

第一章 等离子体化学基础

第一节 等离子体空间的化学现象

一、等离子体

地球是宇宙空间中冷的天体之一，在地球表面，化学反应都是在比较低的温度、 $1\text{atm}^{①}$ 左右的空气密集状态下进行的。在不含大量热量的密集粒子系中，物质的状态很稳定。电子、离子、自由基等本身不稳定的粒子由于电性中和、化学键的作用构成原子或分子，呈现出静的物质状态。

现在，如果给物质施加显著的高温或通过加速电子、加速离子等给物质加上能量。中性的物质就会被离解成电子、离子和自由基。不断地从外部施加能量，物质被离解成阻、阳荷电粒子的状态称为等离子体。将物质的状态按从低能到高能顺序排列为固体、液体、气体、等离子体。等离子体是具有化学反应性的，表现出与其他物质状态不同的特异性能的气体，也称为物质的第四态。

等离子体除可以通过人工方式获得外，在自然界中也存在。如图 1-1 所示，等离子体在电荷密度和电子能的很宽的范围内广泛分布着^[1,2]。

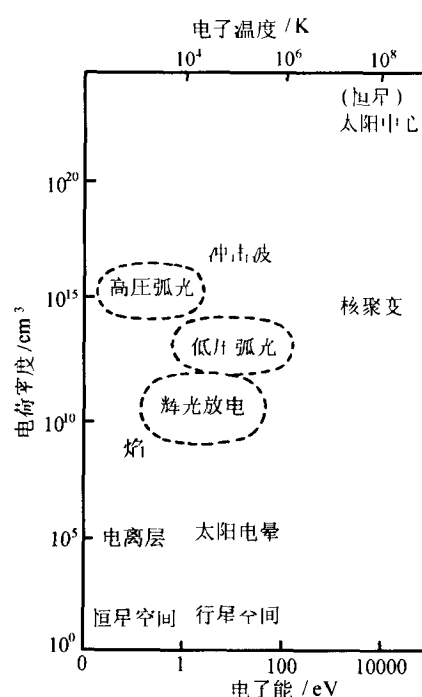


图 1-1 等离子体态的密度和能量

二、等离子体的生成与特性

1. 气体的电离

为了理解等离子体，首先需要了解其生成机理。气体原子、分子的电离可以通过光、X 射线、 γ 射线照射，即电磁波的吸收，加速电子、离子或高能中性粒子的碰撞等方式发生。这种电离除单一激发过程引起的之外，也可通过几种激发过程的累积引起。一般，电离的方法有如下几种：

光、X 射线、 γ 射线照射：电离所需要的能量由光、X 射线、 γ 射线提供。放电的起始电荷是电离生成的离子。这种电离形成的电荷密度一般极低。

② 放电：通过从直流到微波的所有频率带的放电可以产生各种不同的电离状态。

燃烧：是通过燃烧使气体发生热电离的方法。火焰中的高能粒子相互碰撞发生电离称之为热电离。另外，特定的热化学反应所放出的能量也能引起电离。

① atm 为非许用单位， $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$

冲击波：气体急剧压缩形成的高温气体，发生热电离生成等离子体。

激光照射：激光照射可使物质蒸发电离。这需要大功率的激光。

⑥ 碱金属蒸气与高温金属板的接触：使碱金属蒸气与高温金属板接触生成等离子体。当气体接触到具有比电离能大的功函数的金属时则发生电离。碱金属蒸气的电离能小 故容易发生电离。

电离生成的电子、正离子一般在短时间内又会再结合，回到中性原子或分子状态。此时 电子、正离子所具有的一部分能量就以电磁波、再结合粒子的动能、或者分子的离解能的形式被消耗。分子离解时往往生成自由基。而一部分电子与中性原子、分子接触，又生成负离子。因此 等离子体是电子 正、负离子 激发态原子、分子以及自由基混杂的状态。

2. 气体放电等离子体的特性

等离子体化学是研究以上各种等离子体的化学反应的学问，其中由于气体放电是通过电子加速能使物质离解，技术上容易控制，因此现在研究的等离子体化学是以放电气体中的化学反应为主要对象。

(1) 等离子体的电中性

等离子体的电中性在等离子体的容积比德拜 (Debye) 物性长度 λ_D 充分大时成立。该物性长度 λ_D 用下式给出

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (1-1)$$

式中： ϵ_0 为真空介电常数； k 为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数； T_e 为电子温度； n 为电子密度； e 为电子电量。

在直流或低频辉光放电中往往会发生局部性的等离子体不满足电中性的情况。特别是在与等离子体接触的固体表面附近，由于电子附着，基板形成负电位，在其表面附近的等离子体中正离子的空间电荷密度增大。这种空间电荷分布称作离子鞘，所有的等离子体与固体接触时都可观测到。

(2) 带电粒子与气体的碰撞作用

更进一步详细考察放电气体中的等离子体。给等离子体从外部加上一个电磁场，则电子、离子获得洛伦茨 (Lorenz) 力而被加速。那么在电场矢量 $\mathbf{E}$ 磁场矢量 $\mathbf{B}$ 中的荷电量为 q 的电荷以速度矢量 $\mathbf{V}$ 运动时的 Lorenz 力 $\mathbf{F}$ 为

