

大气压辉光放电研究现状及应用前景*

张锐 刘鹏 詹如娟[†]

(中国科学技术大学近代物理系 合肥 230026)

摘要 大气压辉光放电由于均匀性好、能量效率高并且不需要真空系统,正日益受到人们重视和研究.文章综述了大气压辉光放电的研究进展,包括实验条件、放电特征、放电机理以及最新的诊断方法,还介绍它在薄膜沉积、材料表面改性、污染物质的消毒去污等方面的应用前景.

关键词 大气压辉光放电 均匀性 低温等离子体

Status and application prospects of atmospheric pressure glow discharge studies

ZHANG Rui LIU Peng ZHAN Ru-Juan[†]

(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Recently there has been increasing interest in atmospheric pressure glow discharge systems because they have good uniformity, high energy efficiency and do not need high vacuum system. We summarize recent developments of studies on atmospheric pressure glow discharges, including experimental conditions, discharge characteristics, discharge mechanism and new diagnostic methods. There are great prospects for a number of industrial applications, such as thin film deposition, surface modification, disinfection etc.

Key words atmospheric pressure glow discharge, uniformity, low temperature plasma

1 引言

到目前为止低气压辉光放电等离子体已经得到较好研究并已广泛应用于材料加工(沉积、刻蚀和表面改性)等领域,这与其具有明显的优点是分不开的,比如这种放电有比较低的击穿电压,容易实现稳定放电,还可以在较大尺度内实现均匀以及相对高的活性粒子浓度等.但另一方面由于低气压放电离不开真空系统,这使得材料处理不再能连续地进行,而且代价昂贵.这使得人们开始注意对一些大气压下放电等离子体的应用研究,比如电晕放电、DBD放电和弧放电等.由于这几类放电等离子体在某些工业应用的场合不太适合,比如电晕放电产生活性粒子的效率太低且不均匀, DBD放电持续时间太短(纳秒量级),而且这种微放电或丝状放电也不均匀,容易导致被处理材料表面凹痕或针眼.而弧放电则因为能量密度太高很容易损伤薄的或比较脆弱的

工件.相比于上述几种形式的放电等离子体,辉光放电有着较好的均匀性,产生时所需的能量面密度较小(小于几瓦/厘米²),而且辉光放电维持在电离态时的能量效率高.而弧放电或等离子体炬通常每个离子-电子对需要超过 10^4 eV的能量以维持等离子体在电离态.因此,近几年来大气压下的辉光放电研究受到了人们越来越多的重视.

事实上早在1933年 Von Engel等人就已报道了用裸露电极在空气或氢气中产生大气压下的直流和射频辉光放电^[1].然而这种放电并不稳定,容易发生向弧的转变,需要冷却阴极,而且开始放电时气压必须首先由真空逐渐升至大气压.1988年 Okazaki等人报道了一种大气压下惰性气体中产生的稳定辉光放电^[2],世界各国在此之后逐渐开始就这一课

* 2003-07-23收到初稿,2003-08-14修回

[†] 通讯联系人. E-mail: rjzhan@ustc.edu.cn

题展开研究.

2 典型的实验装置

从目前的报道来看,有三种反应器产生的放电被看作是大气压辉光放电.

图 1 所示为现在研究最多的大气压下辉光放电实验装置. 反应器由两块平板电极构成,电场的振幅一般为每厘米千伏量级,频率一般在 kHz 频段内,但也有达到 MHz 量级的^[2-15]. 一般工作气体为氩气或掺杂的氩气,还在空气^[4]、氮气^[14]、甚至氦气^[18]中产生大气压下的辉光放电.

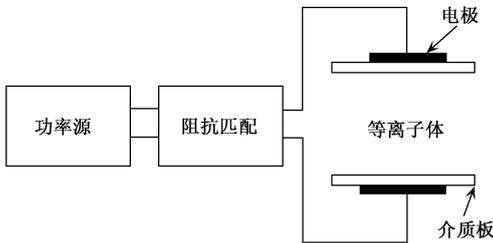


图 1 平行平板大气压辉光放电装置

图 2 所示为美国田纳西州立大学等离子体科学实验室 Roth 等人采用的一种能够在介质表面产生一个大气压下均匀辉光放电等离子体层的装置^[10]. 工作电压和工作频率与图 1 所示装置相似,分别为 kV 和 kHz 量级,在电极覆盖范围内的等离子体能量面密度为 0.44 W/cm^2 ^[12]. 其工作气体可以为空气.

