

大气压下绝缘毛细管内等离子体放电及其特性研究 *

黄文同 李寿哲[†] 王德真 马腾才

(大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2009 年 6 月 29 日收到; 2010 年 1 月 7 日收到修改稿)

在石英毛细管内利用两个边缘锋利的中空针型电极间的放电形成了 63 cm 长的大气压弧光等离子体。通过记录放电图片和测量电流-电压特征波形及伏安特性曲线的方法对管内等离子体从反常辉光状态过渡至超长弧光状态的过程做了细致的研究, 发现管内等离子体在弧光状态下的电子密度不低于 10^{14} cm^{-3} 。另外, 还进一步考察了两电极的间距和电源工作频率对放电伏安特性的影响以及通过发射光谱法测得的等离子体气体温度随外加电压的变化规律。当活性气体(氧气)按一定比例混合到氩等离子体中时, 通过光化线强度测定法研究了放电产生氧原子的含量随氧气流量与总气体流量之比的变化趋势, 结果发现虽然氧气流量与总气体流量之比逐渐增大, 但产生的氧原子含量却基本维持不变。

关键词: 大气压等离子体, 反常辉光放电, 弧光放电, 发射光谱

PACC: 5270, 5220, 5225L

1. 引 言

近些年来, 凭借不需要昂贵的真空设备和典型的非平衡态特性, 大气压非平衡等离子体引起了人们越来越多的关注。为了在大气压下产生稳定高效能的等离子体, 研究者们提出了各种具有不同电极结构的等离子体发生装置并展示了其在应用方面的一些研究成果^[1-11]。最近, Shin 等^[12]提出了在石英毛细管内产生超长等离子体的方法并利用其产生的射流尝试处理了水下物体以及不规则工件表面的一些局部位置; Hong 等^[13]讨论了聚四氟乙烯细管内部超长等离子体射流的放电特性以及利用它进行生物医学处理的初步应用; Pointu 等^[14]通过在大气压氮等离子体中掺入少量的氧气, 进行了绝缘管内壁的杀菌处理; Yoshiki 等^[15]利用大气压微等离子体在石英毛细管内壁沉积了 TiO_2 薄膜。考虑到在低气压下粒子的平均自由程可以与毛细管的径向尺寸相比拟甚至更大, 自由粒子也不易扩散到毛细管内部, 不利于在毛细管内部产生等离子体, 因此大气压下在毛细管内产生等离子体并对毛细管内表面进行处理具有不可替代的优势。

此外, 为了提高在毛细管内部产生的等离子体电子密度, 一些研究小组也作了若干尝试, 例如, Kiriu 等^[16]通过在石英毛细管外部增置了一个超高频感性耦合线圈, 从而增加了石英管内产生的单电极氩等离子体射流的电子密度^[17], 其数量级可达到 $10^{13}-10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。而本文中介绍的在石英毛细管内利用两个边缘锋利的中空针型电极间施加合适工作频率的电压而产生的等离子体放电大大提高了石英毛细管内通过单电极放电获得的等离子体的电子密度, 估算得到电子密度不低于 10^{14} cm^{-3} ; 另外, 考虑到未来应用的需要, 我们在载气(氩气)中混入活性气体(氧气), 利用光化线强度测定法获得放电产生氧原子的含量随氧气流量占总气体流量之比的变化趋势曲线。

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示。两个内径为 1.0 mm, 外径为 1.5 mm 的普通医用不锈钢针头分别作为高压电极和接地电极, 紧密插入一根内径为 1.8 mm, 外径为 3.3 mm 的石英毛细管两端, 工作气体从高压端针尖内部流入, 通过石英管后至管口接地针尖内

* 国家自然科学基金(批准号:50777004, 10775026) 和教育部留学回国人员科研启动基金(批准号:20071108)资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: lisz@dlut.edu.cn

