

大气压直流微等离子体射流研究

郑培超, 王鸿梅, 李建权, 韩海燕, 徐国华, 沈成银, 储焰南*

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱研究室, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 介绍了一种结构简单、制作方便的微米量级大气压等离子体射流。这种微等离子体射流由直流电源驱动,可在多种工作气体(如 Ar, He, N₂ 等)中实现大气压放电,产生高电流密度的辉光放电。为了确定微等离子体射流产生的激发物种成分,测量了以 Ar 和 N₂ 为工作气体的等离子体发射光谱。利用发射光谱相对强度比值法测量了氩气微等离子体射流的电子激发温度。实验显示,其电子激发温度约为 3 000 K,这远低于大气压等离子体炬的电子激发温度。利用 N₂ 的二正带发射光谱得到微等离子体的振动温度约为 2 500 K;利用其电学参数估算电子密度在 10¹³ cm⁻³ 量级。利用此微等离子体射流进行了普通打印纸表面处理的应用实验。结果显示,这种微等离子体射流能够明显的提高普通打印纸的亲水性。

关键词 微等离子体射流; 大气压; 发射光谱

中图分类号: O536 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0289-04

引言

低气压非热平衡等离子体已成功地应用在材料的表面处理、薄膜沉积等领域。与低气压非热平衡等离子体相比,大气压非热平衡等离子体不需要昂贵的真空设备,使得系统结构简单,运行成本降低,操作更加方便。最近,由于潜在的工业应用,大气压下产生非热平衡等离子体及其射流的方法已成为研究热点。产生大气压非热平衡等离子体的关键在于避免辉光到弧光的转变(Glow to arc transition)^[1]。由于微等离子体尺寸小,表面积与体积比大,带电粒子和激发态离子在表面区域的损耗和热能损失抑制了失控的传输过程,使得微等离子体在大气压下比较稳定,不容易从辉光放电过渡到弧光放电^[2]。

目前,多种产生大气压微等离子体及其射流的技术得到研究,如微空心阴极放电^[3]、毛细管等离子体电极^[4]、阴极边界层放电^[5],而微等离子体射流通常由射频容性耦合或感性耦合放电产生^[6-8]。近年来研究表明,大气压微等离子体及其射流表现出许多优点,如温度低、功率低、电子密度高。微等离子体具有微小尺寸,可以进行表面图案的直接刻蚀加工成型^[9],也可以作为微化学反应器^[10]。微等离子体气体温度低,可以处理热敏材料和生物材料^[11]。利用微等离子体形成的阵列结构适用于多种材料处理工艺和等离子体显示^[12]。

本文介绍了一种设计简单、制作方便的大气压直流微等离子体射流。描述了微等离子体的光谱特征,计算了它的电子激发温度、振动温度和电子密度。初步实验结果表明它能够提高普通打印纸的亲水性。

1 实验装置

图1为大气压直流微等离子体射流发生装置示意图。采用不锈钢毛细管(外径为 400 μm,内径为 200 μm)作为空心阴极,同时也作为气体入口,气体流动可以冷却电极和稳定放电。厚度为 500 μm,带有 400 μm 孔的铜板作为阳极,阴极和阳极之间由厚度为 250 μm,带有 400 μm 孔的聚四氟乙烯板绝缘,阳极经镇流电阻 R(R=100 kΩ)接直流电源正极。气体流量通过质量流量计进行控制。电极上施加直流电压,不锈钢毛细管中充入工作气体(Ar, He, N₂ 等),稳定的直流辉光放电在气体中形成,放电电流为 0.5~10 mA,放电电压为 150~300 V。微等离子体射流经过阳极孔延伸至开放大气中,射流最长可达 1 cm。在射流的下游用热电偶温度计测量其气体温度约为 360 K,说明微等离子体射流的气体温度较低,它可以处理热敏感材料。放电产生的等离子体光信号由 0.75 m 单色仪(1 200 groves · mm⁻¹)接收,随后经带有冷却装置的光电倍增管(RCA-C31034)接收,信号由放大甄别器(EG&G1120)、光子计数器(1109 型)和计算机进行数

收稿日期: 2007-10-26, 修订日期: 2008-01-28。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577049), 中国科学院合肥研究院院长基金项目(20020602)和安徽省优秀青年基金项目(06045098)资助

作者简介: 郑培超, 1980 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: ychu@aiofm.ac.cn