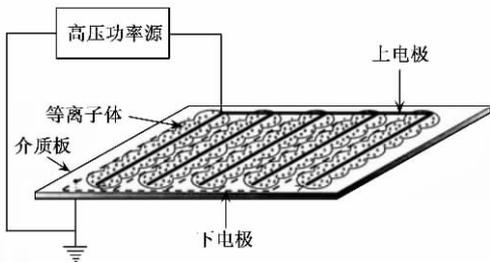


图 2 梳状表面电极大气压辉光放电装置

图 3 所示为一种能在内部产生大气压辉光放电等离子体的筒状装置. 在石英管的外壁平行缠绕着一对螺旋电极片,工作气体从管内通过. 日本 Sophia 大学的 Okazaki 等人用其进行过聚合物沉积的实验^[7],工作电压和频率与图 1 和图 2 所示装置的范围相同.

3 实验条件和机理研究

1988 年,日本 Sophia 大学 Okazaki 等研究人员

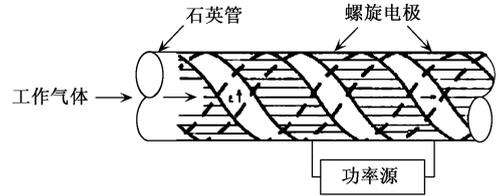


图 3 螺旋电极大气压辉光放电装置

通过实验提出了在大气压下获得稳定辉光放电等离子体的三个条件^[2] (1) 利用氩作为稀释气体 (2) 采用 kHz 频率的电源 (3) 在电极板上覆盖绝缘介质. 1993 年,Okazaki 等人用一个 50Hz 源实现了大气压下空气、氩气、氧气和氮气中的稳态辉光放电,并提出用电流脉冲波形和电压 - 电荷的利萨如图(Lissajous' figure)来区分丝状放电和辉光放电^[4],如图 4 所示.

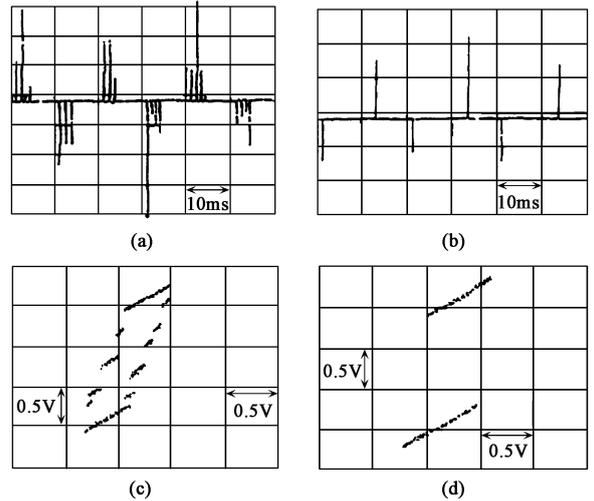


图 4 电流脉冲波形和电压 - 电荷利萨如图

(a)丝状放电波形 (b)大气压辉光放电波形 (c) 丝状放电的电压 - 电荷的利萨如图 (d)辉光放电的电压 - 电荷的利萨如图

在辉光放电的每半个周期内,由于气体击穿而出现一次放电电流,与此类似的电流波形在其他国家科学家的报道中也经常能见到^[2-15,18].

从图 4(c) (d)容易看出丝状放电的电压 - 电荷的利萨如图是一个清晰的平行四边形,而辉光放电则只会出现两条平行的电压线. 这是因为另外两条电荷线来回跳动的的时间太短,只有一个电流脉冲的时间,这使得肉眼无法观察到另外两条斜边.

