

介质阻挡放电等离子体及其工业应用

王良夏 磊 唐晓亮 邱高

阻挡放电,也被称为介质阻挡放电或无声放电,它是一种由两个平行的平面电极或圆柱形电极间至少存在一个独立的介质层,并在交流供电条件下的放电情况(图1)。这种放电的主要优点在于可在大气压气体中产生非平衡态等离子体条件,并且这还是一种经济可行的好方法,因此它已经在许多方面有着广泛的应用。根据应用的目的,可以在低于 $0.1 \sim 100\text{mm}$ 左右的范围内对等离子体放电间隙进行调整,所采用的频率可从低于线频到几十亿赫兹。在介质阻挡放电中使用的绝缘层(阻挡介质)的典型材料主要包括有玻璃、石英、陶瓷、薄搪瓷或聚合物。研究表明,根据实验条件(气体压强 p 和气体间隙的宽度 d)的不同,介质阻挡放电有不同的模式。在气压较高或 pd 值较高时,放电为丝状模式;在某些适当的条件下,放电呈现稳定的空间分布,称为斑图模式;在 pd 值较低(约 $5 \sim 10\text{torr cm}$)时,放电一般为均匀的辉光放电。

动,在运动过程中与周围的气体分子发生非弹性碰撞,同时将能量传递给气体分子,被激励后的气体分子发生电子雪崩,同时产生相当数量的空间电荷,这些电荷聚集在雪崩头部而产生本征电场,这个电场和外电场叠加后共同对电子产生影响,高的局部本征场使雪崩中的电子进一步加速向阳极逃逸,它们的逃逸引起击穿通道向阳极传播。一旦这部分空间电荷到达阳极,在那里建立的电场会向阴极方向返回,有一个更强的电场波向阴极方向传播,于是在放电空间形成来回往返的电场波。在电场波的传播过程中,原子和分子进一步得到电离,并激励起向阴极

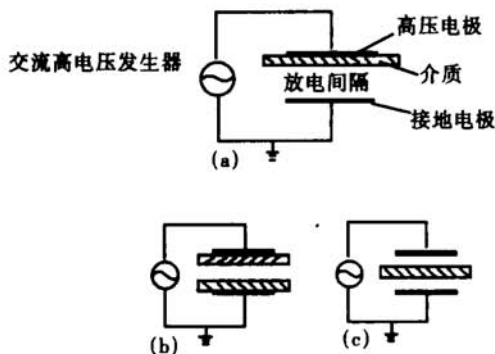


图1 介质阻挡放电的电极结构

丝状阻挡放电和微放电特性

在大气压或高于大气压的条件下,在放电区域内的气体放电由许多在时间和空间上由随机分布的微放电构成,微放电通常呈现出一些相当均匀的圆柱型微通道,带电粒子的输运及等离子体化学反应就发生在这些通道里,微放电是介质阻挡放电的核心和主要特性。研究者主要通过研究微放电的性质来研究介质阻挡放电的宏观性质的。