部再进入大气。利用交流电源提供高压，在两个针尖之间的石英管内部产生 63 cm 长的等离子体放电通道。交流电源的频率可调，范围为 30—70 kHz，电压调节范围为 0—30 kV；放电气体为氩气及氧气，由两个质量流量控制器精确控制流量；电压和电流分别由美国 Tektronix 公司生产的 P6015A 型高压探头和 Pearson 公司生产的 4100 型电流探头测量；放电波形由美国 Tektronix 公司生产的 TDS 220 型数字示波器测得；放电图片由日本佳能公司生产的 A720 型数码相机拍摄；等离子体放电发出的光由 Acton 公司生产的型号为 2500i 的光栅光谱仪分光，再由电荷耦合器件 (CCD) (1340×400 像素) 输出，最后将发射光谱信号经计算机采集后处理，我们设定光栅密度为 1200 mm^{-1} ，闪耀波长为 500 nm，光纤入口狭缝宽为 60 μm ，CCD 探测器的积分时间为 10 ms。

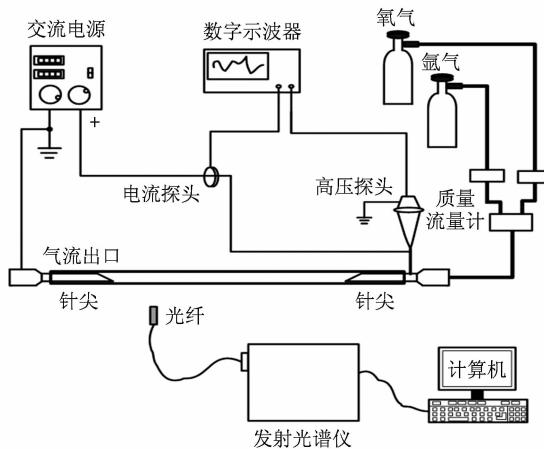


图 1 实验装置示意图

3. 结果与分析

图 2 是在电源频率为 45 kHz，氩气流量为 2 L/min 时的放电伏安特性曲线，其中自左向右数第一个点是在等离子体射流尖端刚刚碰上接地针尖时采的数据点，以后的点均是随着电源电压的增加而逐步采集的。我们将该伏安特性曲线分成四个区域，分别记为区域 A、区域 B、区域 C 和区域 D，其中区域 A 对应的放电图像如图 3(a) 所示，区域 C 和区域 D 对应的放电图像如图 3(b) 所示。由此可知，增加电流使放电从反常辉光向弧光过渡。