据采集和处理。单色仪的光谱分辨率为 0.2 nm。

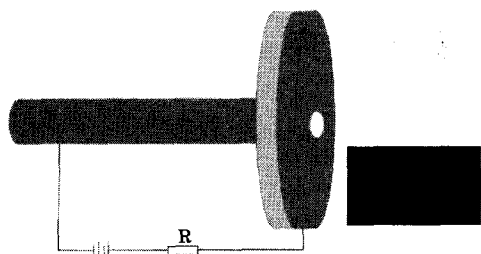


Fig. 1 Schematic diagram of atmospheric pressure dc microplasma jet apparatus and photograph of the microplasma jet

2 实验结果与讨论

为了确定微等离子体射流中产生的激发物种，分别测量了以 Ar 和 N₂ 为工作气体的微等离子体射流发射光谱，如图 2 和图 3 所示。图 2 显示，在 Ar 微等离子体射流中，发射光谱主要为 Ar 原子 4p—4s 的跃迁，由于在开放的大气中的放电，发射光谱中还出现了 OH(A—X) 和 N₂(C—B) 的跃迁。图 3 显示，在 N₂ 微等离子体射流中，发射光谱主要为 N₂(C—B) 和 N₂⁺(B—X) 的跃迁。

微等离子体射流的电子激发温度可以利用 Ar 原子发射

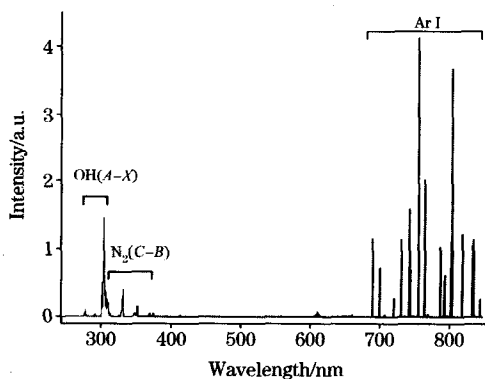


Fig. 2 Emission spectra of atmospheric pressure Ar dc microplasma jet

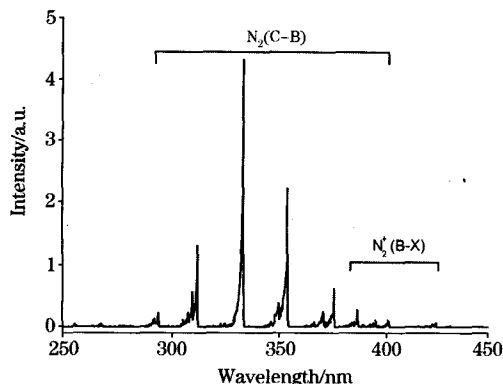


Fig. 3 Emission spectra of atmospheric pressure N₂ dc microplasma jet

光谱计算。假设等离子体处于热平衡或局域热平衡(LTE)，处于同种原子的两个能态的粒子数满足 Boltzmann 分布，因此原子的两条谱线的强度可以表示为^[13]

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT_e}\right) \quad (1)$$

其中 I_i , g_i , A_i , λ_i 分别为能级 E_i ($i = 1, 2$) 的谱线强度、统计权重、跃迁概率和跃迁波长, k 为 Boltzmann 常数, T_e 为等离子体的电子激发温度。

对(1)式取自然对数, 可以得出

$$T_e = \frac{1}{k} \frac{|E_1 - E_2|}{\ln \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \ln \frac{I_1}{I_2}} \quad (2)$$

因此, 通过实验测得原子的两条跃迁谱线的相对强度就可以计算出放电等离子体的电子激发温度。选用氩气为工作气体, 利用单色仪采集氩气等离子体的发射光谱, 在计算中我们选取 763.51 和 772.42 nm 这两条谱线。利用表 1 的数据和图 2 所示光谱线的相对强度进行计算, 得到大气压微等离子体射流的电子激发温度在 3 000 K 左右。此激发温度远低于典型的大气压电弧等离子体的激发温度(10 000 K), 说明放电中的电子激发温度较低。

Table 1 Parameters of spectral lines 763.51 and 772.51 nm^[14]

波长/nm	光谱项	跃迁概率/ 10^6 s^{-1}	高激发态能量/eV	统计权重
763.51	2P ₆ —1S ₅	24.5	13.17	5
772.42	2P ₂ —1S ₃	11.7	13.33	3

振动温度是等离子体重要参数之一。振动能级布居是由电子激发产生的, 因此振动温度能够反映等离子体的活性, 尤其是高能电子与重粒子能量交换信息。通过分析氮分子第二正带系(C—B)的发射谱线, 可以得到微等离子体射流的振动温度。