微放电产生的物理过程可以如下描述:电源电压在电介质的电容耦合下,在放电区域形成空间电场,在此区域内的空间电子获得电场能量而加速运

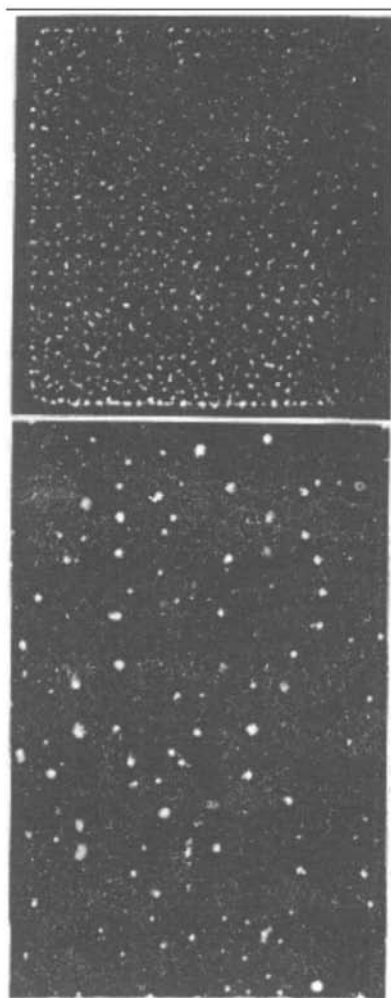


图2 (上)微放电照片(原始尺寸:6cm×6cm,曝光时间:20ms; (下)李庭堡图是作为阻挡介质的照相底版的乳胶上获得的(原始尺寸:7cm×10cm,运用频率为400Hz的半周期电压)。以上放电均在常压1mm空气间隙里进行的

方向传播的电子反向波。这样的导电通道能非常快地造成气体犹如火花放电般的流光击穿。图 2 展示了在 1mm 空气间隙下平行极板臭氧发生器中产生的丝状击穿。

在大气压下,由于电子具有很高的碰撞几率,一种逐渐增长的电子雪崩能够经过一段距离后,在它的顶端达到一定的电子密度。因为电子和离子的漂移速度并不相同,从而引起的电荷分离产生的局部“本征场”是与原有场相互叠加的。在强场区域的流光顶端处的碰撞电离,使得电离区域快速传播并且形成了明亮的等离子体通道。流光顶端速度范围在 $10^7 \sim 10^8 \text{cm/s}$ 。流光顶端和其产生的电离通道的传播半径大约为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{cm}$ 。根据数值计算模型,在流光顶端的降场 E/n 能够达到 800Td ($1 \text{Td} = 10^{-17} \text{Vcm}^2$), 这比击穿降场 ($100 \sim 200 \text{Td}$) 要高出几倍;在空气常压下,传播电离区域的厚度只有 0.22cm 。

就阻挡放电而言,在电介质表面的电荷沉积成为了流光穿过间隙后的主要特征,这就使得特殊边界条件的引入成为了必需,而这些边界条件是不同于那些自由流光传播的。对于在以电介质表面为边界的气体间隙内的微放电的形成模型,许多科研工作者都提出了不同的方法。在这些模型中,阳极表面(金属或电介质)的反馈机理被体现,那些由离子和光子撞击产生二次电子被导入放电通道内,当“流光”穿越间隙时,会在不到一个纳秒的时间内建立起一个强电场阴极位降区域并且产生很高的正离子浓度,在大气压强下,强场区域的厚度约为 $10 \mu\text{m}$;当阴极层形成时,微放电的电流达到峰值;随后,被定义为“表面电荷”的电荷在电介质表面马上积聚,使得电场在这一区域内局部“塌缩”。这种介质阻挡的自捕获效应使得微放电的持续时间在几个纳秒,迁移电荷为典型的 100pC ,以及耗散能量不足 $1 \mu\text{J}$ (以上数据是在 1bar 气压以及 1mm 间隙条件下获得的)。这些微小能量的耗散控制了气体温度的升高,此时在微放电通道内电子的平均能量在几个 eV ,在该通道内电子密度为 10^{14}cm^{-3} ,电流密度为 $j \approx 1000 \text{Acm}^{-2}$ 。如果低压辉光放电的电流密度由近似关系 $j \cdot p^{-2} = c$ 来标度大气压,这些值符合人们对在低压辉光放电中典型电流密度的期望,阴极上强场区域的存在、典型电流密度和非平衡等离子体条件都表明了微放电的特征实际上就是暂态高压辉光