对于图 2 所示区域 A 内的四个点，它们均处于反常辉光放电状态，此区域内随着电压的增长，电

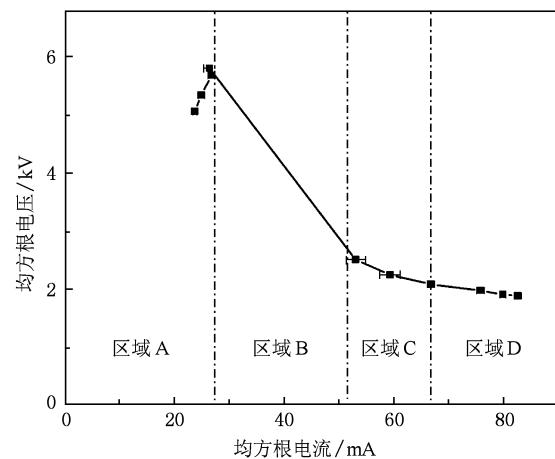


图 2 电源频率为 45 kHz，两针尖间距为 63 cm，氩气流量为 2 L/min 时的伏安特性曲线

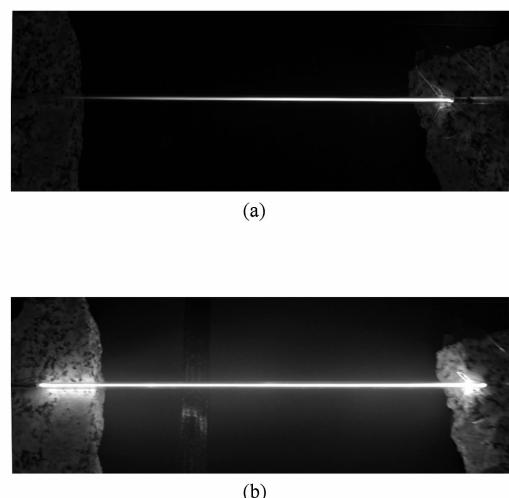


图 3 电源频率为 45 kHz，两针尖间距为 20 cm，氩气流量为 2 L/min 时石英毛细管内不同放电阶段的图像 (a) 反常辉光，(b) 弧光

流增长幅度很小，我们记录了这个区域内放电的一个典型特征波形，图 4(a) 是在电压均方根值为 5.68 kV，电流均方根值为 26.78 mA 时的放电波形。区域 B 是过渡区，由于这个区域放电很不稳定，而且从示波器的显示可以看出波形跳动特别大，因此这里不便记录放电的波形。从图 2 可以看出，在区域 D 内电压变化较小，电流增长幅度很大，由于此时细长石英管内放电的弧光正柱区很长，阴极与阳极位降区相对较短，我们近似地认为其轴向电场基本上可以用正柱区内的均匀电场来描述，而该区域伏安特性曲线的斜率对应于正柱区的电导率，且电导率正比于等离子体的电子密度，所以区域 D 对应的电子

密度要远大于反常辉光放电区内的电子密度,这正是体现了弧光放电的基本特性.图 4(c)是在电压均方根值为 1.98 kV,电流均方根值为 75.82 mA 时的放电波形,从中可以看出此时的电流波形与区域 A 的电流波形(图 4(a))相位差达到近 180° ,这正是由于阴极主要的电子发射机制从反常辉光的正离子轰击阴极转变为阴极自身的热电子发射所致.因此该区域是属于真正的弧光放电.从图 2 可以看出,区域 C 电流增长较大,并且开始出现负的伏安特性.图 4(b)显示的是在电压均方根值为 2.51 kV,电流均方根值为 53.08 mA 时的放电波形.首先,在反常辉光区域外出现负的伏安特性,那便是弧光,但是从波形图上看,正负半周的电流波形明显不对称,而且从电流峰值及其波形趋势看,此时正半周的电流波形与弧光放电(图 4(c))时相一致,而负半周的电流波形与反常辉光放电(图 4(a))时相似.我们认为,电压在正负半周所产生的等离子体射流长度是不同的,电压在正半周时对应的射流长

度要大于负半周时的射流长度.因为在区域 C 中,管内等离子体放电已经变得明亮稳定,而要形成这种强烈的放电,管内的等离子体射流必须达到一定的长度,这样两个电极间形成稳定的放电通道才能实现.对应于区域 C 最左边的点,当电压在正半周时等离子体射流的长度已经足以建立弧光放电通道,但电压处于负半周时等离子体射流长度却不足以跨接两个电极支持如此强烈的放电,于是便出现了该区域放电的电流波形正半周接近弧光放电,而负半周却基本保持反常辉光放电时的波形特征,只不过是由于电源频率较高,所以此时放电看起来剧烈且稳定.而从区域 C 最右边的点开始到区域 D 内,此时电压在正负半周时产生的等离子体射流长度都能在两个电极间建立完整的放电通道,从而便出现了图 4(c)所示的对称放电波形.另外,由于此时放电剧烈,阴极温度提高很快,阴极热电子发射越来越多,所以区域 C 的范围很窄.因此,区域 C 虽然从放电现象上看似弧光放电,但它仍属于过渡区.

