诊断中必须注意.

## 3. 航天应用

自 60 年代以来, 已发展了多种电弧加热设备并用于模拟气动加热. 现在中国空气动力研究与发展中心和北京空气动力研究所已有电源

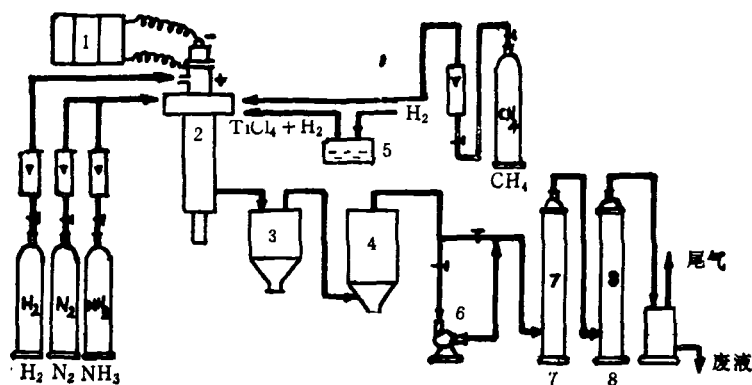


图3 制备 Ti(C, N) 超细粉的装置<sup>[11]</sup>

1——电源； 2——等离子体发生器-反应器； 3, 4——粉末收集器； 5——TiCl<sub>4</sub> 蒸发器；  
6——真空泵； 7, 8——吸收剂清洗器

功率为 20MW 的设备<sup>[8]</sup>。高压电弧加热器用于驻点烧蚀试验。超音速电弧风洞用于人造卫星回地防热研究和飞行器等离子鞘层的模拟试验研究。中国科学院力学研究所的电弧风洞可以长时间运行。

#### 4. 喷涂

等离子喷涂已成为工业应用的手段。北京航空工艺研究所系统研究了高温部件上喷涂隔热层的抗热震性能<sup>[9]</sup>。冶金工业部钢铁研究总院用等离子喷涂在钢的表面形成的非晶态 M80 合金涂层,具有极好的耐腐蚀和耐磨性能。

#### 5. 合成

用热等离子体制备超细粉末材料是近年来的热门课题。中国科学院化工冶金研究所与中国科学院成都有机化学研究所用热等离子体气相反应-骤冷法制出微细颗粒 ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) 的 SiC, Ti(C, N)等材料<sup>[10,11]</sup>,图 3 是试验装置示意图。用高频感应加热氧等离子体氧化 TiCl<sub>4</sub>, 生产 TiO<sub>2</sub> 微粉的工业生产试验线已达到年产 3000t 的水平。用等离子法蒸发金属或其氧化物,然后经过反应与骤冷,已生产出 SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等微粉。这些产品都有一定的工业用途,如作颜料、纺织物阻燃剂等。等离子体裂解锆英砂生成的产品“活化硅酸锆”在陶瓷工业中有新的用途。用等离子体气相反应法生产出钨的微粉。用等离子体烧结微粉材料的研究亦已开展。

#### 6. 冶金

天津钢厂用直流转移型等离子炉(最大容量 500 kg)冶炼多种合金材料。阴极用钨或石墨制成。冶金工业部钢铁研究总院和中国科学院力学研究所用直流与三相交流等离子炉冶炼钼铁、铬铁、钨铁、富集铌和钽渣料等。在用氮等离子体冶炼钢的研究中发现,有可能用氮取代镍合金钢中的一部分镍。

### 二、冷等离子体研究的一些进展

冷等离子体是指重粒子温度很低,接近常温,但电子温度很高,电子密度也远远超出平衡数值的非平衡等离子体。它一般是由低气压放电产生。由于高能量电子的存在,导致大量处于各种离解和激发状态的粒子产生。这些粒子能在“冷”的环境中进行多种物理的和化学的反应,产生奇妙的冷等离子体处理效果。近年来,冷等离子体的研究发展极为迅速。第五届全国等离子体会议文集中有热等离子体文章 38 篇,冷等离子体文章 52 篇。

#### 1. 基本过程与数值模拟研究

我国发展了多种适用于直流、高频、微波放电和无声放电的数学模型。这些模型多数是用磁流体理论建立起来的。人们用这些模型可以计算出一些放电参数,如空间的电位分布,粒子速度分布等(图 4<sup>[12]</sup>),用粒子物理的数学模型研究了用等离子体波来加速电子的可能性<sup>[13]</sup>。我国发展了一种气体放电电子束技术<sup>[14]</sup>,在微

