

气体放电等离子体及应用的研究进展

石峰, 王昊

(河南理工大学 物理与电子信息学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 由于气体放电在材料处理、热核聚变、环境净化以及等离子体推力器等各个前沿科学领域中具有广泛的应用。为了推动气体放电及等离子体理论与应用技术的研究和发展的, 综述了近年来各种典型气体放电机理的发展。分析了直流辉光放电、介质阻挡放电、大气压辉光放电、电子回旋共振放电、容性耦合射频放电的国内外研究现状, 最后介绍了气体放电等离子体的应用领域。

关键词: 气体放电; 直流放电; 射频放电; 介质阻挡放电; 容性耦合射频放电; 等离子体应用

中图分类号: O53

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2018)02-0080-06

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2018.02.002

GAS DISCHARGE PLASMAS AND THEIR APPLICATIONS

SHI Feng, WANG Hao

(School of Physics and Electronic Information Engineering,
Henan Polytechnic University, Jiaozuo Henan 454000, China)

Abstract: Gas discharge is the main way to produce low temperature plasma, and exists widely in people's daily life. Its development has a great impact on the development of high-tech economy and the transformation of traditional industries. In this paper, the classification and principle of gas discharge, the conditions of discharge and Characteristics of gas discharge plasma are described. Finally, the application fields of gas discharge plasma are introduced.

Key words: gas discharge; direct current discharge; radio-frequency discharge; dielectric barrier discharge; plasma display panels

0 引言

在自然状态下, 气体通常处于绝缘状态, 但是在外加电场时, 气体分子就被电离成电子和离子, 因此, 气体放电是产生低温等离子体的主要方式^[1]。气体放电等离子体可分为自然等离子体和实验室等离子体, 如大气中的闪电现象就是一种特殊的气体放电, 为自然界中的一种常见的现象, 人类很早之前就对其有所认识。而人工状态下的气体放电早在1673年就由威廉在旋转硫磺球上首次产生了电火花放电, 1802年彼得罗夫发现了电弧放电^[2], 然而由于人类的认识有限, 对气体放电理论的研究进展非常缓慢, 直到19世纪末20世纪初, 电磁场理论的完善, 使得气体放电的步伐加快。1903~1910年, 汤森对气体放电的击穿过程进行了理论研究, 在理论

上发现了直流击穿的判据, 1929年提出了等离子体的概念^[3], 开创了等离子体物理学的研究, 气体放电得到了快速、迅猛的发展。

等离子体特性与放电特性密切相关, 而放电特性与激励电源、放电模式及产生的条件有关, 产生低温等离子体的气体放电形式多种多样, 根据所加的频率主要有: 辉光放电、容性耦合射频放电、感性耦合射频放电、微波放电、大气压辉光放电、螺旋波等离子体等^[4]。

综述了气体放电理论与应用技术的研究进展, 以期推动气体放电及其等离子体应用技术的发展。将从机理、特性和应用三个角度综述气体放电及其等离子体应用的研究进展。第一部分介绍各种类型的气体放电的原理, 并分析了国内外研究成

收稿日期: 2017-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(61501175)、河南理工大学博士基金(B2017-56)

作者简介: 石峰(1984-), 男, 河南人, 博士, 讲师, 主要从事电推进技术研究。E-mail: shf19841009@163.com。

果,并对各种研究成果的优缺点进行了对比、分析、总结;第二部分介绍了气体放电等离子体几个重要的应用方面。

1 气体放电的类型及分类

获取等离子体的方法有很多种,根据所加的频率不同,可以分为直流放电、低频放电、高频放电、微波放电等多种类型,等离子体产生的具体方式如图1所示。

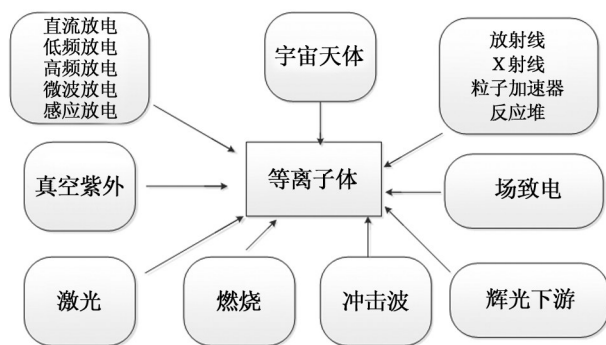


图1 等离子体产生的方式框图

Fig.1 Methods for producing plasma

1.1 直流辉光放电

1831~1835年,法拉第在研究低气压放电时发现辉光放电现象和法拉第暗区,1858年普吕克尔在研究辉光放电时发现了阴极射线,成为19世纪末粒子辐射和原子物理研究的前驱。图2为直流辉光放电的结构示意图,从阴极开始首先是阿斯顿暗区,电子从此区域获得的能量不足以激发原子,因此出现一个很薄的暗区,经过此暗区以后,电子获得能量使原子激发,受激发的原子获得辉光。紧接此区域的克罗地亚暗区,电子的能量大部分用于碰撞,而产生负辉区,在此之后为法拉第暗区和正柱区,正柱区又称为等离子体区。