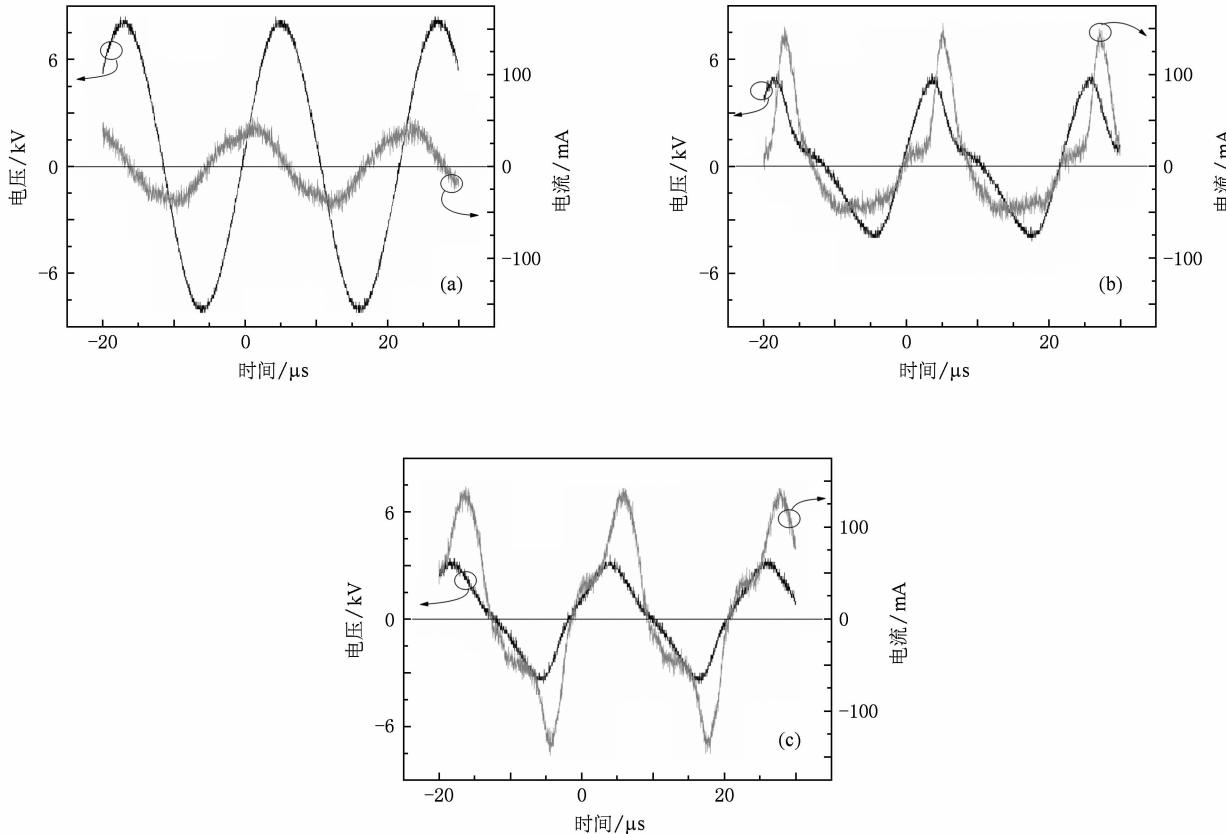


图 4 与图 2 区域 A、区域 C 和区域 D 对应的放电波形 (a) 对应区域 A,(b) 对应区域 C,(c) 对应区域 D

石英毛细管内等离子体放电在反常辉光状态下的电子密度可以由约化的粒子数守恒方程以及

能量守恒方程估算,其数量级大约在 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上^[17].那么,对于图 2 伏安特性曲线中弧光放电

区域 C 和区域 D 内的电子密度的估算,由于此时两个电极已经全部导通并且流过的电流以传导电流为主,所以可以根据气体放电等离子体的一些电学参量,利用电流密度公式 $J = e\mu_e E n_e$ 间接获得电子密度 n_e . 这里 e 为电子的电荷量; E 为石英管内的电场强度,可用公式 U/d 近似求出,其中 U 为电源的输出电压, d 为两针尖间的距离; μ_e 为电子迁移率,由于忽略氩气流动时带来动态压强差的影响,石英管内氩气等离子体在一个静态大气压下的 $\mu_e P$ 值为^[18] $4.39 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ Pa/Vs}$,因此 μ_e 可求;而电流密度又可用 $J=I/S$ 求出,其中 I 为测得的等离子体放电电流, S 为石英毛细管内部的横截面积. 将实验测得的数据代入上述公式,计算结果表明,弧光状态下石英毛细管内等离子体的电子密度处于 $3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ — $7.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 范围内.

图 5 是在电源频率为 45 kHz, 氩气流量为 2 L/min 时对应不同针尖间距的放电伏安特性曲线. 从图 5 可以看出,随着两针尖之间间距从 20 cm 增加到 63 cm, 放电从反常辉光向弧光过渡所需的峰值电压从 3.62 kV 增加到 5.8 kV, 放电电流也从 12.2 mA 增长至 26.42 mA. 另外,从图 2 过渡区域 C 中自左向右第三个点开始,右边的点对应的放电波形基本与图 4(c)类似,说明真正进入弧光放电是从电压发生跳变后的第三个点开始. 从图 5 可以发现,在两针尖间距为 20, 40 和 63 cm 时,进入弧光放电时的维持电压大致分别为 2.09, 1.44 和 1.04 kV, 因此维持大间距的弧光放电需要更高的电压. 总之,三条伏安特性曲线的整体过渡趋势是一致的,只不过当两针尖间距为 20 cm 时,由于间距过短,只要稍加电压放电就马上由反常辉光状态进入过渡区域,这便造成了其伏安特性曲线趋势一致性不如针尖间距较大时好.