近年来法国的 Massines 等人对大气压辉光放电通过电测量、短曝光时间照相、数值模拟等手段进行了理论和实验多方面的研究. 由于使用了曝光时间低至 5ns 的 CCD 相机,可以很方便地进行辉光放电

和丝状放电的比较研究. 他们还发现在放电电流极性转变大约 $2\mu\text{s}$ 之后, 有一个电流的小增加, 他们称之为“剩余电流峰”, 并将其作为 5kHz 以上大气压辉光放电的特征^[15]. 另外他们还提出了引起辉光放电和丝状放电之间变化的主要机制是彭宁(Penning)碰撞引起的离化^[16], 如果有足够的种电子和亚稳态原子就容易获得辉光放电, 这些亚稳态原子的密度主要取决于它们产生和消亡的速率. 日本的 Kando 等人在研究大气压表面电极辉光放电时也提出相同的看法^[17], 他们认为在电极表面覆盖一层介质薄膜和引入气流可以抑制亚稳态原子的消亡, 从而比较容易获得辉光放电.

Roth 在其著作中将离子捕获原理用于解释大气压辉光放电^[9]: 即当所用工作电压频率高到半个周期内可在极板之间捕获正离子, 又不高到使电子也被捕获时, 将在气体间隙中留下空间电荷, 下半个周期放电受空间电荷影响所需放电场强明显降低, 有利于产生均匀的大气压辉光放电. 若频率太低, 电子与离子都能到达边界并复合, 则或不能启动放电, 或只在平板之间形成几个粗的丝状放电. 若频率太高, 电子与离子都在放电中被捕获, 则形成丝状等离子体. 他还提出了描述电极间距、均方根电压和在两电极间只捕获离子而不捕获电子从而产生均匀大气压辉光放电等离子体的工作频率的关系:

$$\frac{eV_{\text{rms}}}{\pi m_i \nu_{ci} d^2} \leq \nu_0 \leq \frac{eV_{\text{rms}}}{\pi m_e \nu_{ce} d^2}$$

其中 ν_0 为激励频率, V_{rms} 为外加电压均方根值, m_i , m_e 分别为离子、电子质量, ν_{ci} 为离子碰撞频率, ν_{ce} 为电子碰撞频率, d 为电极间的间距.

目前的大气压辉光放电等离子体通常采用惰性气体尤其是氦作为稀释气体, 这是因为在没有惰性气体的情况下, 电子在放电电源停止时, 很快与正离子复合或者形成负离子, 从而导致 n_e 下降. 而惰性气体特别是氦有着能量比较高的亚稳态(2^3S : 19.8eV , 2^1S : 20.7eV), 能在混合气体通过碰撞电离其他原子, 减少负粒子的形成, 从而延长等离子体的寿命^[19]. 一般认为气体的流速和相对湿度会对大气压辉光放电有着比较大的影响^[11], 原因可能是水蒸气会极大地影响碰撞频率, 50% 的相对湿度就可以使海平面空气的碰撞频率从 $212 \times 10^9\text{s}^{-1}$ 上升到 $417 \times 10^9\text{s}^{-1}$, 而在 760torr ($1\text{torr} = 1.33322 \times 10^2\text{Pa}$), $T_e = 500\text{K}$ 时, 空气和氦气的碰撞频率相差不大, 分别为 $212 \times 10^9\text{s}^{-1}$ 和 $253 \times 10^9\text{s}^{-1}$ ^[19]. 对一个大气压的氦气, $\nu_{ci} = 6.8 \times 10^9\text{s}^{-1}$, $\nu_{ce} = 1.8 \times 10^{12}$

s^{-1} ^[11]. 从 Roth 所提出关系式来看, 很显然如果碰撞频率升高, 那么将导致工作频率可能超出关系式所设定的范围从而产生丝状放电.

最近清华大学的王新新等人在实验的基础上提出对 Roth 离子捕获理论的质疑^[20, 21]: 在 5mm 的空气间隙, 选择工作频率落在离子捕获理论所给的正常工作范围内, 但仍无法获得大气压辉光放电而只有丝状的放电产生. 他们采用数值模拟的方法得出结论, 对于大气压下长度不小于 5mm 的空气间隙如果不能设法降低放电场强将不可能获得辉光放电.

中国科学技术大学低温等离子体实验室自行设计研制了一套大气压辉光放电系统, 并进行了多种电极结构下的实验研究^[22]. 在平行平板的电极结构中获得了氦气、氩气掺杂酒精、氮气以及空气的大气压辉光放电, 研究了氦气中单针电极和多针电极的大气压辉光放电(如图 5 所示), 并对放电波形做了细致的研究. 在对大气压下空气中梳状和螺旋形电极放电波形进行研究时, 根据放电波形来看, 发现这两种放电均难以获得辉光放电^[23].