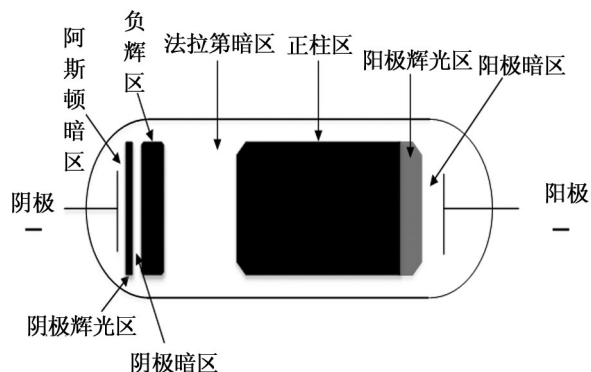


图2 直流辉光放电特性图

Fig.2 Characteristics of a dc glow discharge

目前国内主要有电子科技大学课题组基于粒子网格方法(PIC)和蒙特卡罗方法(MCC)开展对辉光放电的数值模拟研究^[5],仿真模拟了直流辉光放电的电离过程,得到了放电过程中电子与离子的相空间分布、速度分布、能量分布及自洽场分布等随时间演化的特性,很好的解释了直流辉光放电等离子体的电离特性。同时对氩气的直流辉光放电的阴极鞘层区域进行了研究^[6],提出了一种新的氩气辉光放电阴极鞘层区域自洽模型,研究了不同气体密度、不同极间电压的条件下阴极鞘层区域的自洽电场,并研究了该区域内离子的能量分布、电子能量分布和电子碰撞分散角分布等微观特性。

大连理工大学采用漂移扩散的流体模型研究了辉光放电的电离过程^[7],将电子和离子分别看做流体,采用有限体积法进行求解,研究了一定的气体压力变化范围内,电子和离子的密度随着压力变化而变化的规律,并研究了各个放电区域内的电子密度、离子密度、电场和电势等随压力的变化规律,数值模拟结果对实验具有一定的指导意义。实验方面采用发射光谱法测量了氮气直流辉光放电中的转动温度^[8],获得实验条件下的 N_2^+ 的转动温度,给出了转动温度随放电电压的变化趋势,结果很好的解释了直流放电的帕邢定律。

国外有法国的LAPLACE实验室开展了气体辉光放电的数值模拟工作,建立了二维辉光放电的数值模型,并用PIC/MCC方法对其开展了研究^[9],模拟结果认为电极形状对放电行为和性质有很大的影响,一维模型不适合实际情况,所以提出了更符合实际的二维流体模型,计算了阴极鞘层区域的电子和离子动力学过程。Passchier等^[10]将平板电极简化为一维流体模型,并假设电子能量分布函数处于热平衡状态。Yong等^[11]比较了两种流体模型,在一维模型中假设电极半径远大于电极之间的距离,在轴向上的动量分布是均匀的。在二维模型中,主要讨论了管式放电容器中,两极板间轴向和径向电场对流体力学的影响。Carman等^[12]对氩气辉光放电阴极鞘层区的电子运动用一维的动力学模型进行了模拟,认为由于电子和电场之间的非平衡态状态,导致在理论上很难处理电子在阴极鞘层中的运动。鞘层电子从电场获得的能量和电子经过非弹性碰撞损失的能量不相匹配。

目前虽然对气体辉光放电进行了数值模拟研究,但是在理论、计算机模拟方面还需要进一步考虑的主要问题有:(1)电子与离子的复合;(2)带电

粒子与边界的相互作用,如二次电子发射模型等;(3)更复杂、更详细的碰撞反应式,但是到目前为止,有很多的碰撞截面还未知或者截面适用的能量范围狭窄,计算机模拟也未实现对其反应类型的全部模拟,因此需要考虑更详细的碰撞反应式。