图 6 是在两针尖间距为 63 cm, 氩气流量为 2 L/min 时在不同电源频率下的放电伏安特性曲线,图中的阴影区是不同频率下 (13—60 kHz) 发生放电模式跃变的过渡区. 在这里没有进行电源频率为 13 kHz 时发生放电模式跃变后的伏安特性数据采集,这是因为放电模式开始发生跃变后放电一直处于如图 2 所示的区域 B 中,无法获得准确的数据,此时电源输出功率有限,无法实现管内等离子体发生放电模式的转变. 从图 6 可以看到,当电源频率为 13, 45 和 60 kHz 时,发生放电模式跃变的峰值电压分别为 7.77, 5.8 和 5.26 kV,有明显减小的趋势. 这

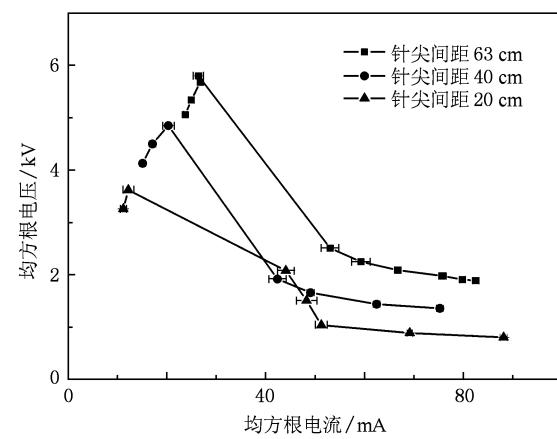


图 5 电源频率为 45 kHz, 氩气流量为 2 L/min 时不同针尖间距对应的伏安特性曲线

是因为当电源频率在 13—60 kHz 范围内变化时,固定长度下高频时产生一定长度的等离子体需要的电压比低频时低^[19]. 在过渡区,从放电模式转变伴随着的电压和电流跳变情况来看,随着电源频率的增加,电压与电流跳变前后的差值都有减小的趋势. 因此,电源频率会对管内等离子体发生放电模式跃变的峰值电压及伏安特性曲线的过渡区产生很大影响. 另外,当放电完全转变为弧光放电时,电源频率在 45 和 60 kHz 时对应的伏安特性曲线几乎完全相同,说明电源频率的变化对弧光放电的伏安特性影响不大.

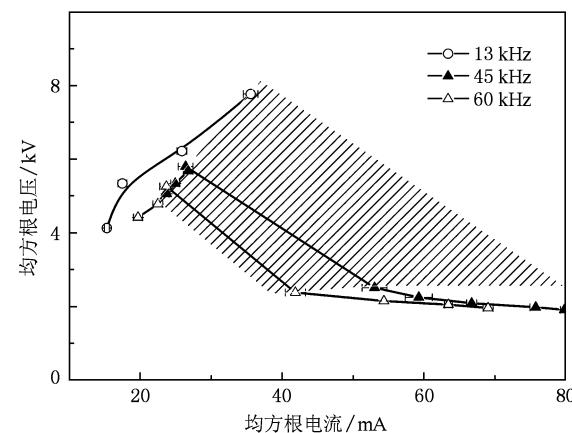


图 6 两针尖间距为 63 cm, 氩气流量为 2 L/min 时不同电源频率下的伏安特性曲线

对应石英毛细管内等离子体放电的伏安特性曲线,通过采集不同放电电压下的波形数据,利用下式可求出放电消耗的平均功率:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u i dt$$

这里 u 和 i 分别是瞬时电压和瞬时电流, T 为放电周期, 本实验中 $1T = 22.3 \mu\text{s}$. 由于测得的放电电流较小, 故需要在同一电压下测多组数据作误差估计, 图 7(c) 中平均功率曲线的误差条是测五组数据后求标准偏差得到的. 从图 7(c) 可以明显看出, 随着外加电压的增加, 弧光放电区域消耗的平均功率是反常辉光区的 3—4 倍. 这和在实验中观察到的弧光放电等离子体无论从其发光强度还是弧芯的温度都远大于反常辉光状态下的等离子体的结果相符.