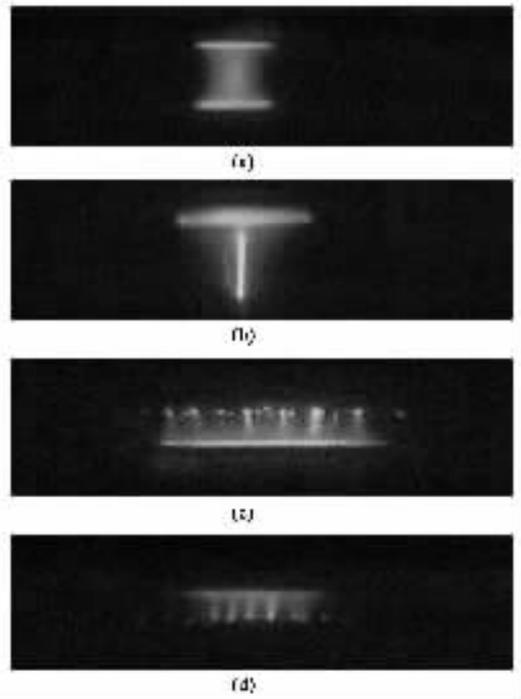


图 5 氦气中的大气压辉光放电照片(图注中括号内的数字为电极间距)

(a) 平行平板电极结构(2 cm) (b) 单针下电极结构(1.6 cm) (c) 多针上电极结构(0.6 cm) (d) 多针下电极结构(0.6 cm)

4 参数诊断

在大气压辉光放电等离子体的产生方面国内外

已经取得了一些成果,但是要更好地应用于工业必须充分了解等离子体的特性,如它的基本参数——电子温度、电子密度等,但这是国内外研究普遍遇到的难点。目前国际上对于大气压辉光放电等离子体特性的研究仍处于初步阶段。

朗缪尔探针是最普遍用来诊断等离子体参数的工具,但是在大气压等离子体中离子和电子在被探针收集之前与中性粒子发生了频繁碰撞,因此普遍用于低气压等离子体参数诊断的探针理论和计算公式无法在大气压情况下使用。Su 和 Lam^[24]以及 Cohen^[25]在 1963 年提出了一种单球形探针的连续介质模型,他们认为等离子体密度足够高,离子和电子在被探针收集以前都和中性粒子发生多次碰撞,对于负偏置的探针鞘的厚度已经可以和探针半径相比,只考虑弹性碰撞从而可以用简化的连续性方程,数值计算出单探针特性曲线;日本 Shizuoka 大学以 Kando^[26]为首的小组沿用了 Cohen 的理论,他们运用代数函数模拟 Cohen 给出的高压下单探针特性曲线,并考虑了二次电子发射对探针收集电流的影响,通过假定一组初始值来迭代探针伏安特性曲线的方法来得到接近大气压的辉光放电情况下等离子体电子温度、密度等参数。

Stark 效应产生的谱线展宽与电子密度有关,而与温度关系极小,因此适于用来测定电子密度。自 1973 年 Vidal^[27]等人给出 H_{β} 的 Stark 系列展宽数据后,利用 Stark 展宽计算电子密度的方法不断得到改进,有人提出了一种 MMM(model microfield method)算法可以在不同的实验环境下快速地给出等离子体中的电子密度^[28]。最近由 Torres 等人提出一种方法^[29],可以用 Stark 展宽同时诊断等离子体的电子温度、电子密度,不过这种方法得到的结果不是很精确。用 Stark 展宽测电子密度需要分辨率很高的发射光谱仪,通常要求分辨率达到 0.01nm 或更高,否则难以看出展宽来。