1.2 容性耦合射频放电

容性耦合等离子体(Capacitively Coupled Plasma, CCP)源是工业应用中最常使用的等离子体源之一。基本结构是由一个真空腔室和置于真空腔室的一对平行的金属极板组成,两个极板之间的间隙大概为2~10 cm,如图3所示。由于这种结构很像电路中的电容器,因此将其称为容性耦合等离子体源。腔室中添加一定的工作气体后,在电极上耦合一定的功率,即可实现容性耦合放电。对于刻蚀工艺,工作气压通常较低,一般维持在1.33~13.30 Pa;而对于薄膜沉积工艺,工作气压一般相对较高。

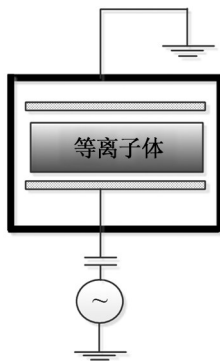


图3 单频CCP放电腔室示意图

Fig.3 Schematic diagram of single frequency CCP discharge chamber

国内主要有苏州大学自建的一套13.56 MHz基于圆筒型空心阴极射频等离子体放电系统,对放电情况和晶硅表面的制绒情况进行了研究分析^[13],利用微波共振探针对CCP在不同流量比条件下进行了诊断并与郎缪尔探针的实验结果进行了对比分析,验证了郎缪尔探针的诊断方法在实验测量范围内的可信度,但是此实验仅分析了外界为固定参数的情况,而没有分析放电参数的改变对电负性等离子体的影响,以及改变放电极板的距离、探针在放电腔中的位置,腔体环境等参数改变后的电负性等离子体内部参数和分布的变化情况。

大连理工大学开展了一维流体蒙特卡罗混合模型对脉冲调制硅烷、氩气混合气体放电进行了数值模拟^[14],其中电子能量分布通过蒙特卡罗模型得到。研究了脉冲调制占空比、脉冲频率、气压及电

压对电子能量几率分布、电子温度,电子、离子及中性基团密度的影响,通过研究脉冲周期不同时刻不同物理条件下的电子能量几率分布变化趋势,对电子温度、等离子体密度变化趋势的机理进行了研究^[15]。但是由于计算量的问题,只进行了一维的模拟,而二维模拟才能真正反应实际情况,因此还需要考虑二维的数值模拟情况。

采用PIC/MCC模拟方法,结合外电路模型和实验诊断手段,分别研究了直流/射频CCP源和电非对称CCP源中,直流偏压对等离子体特性的影响^[16]。模拟了不同放电参数和几何参数对等离子体状态参数的影响,以及等离子体内部物理机制的变化。同时,证明了轰击到基片电极上的高能电子,主要来源于基片对面电极处,离子诱导发射的二次电子。但是仅对单一气体进行了数值模拟研究,而实际的工艺中多使用混合气体进行处理,因此以后的研究中需考察基于混合气体的直流/射频CCP源和电非对称CCP源中的特性,同时应该在以后的数值模拟中采用二维数值模型,来考察直流/射频CCP源的特性,更符合实际情况,并研究直流电压对等离子体径向均匀性的影响。

1.3 电子回旋共振等离子体源

微波电子回旋共振等离子体(Electron Cyclotron Resonance, ECR)是利用电子回旋共振原理来维持等离子体放电,如图4所示ECR装置示意图。

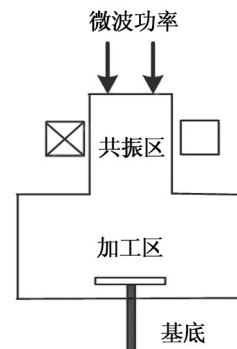


图4 电子回旋共振放电源示意图

Fig.4 Schematic diagram of an electron cyclotron resonance discharge source

在真空室内充入一定量的低气压工作气体,在腔室顶部馈入微波,腔室四周固定电磁线圈或永磁体,以提供静态外磁场。通过选取合适的外磁场分布,使得腔室内某一区域内的电子回旋共振频率等于微波功率,电子的运动就会发生回旋共振,最终获得高密度的等离子体。微波ECR等离子体源可