在大气压下, 由于等离子体中粒子之间碰撞频繁, 由电场耦合到电子的能量通过这种频繁碰撞大多转移到了等离子体中重粒子的运动能量中, 此时放电产生的焦耳热占据了等离子体消耗功率中的主要部分, 而气体分子的平均热运动宏观上是由气体温度所决定, 因此等离子体气体温度不仅是对大

气压等离子体作进一步诊断所必需的基本参数, 而且还能真实反映等离子体放电所消耗功率中焦耳热的变化情况. 发射光谱测量作为一种非介入、实时、瞬态的探测技术, 是目前进行大气压等离子体温度测量的主要方法. 从不同电压下测得的石英毛细管内等离子体放电的发射光谱 (300—900 nm) 看, 谱线位置基本上处在三个波段, 其中 300—320 nm 范围内的谱线主要是由 OH 自由基受激发形成, 400—450 nm 以及 700—850 nm 范围内的谱线基本上是以氩原子的谱线为主. 而对于等离子体气体温度的测量, 由于分子的转动能级间的能量差远小于分子的平动能, 通过碰撞在转动自由度和分子及原子的平动自由度之间很容易达到动态平衡. 因此在这种条件下气体温度可以认为与分子的转动温度相近, 可以通过计算机拟合自由基谱线得出等离子体转动温度的方法来确立气体温度^[20]. 图 7(a) 和(b) 是在与图 2 相同的实验条件下, 电流均方根值分别为 26.42 和 79.86 mA 时实测得到的 306—

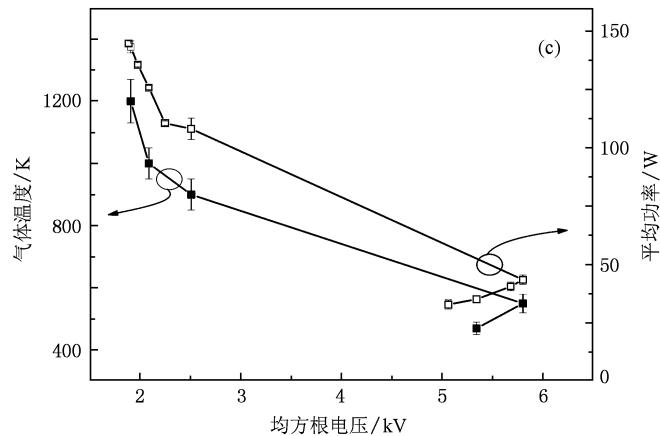
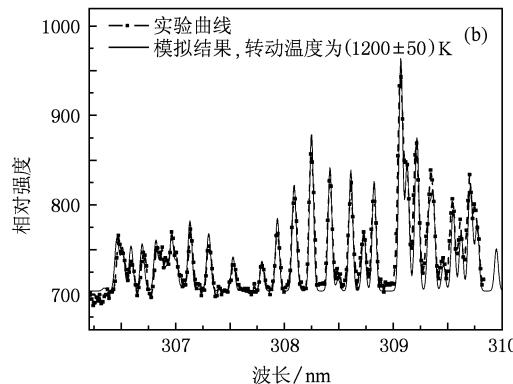
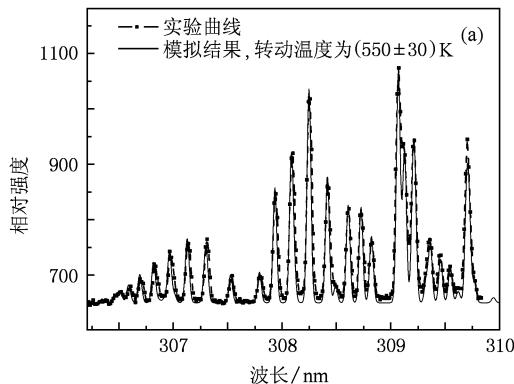


图 7 电源频率为 45 kHz, 两针尖间距为 63 cm, 氩气流量为 2 L/min, 不同电流均方根值下实测的 OH ($A-X$) 振动谱带和计算机拟合结果以及等离子体气体温度的变化特征 (a) 电流均方根值为 26.42 mA 时的 OH ($A-X$) 振动谱带, (b) 电流均方根值为 79.86 mA 时的 OH ($A-X$) 振动谱带, (c) 管内等离子体气体温度与放电消耗的平均功率随外加电压的变化