双原子分子发射光谱中的谱带强度可表示为^[15]

$$I_{w'} = hcA_{w'}N_v/\lambda_{w'} \quad (3)$$

其中 v 和 v' 分别为上下态振动量子数, $A_{w'}$ 为跃迁概率, N_v 为上态分子数。

分子振动能级的振动能量表示为

$$E_v = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e \chi_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (4)$$

在局域热平衡条件下, 上态分子数分布满足波尔兹曼分布

$$N_v = N_0 e^{-E_v/kT_v} \quad (5)$$

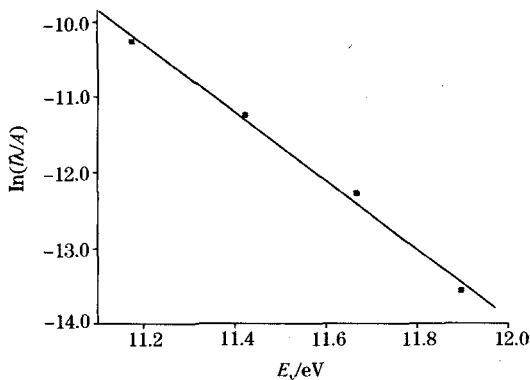
由(3)~(5)式可得

$$\ln(I_{w'}\lambda_{w'}/A_{w'}) = -E_v/kT_v + b \quad (6)$$

从(6)式看出, 以 $\ln(I_{w'}\lambda_{w'}/A_{w'})$ 为纵坐标, E_v 为横坐标, 对曲线进行线性拟合, 拟合直线的斜率就是 $-1/kT_v$, 由此可求出振动温度。对于氮分子, $\omega_e = 2\,035.1 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e \chi_e = 17.08 \text{ cm}^{-1}$, 第三项及后面的项可以忽略^[15, 16]。如图 4 所示, 选用 N₂(C—B) 光谱中 $\Delta v = 2$ 振动带进行计算, 计算所需数据列入表 2 中, 得到微等离子体的振动温度约为 2 500 K。

Table 2 Parameters of calculating vibrational temperature^[17]

波长/nm	振动跃迁	跃迁概率/ 10^6 s^{-1}	高激发态能量/eV
380.4	0~2	2.94	11.18
375.4	1~3	4.10	11.43
370.9	2~4	3.37	11.67
367.1	3~5	2.01	11.91

**Fig. 4** Vibrational temperature in atmospheric pressure N_2 dc microplasma jet

平均电子密度可以通过放电的电学参数进行估算^[18]。设放电电场强度为 E ，电流密度为 j ，电子迁移率为 μ_e ，由欧姆定律得

$$j = -en_e v_d = -en_e \mu_e E \quad (7)$$

其中 v_d 为电子漂移速度， e 为电子电量 ($e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)，假设电场 $E =$ 放电电压 / 间隔距离，中间平面的电流密度 $j =$ 放电电流 / 放电的中间平面面积。对于氩气放电环境

$$(\mu_e P)_{T_0} = 4.4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ k Pa V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (8)$$

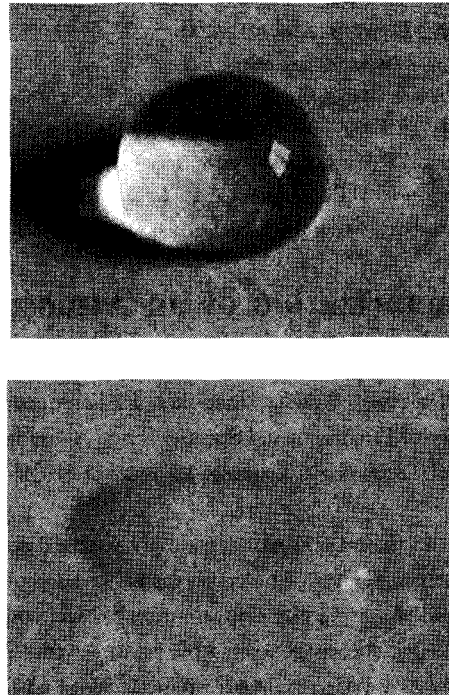
考虑到气体温度升高，假设 $\mu_e P$ 线性依赖于温度 T

$$(\mu_e P)_T = (\mu_e P)_{T_0} T / T_0 \quad (9)$$

由(7)~(9)式可以估算微等离子体射流的电子密度在 10^{13} cm^{-3} 量级。

图5为大气压微等离子体射流应用的例子。未处理前，水滴与普通打印纸约成 90° ，经过微等离子体射流处理后，纸张没有任何破坏，水滴与打印纸所成角度大大减小。这说

明经过微等离子体射流处理过的打印纸的亲水性大大提高。

**Fig. 5** Application of the microplasma jet: surface modification of print paper (left: water droplet on untreated general print paper, right: water droplet on general print paper after treatment)