以在较低的气压下获得非常高的等离子体密度,并且可以通过调节微波的功率来改变电子密度、温度等参数,因此相对 CCP 和 ICP 源有着明显的优势。

电子科技大学采用 PIC/MCC 方法对电子回旋共振放电进行了数值模拟^[17],模拟了微波在 ECR 放电系统中注入、传播、被边界吸收的全过程,采用 PIC 方法中的电磁模型描述了带电粒子与微波自洽的相互作用, MCC 方法描述粒子之间的碰撞过程及带电粒子与边界的相互作用,得到了大量的从放电初期至稳态的关于带电粒子与微波场的微观信息,得到了放电过程中带电粒子与微波随时间、空间的演化过程,但是在粒子模拟过程中没有考虑带电粒子与边界的相互作用过程,并且没有考虑电子和离子的复合过程,此工作有待于在后续的研究中开展。

大连理工大学课题组开展了基于漂移扩散模型的电子回旋共振放电过程的数值模拟工作^[18],分析了气体压力和微波功率对等离子体中各物理量随时间演化和空间分布的影响,得到了稳态时的电子密度及电子温度的模拟结果,但是没有研究低气压、中等气压、高气压下的物理参量是否还会线性变化,这是进一步需要开展的工作。

采用 Monte Carlo 方法模拟研究氩等离子体中电子能量分布^[19],结果表明电子能量为非麦克斯韦分布。用粒子云网格和 PIC/MCC 方法研究了离子-离子碰撞、电荷交换、弹性散射等对离子流的空间分布参数的影响,研究表明, ECR 等离子体中吸收率极低的左旋极化波也能在等离子体中被有效吸收。

1.4 大气压辉光放电

在低温等离子体发展的初期,低气压等离子体放电得到了广泛而深入的研究。低气压具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放电且其活性粒子浓度较高。由于其不需要高真空条件以及昂贵繁琐的真空系统,大气压放电开始受到关注,大气压放电的示意图如图 5 所示。

北京交通大学课题组研制了大气压辉光放电等离子体生成装置,对平板电极进行了放电实验^[20],讨论了放电间隙、不同介质阻挡材料、电源频率及单、双介质阻挡对放电特性的影响,成功地实现了放电间隙为 2 mm 的大气压下空气环境的辉光放电以及放电间隙为 3 mm 的 0.5 个大气压空气环境中的辉光放电。

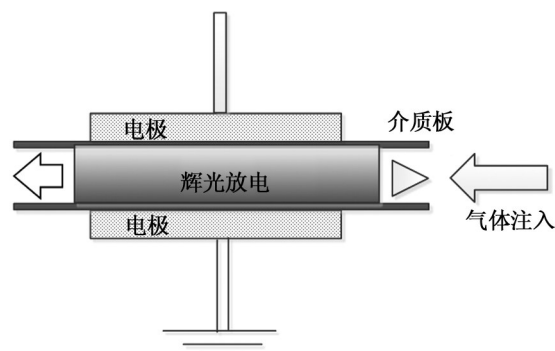


图 5 大气压辉光放电的结构示意图

Fig.5 Schematic diagram of atmospheric pressure glow discharge

大连理工大学课题组建立了大气压放电的自洽流体力学模型,此模型定量给出了等离子体中的电子能量分布函数,研究了不同放电模式的特性及模式转化的规律,重点探索了实现大气压均匀辉光放电的方式,脉冲调制的射频放电具有很多优点,在实验研究方面开展的工作很多,但是数值模拟比较少,还需要开展放电系统中电子温度的变化、功率效率情况,以及不同外部参数对放电的影响。

同时采用一维和二维自洽的流体模型,通过耦合连续性方程和泊松方程^[21],分别对大气压脉冲射频辉光放电和脉冲直流等离子体射流进行数值模拟,但是由于计算机资源的限制,只模拟了一个脉冲周期的射流传播,而没有研究连续脉冲的模拟情况。同时仅开展了这方面的理论研究,而没有这方面的实验研究。

1.5 介质阻挡放电 (DBD)

空气中通常采用平板电极和圆柱电极两种结构。图 6 为大气压平行平板介质阻挡放电的典型结构。为实现大气压介质阻挡放电,需在两侧金属电极之间的间隙空间至少插入一块绝缘介质(通常采用玻璃、石英、陶瓷等材料),且在两侧电极施加交流电压源。当外施电压增加时,介质阻挡放电的击穿与其他放电类似,电子在外电场作用下加速并获得能量,通过与周围原子分子的碰撞发生能量转移,致使原子分子激发电离产生电子雪崩。当放电间隙电压大于气体击穿电压时,间隙被击穿,放电发生。由于电极间介质板的存在,在放电发生时,大量电荷将在电场的作用下运动并累积到介质板上从而形成一个与外加电场方向相反的自建电场,使放电熄灭,并阻止了放电向火花或者弧光放电的过渡。圆柱电极介质阻挡放电过程与平板电极介质阻挡放电相似。