310 nm 处 OH ($A-X$) 的振动谱带和相应的计算机模拟结果。结果显示弧光放电区的等离子体气体温度(约 1200 K)比反常辉光区(约 550 K)要大一倍多,此结果对管内等离子体的进一步诊断工作有着重要意义。而图 7(c)则显示了用以上方法得到的等离子体气体温度及放电消耗的平均功率随外加电压的变化趋势。结合图 2 可以看出,随着放电电流的增加,等离子体的气体温度与所消耗的平均功率的变化趋势几乎一致,因此在外加电场下等离子体放电中所释放的焦耳热是随着消耗的功率同步增加的,这也反映出大气压等离子体放电的一个显著特征。

当在大气压下同样规格玻璃管内产生的单电极氩等离子体射流中混入一定量的电负性气体(氧气)时,会通过 $e + O_2 \rightarrow O^- + O$ 和 $e + O_2 \rightarrow 2O + e$ 等反应过程产生活性氧原子,这些放电中产生的氧原子对管内壁的表面处理起着关键的作用^[19]。实际上从放电电流看,这种石英毛细管内利用单电极产生的长氩等离子体射流属于反常辉光放电。而对于石英毛细管内产生的超长氩弧光等离子体,当同样混入一定量的氧气,在利用光化线强度测定放电产生的氧原子浓度时,采用了氧原子的 $\lambda = 777.4 \text{ nm}$ ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$ 跃迁) 和 $\lambda = 844.6 \text{ nm}$ ($3p^3P \rightarrow 3s^3S$ 跃迁) 两条发射谱线,并分别计算它们与氩的 $\lambda = 750.4 \text{ nm}$ 谱线的强度比,其结果可以定性地反映等离子体中氧原子浓度随着实验参量的变化趋势^[21,22]。图 8 是在电源频率为 45 kHz,两针尖间距为 63 cm,氩气流量为 5 L/min,电流均方根值为 65.2 mA 时,于不同的氧气流量占总气体流量之比 $R_{O_2/(O_2+Ar)}$ 下测得 $\lambda = 844.6 \text{ nm}$ 时氧的谱线强度 $A_{(O,844.6 \text{ nm})}$ 和 $\lambda = 777.4 \text{ nm}$ 时氧的谱线强度 $A_{(O,777.4 \text{ nm})}$ 分别与 $\lambda = 750.4 \text{ nm}$ 时氩的谱线强度 $A_{(Ar,750.4 \text{ nm})}$ 比值的变化。从图 8 可以看出,当氧气含量增加时,等离子体中所产生的氧原子含量虽然有所减少,但与氧气含量的

改变程度相比其变化幅度并不明显。

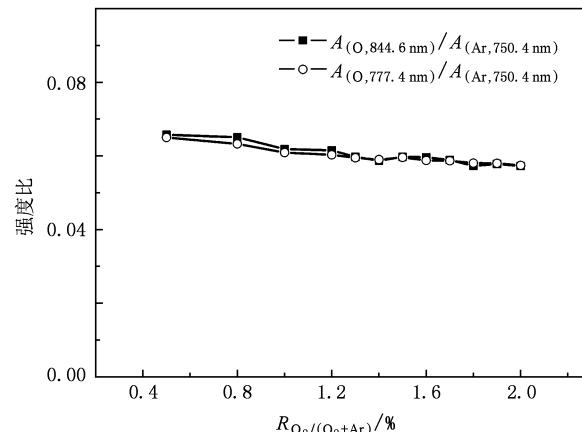


图 8 电源频率为 45 kHz, 两针尖间距为 63 cm, 氩气流量为 5 L/min, 电流均方根值为 65.2 mA 时, $A_{(O,844.6 \text{ nm})} / A_{(Ar,750.4 \text{ nm})}$ 和 $A_{(O,777.4 \text{ nm})} / A_{(Ar,750.4 \text{ nm})}$ 随氧气流量占总气体流量之比 $R_{O_2/(O_2+Ar)}$ 的变化