3 结论

制作了一种射流长度可达 1 cm 的微米量级大气压微等离子体射流源。这种射流源能够在开放大气中工作，产生辉光放电等离子体。利用 Ar 发射光谱计算等离子体的电子激发温度约为 3 000 K；利用 N_2 二正带发射光谱得到等离子体的振动温度约为 2 500 K；估算其电子密度在 10^{13} cm^{-3} 量级。这种微等离子体射流源能够明显的改善普通打印纸的亲水性，它在局域表面材料改性、热敏材料和生物材料处理等方面具有潜在的应用。

参 考 文 献

- [1] Staack D, Farouk B, Gutsol A, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2005, 14(4): 700.
- [2] Kothnur P S, Raja L L. J. Appl. Phys., 2005, 97(4): 043305.
- [3] Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(1): 13.
- [4] Panikov N S, Paduraru S, Crowe R, et al. IEEE Trans. Plasma Sci., 2002, 30(4): 1424.
- [5] Moselhy M, Schoenbach K H. J. Appl. Phys., 2004, 95(4): 1642.
- [6] Koinuma H, Ohkubo H, Hashimoto T, et al. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(7): 816.
- [7] Kikuchi T, Hasegawa Y, Shirai H. J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, 37(11): 1537.
- [8] Zhang J L, Sun J, Wang D Z, et al. Thin Solid Films, 2006, 506: 404.
- [9] Wang S, Schulz-von der Gathen V, Dobelev H F. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(16): 3272.
- [10] Hsu D D, Graves D B. Plasma Chem. Plasma Proc., 2005, 25(1): 1.
- [11] Stoffels E, Flikweert A J, Stoffels W W, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2002, 11(4): 383.

- [12] Yoshiki H, Horiike Y. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(4A): L360.
- [13] ZHENG Pei-chao, WANG Hong-mei, LI Jian-quan, et al(郑培超, 王鸿梅, 李建权, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(10), 2224.
- [14] <http://www.physics.nist.gov/>.
- [15] Herzberg G(赫兹堡 G). Translated by WANG Ding-chang(王鼎昌, 译). *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1(分子光谱与分子结构, 第 1 卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983.
- [16] Nicholls R W. *J. Quant. Spectrosc. Transfer*, 1962, 2: 433.
- [17] Shemansky D E, Broasfoot A L. *J. Quant. Spectrosc. Transfer*, 1971, 11: 1385.
- [18] Stark R H, Schoenbach K H. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(25): 3770.

Characterization of an Atmospheric Pressure DC Microplasma Jet

ZHENG Pei-chao, WANG Hong-mei, LI Jian-quan, HAN Hai-yan, XU Guo-hua, SHEN Cheng-yin, CHU Yan-nan*

Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, and Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract In the present work, a simply designed and easy made micrometer plasma jet device operating under atmospheric pressure was characterized. The microplasma jet operates in many kinds of working gas at atmospheric pressure, such as Ar, He, N₂ etc, and is powered by a direct current power source. It can generate high current density glow discharge. In order to identify various excited species generated by the direct current microplasma jet device, the optical emission spectra of the jet with argon or nitrogen as working gas were studied. Based on the optical emission spectroscopy analysis of argon microplasma jet, the electron excitation temperature was determined to be about 3 000 K by the intensity ratio of two spectral lines. It is much lower than the electron excitation temperature of atmospheric pressure plasma torch, and hints that the atmospheric pressure direct current microplasma jet is cold compared with the atmospheric pressure plasma torch. The emission spectra of the N₂ second positive band system were used to determine the vibrational temperature of the atmospheric pressure direct current microplasma jet. The experimental result shows that the molecular vibrational temperature of N₂ is about 2 500 K. The electron density of the microplasma jet is about 10¹³ cm⁻³, which can be estimated from the electrical parameters of the discharge in the microplasma jet. A simple example of application of the microplasma jet is given. General print paper surface was modified with the microplasma jet and afterwards a droplet test was carried out. It was shown that the microplasma jet is more efficient in changing the hydrophilicity of general print paper.

Keywords Microplasma jet; Atmospheric pressure; Optical emission spectroscopy

(Received Oct. 26, 2007; accepted Jan. 28, 2008)

* Corresponding author