放电。

理想的阻挡放电与孤立微放电是有很大的区别。在典型的放电情形下,微放电个体会为了获得可以积聚电荷的电介质表面区域而“竞争”,它们也会受到前放电过程残留下来的电荷的影响。最初,为了解决邻近微放电问题,数学模拟方法被提出,现在也有不少广泛的实际应用的经验,例如对臭氧发生的技术研究、污染控制等等。在电极表面的微放电密度随着能量密度的增加而增加,这是和所采用电压的频率和峰值有关而与所采用的电压形态无关。在外部电压上升阶段期间,附带的微放电会在新的地方形成,这是因为在电介质表面上残留电荷的存在,造成在已经发生的微放电区域的电场下降;然而随着电压的变向,新的微放电会在原放电处形成,由于在这些地方的电压已经非常微弱,那么只需很小的额外电压就能在另一半反向的时间内击穿。因此,高电压低频率能够使微放电分布在电介质表面;相反,低电压高频率能使在每半周期原先放电通道内的放电发生。这种记忆效果使得在电介质上的电荷聚集成为所用阻挡放电的主要特征。如果重复频率足够高,那么将会产生附加的记忆效果使得残留气体加热,并使得充电和激发存在于前半周期内。

阻挡放电中的“斑图”构成

1952年,英国数学家 Turing 采用一个简化的动力学模型研究了形态发生过程,并预言在空间非平衡系统中将产生“对称性自发破缺”,从而形成不均匀的“自组织斑图结构”。近年来,在低气压气体放电系统中已经观察到了“斑图结构”。

用狭义几何学的观点来看,微放电以及表面放电能够被相当规则地表现出来。最为简单的情形就是一维几何方法,Calvin 大学的 Walhout 研究小组成功获得了在内径为 2mm 、外径为 7.5mm 、长为 30cm 的玻璃管均匀空间内的微放电的一维排列。在外表面相对的位置有着一条宽 3mm 的镀银线条,连接着可提供正弦交流电压的电源,在 1bar 气压下, $2: 1 \text{He}/\text{Ar}$ 混合气体中进行了放电操作,在低电压条件下,在 8mm 空间内可观察到规则间隔的微放电。当峰值电压 V_0 在 $610 \sim 940 \text{V}$ 的范围内上升时,额外的微放电从中产生,并有效地将空间分为两部分;在更高的电压下,每过一秒,微放电就变得更为模糊一点;到超过 1200V ,整个放电就会完全模糊,在这些模糊区域内,每个电流丝在毫无关联的地方

随机产生,这也可能让人联想起时空混沌。

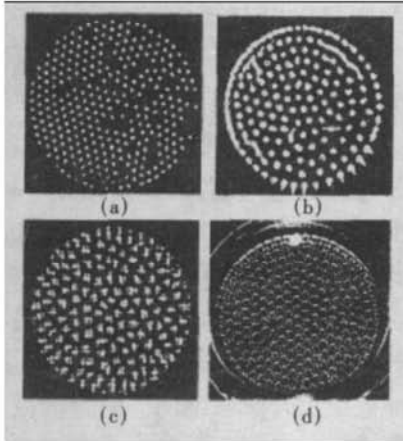


图3 介质阻挡放电的二维规则,“斑图”和 Benard 对流元图片

(a) 100torr 氩, 0.5mm 间隙, 50mm 直径, 200kHz, 20ms 曝光时间; (b) 1bar 氩; 0.5mm 间隙, 10kHz, 高速影像; (c) 1barXe/Cl₂, 5mm 间隙, 80mm 直径, 1kHz; (d) 在空气表面下的硅油对流元。

在二维阻挡放电结构中也能观测到“斑图”模式的放电。通常,大多数六角形辉光放电“斑图”能在 5mm 宽的放电间隙,由直径为 100mm 的石英片电介质和 5mm 厚的电极板组成的装置中在 Xe/Cl₂ 混合气体的放电中被观测到,通过沉积在极板一侧透明的锡-锡氧化物可以观测到放电“斑图”。在 490nm 左右的略带青色的辐射峰是由 Xe₂Cl 斜方晶产生的(图 3),这是在工作频率大约为 1kHz 以及近大气压条件下获得的,图 3 中介质阻挡放电的二维规则“斑图”看上去非常像由 Koschmieder 发表的在相似几何结构下获得的 Benard 对流元的图片。最近我国河北大学物理科学与技术学院课题组,在“斑图”模式放电领域的研究成果,已经引起世界同行的关注。这里需要提一下的是,DBD“斑图”能够展示相似的电流-压强特征。