4. 结 论

本文通过记录不同阶段的放电图像、放电波形以及伏安特性曲线的方法,分析了大气压下石英毛细管内两中空电极之间所产生的等离子体放电的电学特性。通过实验发现:随着工作电压的增加,石英管内等离子体的放电模式存在从反常辉光向弧光的过渡;管内等离子体在弧光状态时的电子数密度不低于 10^{14} cm^{-3} ;两个针尖的间距及电源频率都会对放电的伏安特性曲线产生影响。另外,随着放电模式从反常辉光向弧光的过渡,等离子体的气体温度和放电平均功率发生了跃变式的增长,这些都与两种不同放电模式的特性有着密切的关系。当我们在载气(氩气)中混入一定比例的活性气体(氧气)后,发现虽然氧气流量占总气体流量的比例逐渐增加,但产生的氧原子含量却基本维持不变。

- [1] Ni T L, Ding F, Zhu X D, Wen X H, Zhou H Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241503
- [2] Laroussi M, Hynes W, Akan T, Lu X P, Tendero C 2008 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 1298
- [3] Kim D B, Rhee J K, Gweon B, Moon S Y, Choe W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 151502
- [4] Li S Z, Lim J P, Uhm H S 2006 *Phys. Lett. A* **360** 304
- [5] Qi B, Ren C S, Ma T C, Wang Y N, Wang D Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 331 (in Chinese) [齐冰、任春生、马腾才、王友年、王德真 2006 物理学报 **55** 331]
- [6] Anghel S D, Simon A 2007 *Plasma Sour. Sci. Technol.* **16** B1
- [7] Lu X, Xiong Q, Xiong Z, Hu J, Zhou F, Gong W, Xian Y, Zou C, Tang Z, Jiang Z, Pan Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043304

- [8] Sands B L, Ganguly B N, Tachibana K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 151503
- [9] Li S Z, Lim J P 2008 *Plasma Sci. Technol.* **10** 61
- [10] Shi J J, Zhong F C, Zhang J, Liu D W, Kong M G 2008 *Phys. Plasmas* **15** 013504
- [11] Chen G L, Chen S H, Chen W X, Yang S Z 2008 *Chin. Phys. B* **18** 4568
- [12] Shin D H, Hong Y C, Uhm H S 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 2464
- [13] Hong Y C, Cho S C, Kim J H, Uhm H S 2007 *Phys. Plasmas* **14** 074502
- [14] Pointu A M, Ricard A, Odic E, Ganciu M 2008 *Plasma Process. Polym.* **5** 559
- [15] Yoshiki H, Saito T 2008 *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** 338
- [16] Kiriu S, Miyazoe H, Takamine F, Sai M, Choi J H, Tomai T, Terashima K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191502
- [17] Li S Z, Huang W T, Zhang J L, Wang D Z 2009 *Phys. Plasmas* **16** 073503
- [18] Hong Y C, Cho S C, Uhm H S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 141501
- [19] Li S Z, Huang W T, Zhang J L, Wang D Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 111501
- [20] Moon S Y, Choe W 2003 *Spectroch. Acta B* **58** 249
- [21] Walkup R E, Saenger K L, Selwyn G S 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 2668
- [22] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2007 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Beijing: Science Press) p208 (in Chinese) [力伯曼 M A、里登伯格 A J 2007 等离子体放电原理与材料处理(中译本)(北京:科学出版社)第 208 页]

Characteristics of the plasma discharge generated in dielectric capillary at atmospheric pressure^{*}

Huang Wen-Tong Li Shou-Zhe[†] Wang De-Zhen Ma Teng-Cai

(School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 29 June 2009; revised manuscript received 7 January 2010)

Abstract

An atmospheric-pressure argon plasma discharge with a length of 63 cm is generated in a quartz capillary by using a pair of hollow needle electrodes. The discharge mode transition from abnormal glow to arc is investigated by means of electrical measurement and optical emission spectroscopy. The effects of the distance between two needle electrodes and the operating frequency of power supply on the voltage-current characteristics are discussed. The plasma electron density was estimated to be the order of 10^{14} cm^{-3} in the arc discharge. Moreover, the variation of gas temperature with the applied voltage is also studied, which is closely associated with the power dissipation. Furthermore, in measuring the oxygen atoms generated in argon/oxygen arc plasma discharge by optical actinometry, we found that the amount of oxygen atoms almost does not change with the rise of oxygen concentration.

Keywords: atmospheric pressure plasma, abnormal glow discharge, arc discharge, optical emission spectroscopy

PACC: 5270, 5220, 5225L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50777004, 10775026) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from Ministry of Education, China (Grant No. 20071108).

† Corresponding author. E-mail: lisz@dlut.edu.cn