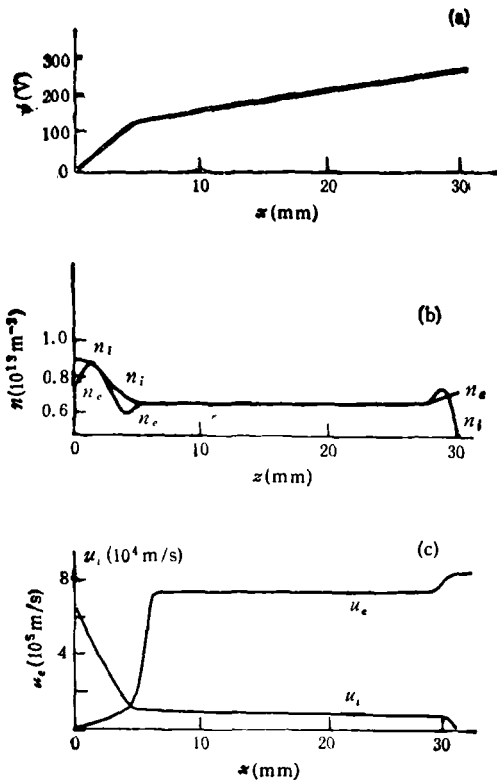


图4 直流低气压等离子体参数的数值模拟结果<sup>[12]</sup>  
 (a) 空间电位 $\psi$ 的分布; (b) 电荷密度 $n_i, n_e$ 的分布;  
 (c) 带电粒子速度 $u_e, u_i$ 的分布

电子加工工艺中可能有一定的应用前景。

## 2. 诊断

由于在低气压等离子体中进行测量时,往往存在高频电场的干扰,电子能量分布也往往偏离麦克斯韦分布,这些因素使电探针测量复杂化。清华大学对这个问题进行了深入研究,从理论上分析了这些因素对探针信号的影响,从而可以对测得的信号进行修正,得出正确的电子能量分布和平均电子能量(温度)数值。图5是未经修正和修正后的电探针测量信号<sup>[15]</sup>。

国内各单位对冷等离子体的诊断工作,目前较多限于电探针这一范围,并对单探针、双探针、三探针等进行了研究,已研制出能直接显示电子密度和温度值的电探针仪表。

## 3. 聚合与有机膜<sup>[1-4]</sup>

国内开展这方面研究的单位很多,如中国

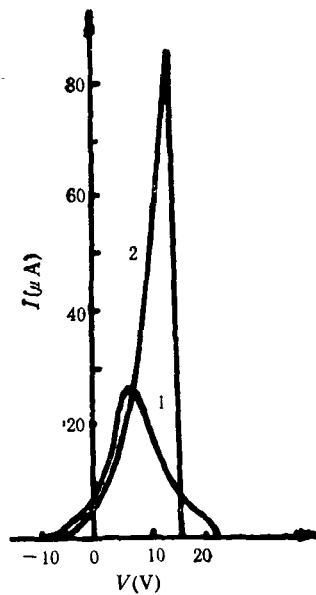


图5 有高频干扰的电探针(三探针)测量信号<sup>[15]</sup>  
 1——实验曲线; 2——经修正的曲线

科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院广州化学研究所、吉林大学、成都科技大学、福州大学等。他们使用各种不同原理(如高频放电、直流辉光放电、电晕放电等)的冷等离子体发生装置。产生的膜层有保护性的和功能性的多种,如分离膜,生物适应材料,湿度传感材料,各种气体(如酒精、氢)敏感材料,光学元件表面膜层材料,半导体或导电性高分子材料等。

高分子材料或天然纤维经过等离子体表面处理,能显著改变表面性质。例如,表面的可湿润性、表面粘着力、透气性等都可以通过冷等离子体处理而加以改变,因而它具有广阔的应用前景。

## 4. 无机薄膜

用等离子体法已经沉积出非晶硅、硬质碳、氧化硅、各种碳化物和氮化物、金刚石、高 $T_c$ 超导体等多种膜层。如成都科技大学基于分子原子结构的考虑和诸影响因素的研究,对金刚石膜的形成机理进行探讨并镀出了粘附力极强的金刚石膜。图6是金刚石膜的扫描电镜照片以及它的光电子能谱图与拉曼谱<sup>[16]</sup>。能谱图中287 eV峰对应于金刚石,膜中金刚石含量在95%以