扩散阻挡放电

在大气压和几个厘米的间隙宽度下的阻挡放电结构中获得均匀的类似辉光放电的扩散放电。对此,Okazaki 提出了大气压辉光(AGP)的概念。Roth 研究小组提出了大气压下均匀的辉光放电等离子体(OAUGDG),并且开展了大量不同的工业应用研究,对于温和扩散放电尤其被期待在生物医药领域有着崭新的应用。许多出版物里,在电荷测量中,每半周期单电流峰值或单个“阶跃”的出现都被认为是扩散放电的获得标志。

1997 年, Brenning 等人计算了为了获得均匀高压脉冲雪崩放电的具体条件,他们指出额外最小预

电离率在击穿过程之前和过程中的重要性,最重要的过程是在击穿时刻的电离率(包括一次和两次电离以及全部结合和分离过程);最重要的气体性质是有效的电离衰减系数 α_{eff}/n , 或更为准确地说,是它对降场分量的偏导数 $\partial(\alpha_{\text{eff}}/n)/\partial(E/n)$ 。它的数值可以决定传播流光通道的半径;纯的氩气在击穿时,有着非常低的值。这个结果表明,氩气相比其他气体,宽流光通道能够在其中更为容易地重叠以形成扩散放电。杂质、添加气体以及残留的亚稳态,电子或离子对电离的效果有着显著的影响。

介质阻挡放电的工业应用

前面提到了介质阻挡放电的几种放电模式,一旦考虑工业应用,除了在 SD-CO₂ 激光和等离子体显示板的微小像素单元上的应用外,阻挡放电到目前为止主要被运用的是丝状模式,并且应用领域非常广泛,例如工业臭氧合成发生器、环境保护、微电子工业、材料表面改性、新物质的合成等。

典型的平行板式工业臭氧发生装置主要结构为:在平行板电极的一侧或两侧用喷涂或冷贴的方法插入厚度为 0.2~1.0mm 的非玻璃(通常为 α -Al₂O₃ 陶瓷)电介质薄层,并留有 0.1~0.5mm 的气隙,臭氧的合成在气隙内生成。这种装置可以获得高浓度臭氧,也具有较高的效率。

在环境保护方面,一些研究者开始利用 DBD 技术进行烟气的脱硫脱硝、分解有害气体及净化汽车尾气等方面的研究工作。例如 1992 年,Manabu Higashi 等人利用 DBD 与动态喷油的协同作用在柴油机上同时实现了 SO₂ 脱除率为 70%、NO_x 的脱除率为 20%、烟尘脱除率几乎为 100% 的效果;2001 年,大连海事大学张芝涛等人报道了利用 DBD 脱出 SO₂,氨盐回收达到了 88%。

在微电子工业中,DBD 主要用于集成电路制备中,硅片表面高分子覆层的刻蚀、去除;改善聚合物电学元件表面电学性能;增加高分子绝缘膜与线路板的粘接。例如应用 O₂、Ar、CHF₃ 混合气体等离子体,选择性蚀刻集成电路表面残留的聚酰亚胺覆层。

工业上臭氧的合成是 DBD 技术用于物质合成的一个例子,其他物质的合成已成为一个研究热点。例如 1999 年大连海事大学白敏冬等人在 0.1Mpa 条件下,用 DBD 强电场电离放电方法,成功

现代物理知识

高亮度发光二极管照亮人类的未来

庾 晋

我们知道,发光是一种能量转换现象。当系统受到外界激发后,会从稳定的低能态跃迁到不稳定的高能态。当系统由不稳定的高能态重新回到稳定的低能态时,如果多余的能量以光的形式辐射出来,就产生发光现象。半导体发光二极管利用注入PN结的少数载流子与多数载流子复合,从而发出可见光,是一种直接把电能转化为光能的发光器件。