用 Thomson 散射^[30]诊断大气压放电等离子体参数不失为较精确的方法,但是由于实验设备过于昂贵,不能普遍地应用于一般的实验室诊断和工业上。

5 当前的应用研究及应用前景

就目前而言,大气压辉光放电等离子体的工业应用研究主要集中在薄膜沉积、材料表面改性以及污染物质的消毒去污等方面。

1989 年,日本 Sophia 大学 Okazaki 等人利用与图 1 类似的装置进行了大气压辉光放电等离子体用

于 PET 膜表面氟化、薄膜沉积和乙烯聚合的研究^[31]。一系列实验结果表明这种大气压方式实现的材料表面改性和薄膜沉积有着和以往低气压下放电同样好的结果。与无声放电(silent discharge)、电晕放电相比,大气压辉光放电在臭氧产生、增加表面能或者聚合物的粘附方面的效率要高出 10%—15%^[3-7]。近年来他们逐渐转向利用如图 3 所示装置进行粉末颗粒表面改性的研究^[32-35]。

1996 年,田纳西州立大学的 Laroussi 提出大气压辉光放电可用于生物消毒。由于大气压辉光放电是非平衡的,其中的中性粒子、离子以及电子有着不同温度,电子比离子要热得多,其温度为 1—5eV。这足以打破化学键,从而产生化学活性的自由基。这些自由基和放电所产生的紫外辐射,会与微生物在原子、分子水平上相互作用。如果时间足够长,会导致细胞受损乃至死亡。除此之外田纳西州立大学的等离子体科学实验室针对大气压辉光放电,设计了多种产生这种等离子体的实验装置,进行了多方面的应用研究,比如金属处理、等离子体化学气相沉积以及远距离暴露表面处理等等,并于 1995 年就申请了一个大气压下产生均匀辉光放电等离子体的技术专利^[8-13]。

另一方面,在对电磁波与大气压等离子体的研究中,人们发现在大气压或接近大气压的情况下,电子与中性粒子的碰撞十分频繁,碰撞频率与上述雷达波频率量级相当甚至更高。进入等离子体的雷达波将可能被吸收,存在最佳碰撞频率使得有效吸收频带最宽,等离子体密度分布对有效吸收雷达波带宽有影响。大气压辉光放电由于均匀性较好、能量效率高,是理想的等离子体源,但目前大气压辉光放电在与电磁波的相互作用中将会有哪些表现以及运用到国防上的可能性还处于探索阶段。

在我国大气压辉光放电的应用研究还处于起步阶段,大连理工大学的电磁工程系进行了大气压辉光放电等离子体对涤纶表面改性的研究^[36],另外清华大学、中国科学技术大学和中国科学院物理研究所等机构也在进行这方面的研究工作。

总体说来,大气压辉光放电可适用更多的应用场合,并已受到越来越多的重视和研究。目前状态是研究如何从技术上实现这类放电及这类放电的应用较多,但其物理过程、等离子体性质、稳定机制等研究较少。许多方面都有待于人们进一步的研究,而其未来的应用将是广泛而激动人心的。

参 考 文 献

[1] Vongle A , Seeliger R , Steenback M. Zeit. Fur Physik , 1933 , 85 : 144

[2] Kanazawa S , Kogoma M , Okazaki S *et al.* J. Phys. D. , 1988 , 21 : 838

[3] Yokoyama T , Kogoma M , Kanazawa S *et al.* J. Phys. D. , 1990 , 23 : 374

[4] Okazaki S , Kogoma M , Uehara M *et al.* J. Phys. D. , 1993 , 26 : 889

[5] Kogoma M , Okazaki S. J. Phys. D. , 1994 , 27 : 1985

[6] Sawada Y , Okazaki S , Kogoma M. J. Phys. D. , 1995 , 28 : 1661

[7] Prat R , Koh Y J , Babukutty Y *et al.* Polymer , 2000 , 41 : 7355

[8] Roth J R , Laroussi M , Liu C. Proc. 19th IEEE Int. Conf. on Plasma Science. Tampa , FL , 1 - 3 June 1992

[9] Roth J R. Industrial Plasma Engineering : Vol. 1. Principles. Philadelphia , PA : Inst. of Physics Publ. , 1995

[10] Gadri R , Roth J R , Montie T C *et al.* Surf. Coatings Technol. , 2000 , 131 : 528

[11] Montie T C , Wintenberg K K , Roth J R. IEEE Trans. Plasma Sci. , 2000 , 28 : 41

[12] Roth J R , Sherman D M , Gadri R B *et al.* IEEE Trans. Plasma Sci. , 2000 , 28 : 56