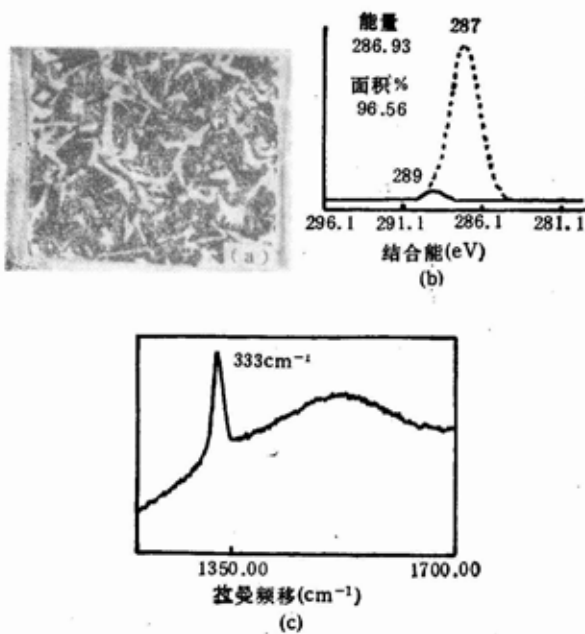


图 6

(a) 金刚石膜的扫描电镜照片; (b) 光电子能谱图;  
(c) 拉曼谱

上。拉曼谱中  $1333\text{cm}^{-1}$  峰对应于金刚石,其余对应于碳。中国科学院合肥等离子体物理研究所用微波电子回旋共振 (ECR) 等离子体发生装置镀制了 Y-Ba-Cu-O 膜层,经热处理后得到转变温度为 91K,零电阻温度为 82K 的超导体膜层<sup>[17]</sup>。中国科学院成都有机化学研究所在磁盘中镀制硬质碳膜,这对磁盘起到很好的保护作用。

离子镀膜是在等离子体与工件之间加上较高的偏压,使等离子体中的离子向工件作加速运动,从而形成致密、牢固的镀层。我国在装饰镀 TiN (金色), SiC (黑色) 方面已经有较多的设备。工具镀方面也有不少单位在开展研究。中国科学院力学研究所的多弧等离子体源离子镀膜设备,用于刀具镀硬质 TiN 膜,能使其使用寿命延长十几倍到几十倍。

从以上介绍的我国等离子体研究工作和学术活动开展情况可以看出,等离子体科学技术已在我国成为一个十分活跃的新兴领域。有些项目已进入到工业应用阶段。另一些项目有可能在近期内实现工业化。更多的项目则在试验

和探索之中,绝大部分的研究工作有明确的应用目标。

我国等离子体研究工作中较强的方面是航天应用、数值模拟、喷涂、合成超细粉以及有机与无机镀膜中的某些应用研究。在合金冶炼、微波电子回旋共振等离子体发生器、光谱与电探针诊断等方面也有不少研究工作。不足之处是没有大功率 ( $>1\text{MW}$ ) 工业用电弧加热器 (冶金与化工用),应用于微电子加工方面的等离子体刻蚀和沉积的研究工作较少,对等离子体机理也缺乏深入研究,为进行研究所必需的高级诊断仪器设备也较少。

鉴于国际上在等离子体科技领域中不少方面已取得或即将取得突破性进展,一些技术将由实验室转入工业生产,我国的等离子体研究水平也应该有较大提高并应取得实际效果。我国应开展有关的机理研究、数学模拟、诊断测量、实验室试验和半工业生产装置的建造和运行等工作,争取在等离子体合成、喷涂、冶金、镀膜、表面处理等方面,取得大量从基础到工业应用的研究成果。

- [1] 第五届全国等离子体科学技术会议论文集(上、下册),论文集编辑委员会编,大连理工大学出版社,(1989)。
- [2] Proceedings of the International Conference on Plasma Science and Technology, June 4—7, 1986, Beijing, China, Science Press, Beijing, (1986)。
- [3] Proceedings of the First China-Japan Symposium on Plasma Chemistry, Apr. 20—22, 1988, Chengdu, China, Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, (1988)。
- [4] Proceedings of 2nd Japan-China Symposium on Plasma Chemistry, July 24—25, 1990, Tokyo, Japan, Japan Society for the Promotion of Science, Committee 153 (Plasma Materials Science), (1990)。
- [5] X. Chen and Y. M. Chen, 9th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-9), Pugnocioiso, Italy, Sept. 4—8, 1989, IUPAC, 7。
- [6] X. Chen, in Ref. [2], 107。
- [7] 严汶子、吴承康,参考文献[1],下册,第92页。
- [8] Z. Tian, in Ref. [4], p. 103。
- [9] X. Z. Shen, in Ref. [4], p. 91。
- [10] G. L. Zheng and J. Y. Guo, in Ref. [4], p. 114。
- [11] D. Q. Zeng et al., in Ref. [4], p. 122。
- [12] 宋文栋、刘祖黎,参考文献[1],下册,第1页。
- [13] 丁宇征等,参考文献[1],上册,第7页。
- [14] Z. M. Yang et al., in Ref. [4], p. 45。
- [15] W. H. Zhu et al., in Ref. [4], p. 71。
- [16] J. G. Ran et al., in Ref. [4], p. 213。
- [17] Y. Y. Sheng et al., in Ref. [4], p. 162。