发光二极管的结构主要由PN结芯片、电极和光学系统组成。当在电极上加上正向偏压之后,使电子和空穴分别注入P区和N区,当非平衡少数载流子与多数载流子复合时,就会以辐射光子的形式将多余的能量转化为光能。其发光过程包括三个部分,正向偏压下的载流子注入、复合辐射和光能传输。发光二极管有许多的优点:工作电压低、耗电量少,性能稳定、寿命长(一般为10万~1000万小时),抗冲击、耐振动性强,重量轻、体积小、成本低。

目前的发光二极管主要用于显示器件和短距离、低速率的光纤通信用光源,如各种仪器仪表指示器的文字、数字及其他符号的显示等。未来发光二极管将广泛用于照明,并极大地节能电能。

纳米技术高亮度发光二极管

Kopin Corp率先利用纳米技术(Nanotechnology)制造发光二极管,已制成体积小于一粒沙的蓝色LED超效固态光源。Kopin利用NanoPockets结构及其他改良技术,成功开发出光度与商用LED相同且

能降低功耗的蓝色LED芯片。CyberLite蓝色LED芯片电压少于2.9V(以20mA电流计算),大大低于电压3.3V的商用LED,但光度可达100毫坎德拉(millicandela)。蓝色CyberLite可与黄色磷光体组合成为白色LED,这些蓝色和白色的CyberLite非常适用于无线电话、游戏机、摄录机、相机、笔记本电脑及PDA等便携式产品。

“固态光源将在未来取代大部分的一般光源。”Kopin创办人兼主席John C. C. Fan博士说:“我们借着CyberLites踏出纳米技术商品化重要的第一步,而下一步就是大量生产。虽然大量生产往往是最困难的一环,但凭借我们在HBT晶体管及CyberDisplay技术的丰富经验,相信我们能大量生产CyberLite,以满足广大市场的需求。为此,我们已向潜在客户提供CyberLite的测试样本。”Kopin将以LED作为其晶圆工程工艺(Wafer Engineering Process)产品的新主流,因为LED能与现时的III-V族半导体材料及其CyberDisplay产品能很好地结合,而且目前高光度LED市场规模较大,总值约为12亿美元,预期到2005年,市场规模会迅速增长至30亿美元。

当不同的半导体材料聚合时,在原子层将出现自然缺陷。Kopin的专利——晶圆工程工艺能大幅减少这些缺陷,并以先进的半导体材料制成不同产品。Kopin已将有关程序商品化,并制造出多款产

地把 N_2 和 H_2 合成 NH_3 ,其浓度达到 $3795mg/m^3$ 。

阻挡放电能够形成多种不同的放电模式,在丝状模式中的电流密度与在金属电极间的脉冲辉光放电的最高电流密度可相比拟,这些条件也限制了微放电通道并使放电过程仅仅持续几个纳秒;当条件符合时,扩散放电能在介质阻挡放电结构中获得,这取决于最小重复频率和亚稳态或残留电荷载流子的存在;显然,扩散放电可以在很大范围的电流密度中存在,而且并不是所有的扩散放电都会有着强场阴极位降区特性的辉光放电的品质。

如果扩散阻挡放电能够达到可靠性控制并且放电能量可与丝状放电相比拟的话,扩散放电将会有

更为重要的工业应用。对均匀放电重复率的研究,将主要致力于等离子体中气体的流速和化学反应率的研究,其前景是非常诱人的;对于均匀表面处理或薄膜生长,相比丝状放电,扩散放电有着显著的优势;采用低电流密度扩散阻挡放电产生的低温等离子在消毒、低温杀菌和对生物细胞的选择性影响方面有着最新并且卓有成效的发展。

可以相信,随着对介质阻挡放电机理的研究深入和放电装置的近一步改进,这一放电技术的各种放电模式在工业上的应用领域会越来越广泛,所取得的效益会越来越大。

(上海东华大学应用物理系 200051)