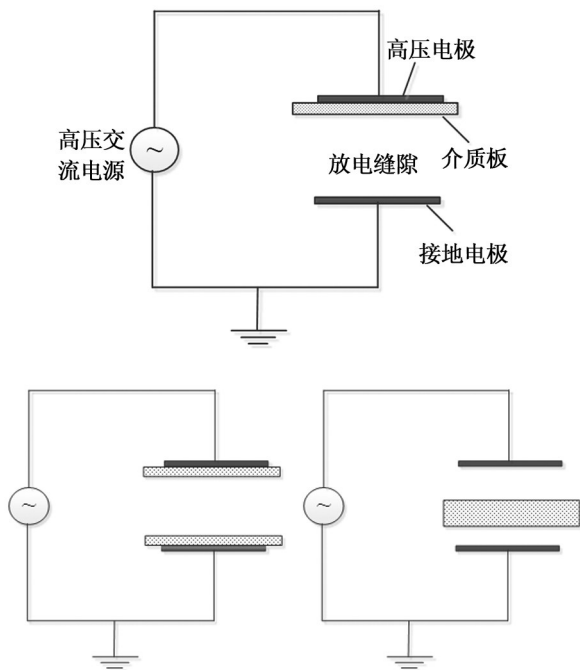


图6 大气压平行平板介质阻挡放电结构图

Fig.6 Schematic diagram of dielectric barrier discharge at atmospheric pressure

山东大学采用一维流体力学模型,对氦气以及氦氮混合气体中大气压介质阻挡放电特性进行了数值模拟研究工作^[22],对外加电压幅值、频率、介质板厚度以及介电常数等参数对均匀大气压介质阻挡放电特性的影响进行了系统的研究,研究了不同氮杂质对放电特性的影响,外加电压幅值和频率的变化对氦氮混合气体放电特性、主要放电机理以及放电特征量的空间分布的影响。但是在工业应用中空气中的辉光放电应用的比较多,应加强大气压下空气中辉光放电的形成,从机理上模拟大气压下空气在介质阻挡电极中的放电过程,从实验上探索形成大气压下空气中辉光放电的技术。

2 气体放电等离子体及其应用

2.1 材料表面改性

低温等离子体中的粒子能量一般为几个至几十个电子伏特,大于聚合物材料的结合能,完全可以断裂有机大分子的化学键而形成新键,但远低于高能放射性射线,只设计材料表面,不影响基体的性能^[23]。处于非热力学平衡状态下的低温等离子体中,电子具有较高的能量,可以断裂材料表面分子的化学键,提高粒子的化学反应活性(大于热等离子体),而中性粒子的温度接近室温,这些优点为热敏性高分子聚合物表面改性提供了适宜的条件^[24]。

通过低温等离子体表面处理,材料表面发生多种的物理、化学变化,或产生刻蚀而粗糙,或形成致密的交联层,或引入含氧极性基团,使亲水性、黏结性、可染色性、生物相容性能分别得到改善。

2.2 等离子体显示技术

等离子体显示实际是利用含氙气(Xe)的混合气体放电所产生的等离子体的辐射效应达到显示目的的一种显示技术^[25]。等离子体中含有准分子Xe₂,其辐射波长为172 nm的真空紫外谱线(VUV),这些谱线照射荧光层使其发光。等离子体显示屏(Plasma Display Panel, PDP)是低温等离子体显示技术的重要工业应用, PDP是由大量微型荧光灯组成的矩阵,其中每一个荧光层使其发光时刻和强度均独立可控^[26-29]。为了达到彩色显示的目的, PDP荧光灯矩阵中的每个(像素)点实际上是由4个微型放电单元构成的,分别负责发出红、绿、蓝、红光。

3 结论

综述了直流辉光放电、介质阻挡放电、容性射频放电、感性耦合射频放电等技术的国内外研究进展,主要讨论各种类型的气体放电产生的条件及其原理,并介绍了其在各个方面的应用。近年来,气体放电及其等离子体技术发展比较迅速,气体放电产生的低温等离子体在材料改性、废水废气处理、灭菌消毒、薄膜生长、纳米粉末制备、等离子体显示和生物技术等领域有许多重要的应用,并逐渐显示出很好的经济效益,具有重大的研究价值和深远的研究前景。

参考文献:

- [1] 梁雪, 杨涓, 王云民. 电子回旋共振中和器内静磁场及微波电场的数值计算[J]. 推进技术, 2014, 35(2): 276-281.
- [2] 吴汉基, 蒋远大, 张志远. 电推进技术的应用与发展趋势[J]. 推进技术, 2003, 24(5): 385-392.
- [3] Fiala A, Pitchford L C, Boeuf J P. Two-dimensional hybrid model of low-pressure glow discharges[J]. Physical Review E, 1994, 49(6): 5607-5622.
- [4] Bogaerts A, Wilken L, Hoffmann V, et al. Comparison of modeling calculations with experimental results for rf glow discharge optical emission spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57(1): 109-119.
- [5] Surendra M, Graves D B. Electron heating in low pressure rf glow discharges[J]. Applied physics letters, 1990, 56(11): 1022-1024.

- [6] Levitskii S M. An investigation of the sparking potential of a HF discharge in a gas in the transition range of frequencies and pressures. *Spectrochimica Acta Part B*, 1957, 2: 887–893.
- [7] Godyak V A, Khanneh A S. Ion bombardment secondary electron maintenance of steady rf discharges[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1986, 14 (2) : 112–123.
- [8] Vidaud P, Durrani M A, Hall D R. Alpha and gamma rf capacitive discharges at intermediate pressures[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1988, 21(1) : 57–66.
- [9] Belenguer P, Boeuf J P. Transition between different regimes of rf glow discharges[J]. *Physical Review A*, 1990, 41 (8) : 4447–4459.
- [10] Godyak V A, Piejak R B, Alexandrovich B M. Evolution of the electron energy distribution function during rf discharge transition to the high voltage mode[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68 (1) : 40–43.
- [11] Odrobina I, Kando M. Discontinuous transitions between alpha and gamma regimes of rf capacitive discharge[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1996, 5(3) : 517–522.
- [12] Conrads H, Schmidt M. Plasma generation and plasma sources[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2000, 9(4) : 441–454.
- [13] Walden W O, Hang W, Smith B W, et al. Microsecond-pulse glow discharge atomic emission[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1966, 355(5–6) : 442–446.
- [14] Oxley E, Yang C, Harrison W W. Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(9) : 1241–1245.
- [15] Guiberteau E, Bonhomme G, Hugon R, et al. Modelling the pulsed glow discharge of a nitriding reactor[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97(1–3) : 552–556.
- [16] Beer T A, Laimer J, Stori H. Dynamics of a pulsed DC discharge used for plasma-assisted chemical vapor deposition: a case study for titanium nitride deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 120: 331–336.
- [17] 李自成, 杨国华, 袁宝山. 正极性雷云作用下避雷针流注形成研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(27) : 140–143
- [18] Schoenbach K H, Habachi A El, Shi W, et al. High-pressure hollow cathode discharges[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1997, 6(4) : 468–477.
- [19] Stark R H, Schoenbach K H. Direct current high pressure glow discharges[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85 (4) : 2075–2080.
- [20] Stark R H, Schoenbach K H. Direct current glow discharges in atmospheric air[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(25) : 3770–3772.
- [21] Czerfalvi T, Mezei P, Apai P. Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26 (12) : 2184–2188.
- [22] Mezei P, Czerfalvi T, Janossy M. Pressure dependence of the atmospheric electrolyte cathode glow discharge spectrum[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12 (10) : 1203–1208.
- [23] Eijkel J, Stori H, Manz A. An atmospheric pressure dc glow discharge on a microchip and its application as a molecular emission detector[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(3) : 297–300.
- [24] Eijkel J, Stori H, Manz A. A DC microplasma on a chip employed as an optical emission detector for gas chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(11) : 2547–2552.
- [25] Liang D, Blades M W. Atmospheric pressure capacitively coupled plasma spectral lamp and source for the direct analysis of conducting solid samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1989, 44(10) : 1049–1057.
- [26] Guevremont R, Sturgeon E. Atmospheric pressure helium rf plasma source for atomic and molecular mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15 (1) : 37–42.
- [27] Anghel S D, Frentiu T, Cordos E A, et al. Atmospheric pressure capacitively coupled plasma source for the direct analysis of non-conducting solid samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, 14(4) : 541–545.
- [28] Kanazawa S, Kogoma M, Okazaki S, et al. Stable glow plasma at atmospheric pressure[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1988, 21(5) : 838–840.
- [29] Okazaki S, Kogoma M, Uehara M, et al. Appearance of a stable glow discharge in air, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26(5) : 889–892.