[13] Wintenberg K K , Roth J R *et al.* IEEE Trans. Plasma Sci. , 2000 , 28 : 64

[14] Gherardi N , Gouda G , Gat E *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. , 2000 , 9 : 340

[15] Massines F *et al.* J. Appl. Phys. , 1998 , 83 : 2950

[16] Gherardi N *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. , 2000 , 9 : 340

[17] Stefecka M *et al.* Sci. Technol. Advanced Materials. , 2001 , 2 : 587

[18] Trunec D , Brablec A , Buchta J. J. Phys. D , 2001 , 34 : 1697

[19] Vidmar R J. IEEE Trans. Plasma Sci. , 1990 , 18 : 733

[20] 王新新 , 芦明泽 , 蒲以康. 物理学报 , 2002 , 51 : 2778 [Wang X X , Lu M Z , Pu Y K. Acta Phys. Sinica , 2002 , 51 : 2778 (in Chinese)]

[21] Wang X X *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. , 2003 , 12 : 358

[22] Liu P , Zhan R J , Wen X H *et al.* Plasma Sci. & Technol. , 2002 , 4 : 1323

[23] Zhang R *et al.* Plasma Sources Sci. Tech. , 2003 , 12 : 590

[24] Su C H , Lam S H. Phys. Fluids , 1963 , 6 : 1479

[25] Cohen I M. Phys. Fluids , 1963 , 6 : 1492

[26] Talukder M R , Korzec D , Kando M. J. Appl. Phys. , 2002 , 91 : 9529

[27] Vidal C R , Cooper J , Smith E W. Astrophys. J. Suppl. Series , 1973 , 25 : 37

[28] Thomsen C , Helbig V. Spectrochim. Acta , 1991 , 46B : 1215

[29] Torres J , Jonkers J , van de Sande M J *et al.* J. Phys. D. , 2003 , 36 : L55

[30] Scheeline A , Zoeliner M J. Appl. Spec. , 1984 , 38 : 245

[31] Kanazawa S , Kogoma M , Okazaki S *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research , 1989 , 842

[32] Sawada Y , Kogoma M. Powder Technology , 1997 , 90 : 245

[33] Nakajima T , Tanaka K , Inomata T *et al.* Thin Solid Films , 2001 , 386 : 208

[34] Okazaki S , Takeda A , Oguchi M *et al.* Thin Solid Films , 2001 , 386 : 213

[35] Tanaka K , Inomata T , Kogoma M. Thin Solid Films , 2001 , 386 : 217

[36] 顾彪 , 邓祥 , 史庆军等. 第十届全国等离子体科学技术会议暨全国青年等离子体讨论会论文集(摘要). 长沙 : 国防科技大学 2001. 84 [Gu B , Deng X , Shi Q J *et al.* Abstract of the 10th national conference on Plasma Science and Technology in China. Changsha : National University of Defense Technology , 2001. 84 (in Chinese)]

光 学 元 件 库 — 欧 普 特 科 技

北京欧普特公司参照国际通常规格及技术指标，备有完整系列的精密光学零部件（备有产品样本供参考）供国内各大院校、科研机构、实验室随时选用，我公司同时可为您的应用提供技术咨询。

光学透镜：平凸，双凸，平凹，双凹，消色差胶合透镜等。直径 1~150mm；焦距 1~1000mm；材料包括光学玻璃，紫外石英玻璃，有色光学玻璃，红外材料。

光学棱镜：1~50mm 各种规格直角棱镜，及其它常用棱镜。

光学反射镜：各种尺寸规格的镀铝，镀银，镀金，及介质反射镜。直径 5~200mm。

光学窗口：各种尺寸规格，材料的光学平面窗口，平晶。直径 5~200mm。

各种有色玻璃滤光片：规格 5~200mm(紫外，可见，红外)。

紫外石英光纤：进口紫外石英光纤，SMA 接口光纤探头，紫外石英聚焦探头。

单位：北京欧普特科技有限公司
 地址：北京市海淀区知春路 49 号
 希格玛大厦 B 座 #306 室
 电话：010-88096218 / 88096217
 传真：010-88096216
 邮编：100080
 网址：www.goldway.com.cn
 电子邮件：optics@goldway.com.cn
 sms@goldway.com.cn
 联系人：粟曼珊女士
 石冀阳小姐