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad (1-2)$$

这种电荷一般显示出复杂的旋流轨迹。因此，简化电离条件，按经典电学考虑在静电场中的碰撞电离。在电场 $\mathbf{E}$ 中电子 $-e$ 和正离子 $+e$ 所受的力方向相反大小相等，其大小用数量表示为

$$F = | -e | E = eE \quad (1-3)$$

但是，设电子质量为 m 离子质量为 M 各自的加速度分别为 α_e 和 α_i 则作用于各电荷的力相等，因此，

$$m\alpha_e = M\alpha_i \quad (1-4)$$

这些电荷与中性粒子碰撞时，假定碰撞后各粒子速度为 0 则碰撞后 t 时间电子、离子的运动速度 v_e 和 v_i 分别为

$$v_e = \alpha_e t \quad (1-5)$$

$$v_i = \alpha_i t \quad (1-6)$$

于是

$$v_i = \frac{m}{M} v_e \quad (1-7)$$

因为离子的质量 M 约为电子质量 m 的 1 000~10 000 倍，因此离子的运动速度相对于电子的运动速度来说极小，相对于电子的运动可认为离子几乎静止不动。

现在 电子以速度 v_{e0} 与静止的原子正面碰撞时 根据碰撞理论 由电子的动能 W_0 转换成静止原子的内能的能量最大值 $\Delta W_{\max}$ 为

$$\frac{\Delta W_{\max}}{W_0} = \frac{M}{M+m} \quad (1-8)$$

由于 $M \gg m$ ，所以电子正面碰撞时，几乎全部能量都传递给了静止的原子。若 W_0 大于原子的电离能，则原子的内能增加量与 W_0 相等 因此通过 1 次电子碰撞足以使一个电子从原子中飞出^[3]。

下面考察离子与原子碰撞的情况。离子的质量与原子的质量差不多相等，故式 (1-8) 成为

$$\frac{\Delta W_{\max}}{W_0} \approx \frac{1}{2} \quad (1-9)$$

由式 (1-9) 可知 为使原子通过离子碰撞发生电离 所需能量是电离能的 2 倍。高速中性原子之间相互碰撞的情况与离子的情况相同，按式 (1-9) 计算。

以上通过简单的计算，清楚表明，在等离子体中，主要是由电子引起的碰撞电离控制的。这样由电子引起的碰撞电离称作 α 作用。为使放电过程持续，在阳极和阴极的电荷供给是必要的，由阳极产生的正离子碰撞引起的电荷供给称作 β 作用 在阴极由电子碰撞的电荷供给称为 γ 作用。

(3) 气体的电离能

原子离子化所需的能量按附录 3 附表 3-1 可求。而在分子中伴随着离解，故核间距决定分子的电子状态，能量为核间距的函数。以 H_2 为例如图 1-2 所示。图中 离子化能 (电离能) 的单位采用 eV 电子在真空中以 1V 的电压被加速时所获得的能量表示为 keV。1eV 的电子能等于 23.053kcal/mol^①。

对分子的离解 富兰克-康登 (Frank-Condon)“ 电子移动 ”原理成立。即电子碰撞引起的分子的电子状态变化不改变核间距，因此为使基态 H_2 通过电子碰撞离解，使之从 $1^1\Sigma_g^+$ 激发到 $1^3\Sigma_u^+$ 所需能量约为 8.8eV。另一方面，热离解通过转动及振动量子的吸收进行， $1^1\Sigma_g^+$ 状态的位能曲线的底与原子间距离为无限大时的水平之差约为 4.5eV 即为热离解能。因此，即使发生同样离解的场合，由电子碰撞引起的离解所需能量大^[5]。

① kcal 为非许用单位，1kcal=4186J。

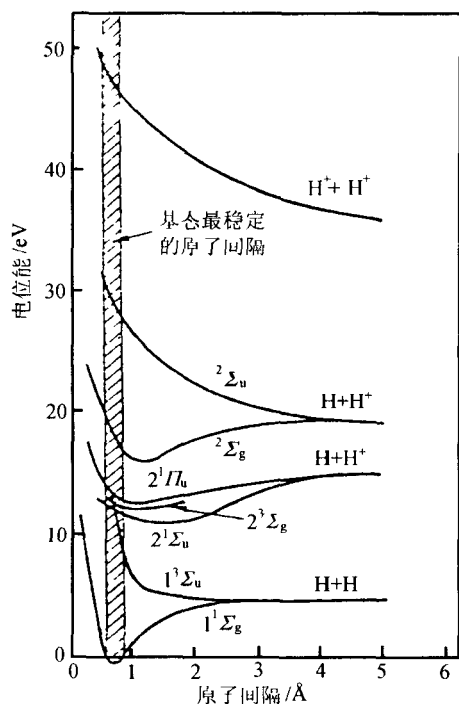


图 1-2 氢分子的位能与原子间距离

由图 1-2 可知, H_2^+ 生成需 15.5 eV 的能量, 离解生成 H^+ 和 H 需 28 eV 的能量, 生成 2 个 H^+ 需能量 46 eV。另外, 生成激发态的 H^* 需 15 eV 能量, 生成 H^+ 需 18.1 eV 能量^[3]。各种无机、有机分子的电离能参见附录 3 附表 3-2、附表 3-3^[4]。

(4) 电子的能量分布

放电气体中的电子所对应的放电能量状态可表示为一定的能量分布函数。该分布函数可通过解 Boltzmann 方程式得到, 但实际计算非常困难。这是因为多种弹性、非弹性碰撞混合存在, 且此时的碰撞截面积大多不知。但当电子在电场中具有充分低的能量, 且与原子、分子间进行弹性碰撞时的分布函数可以近似计算。称之为 Druyvesteyn 分布, 表示如下^[1]：

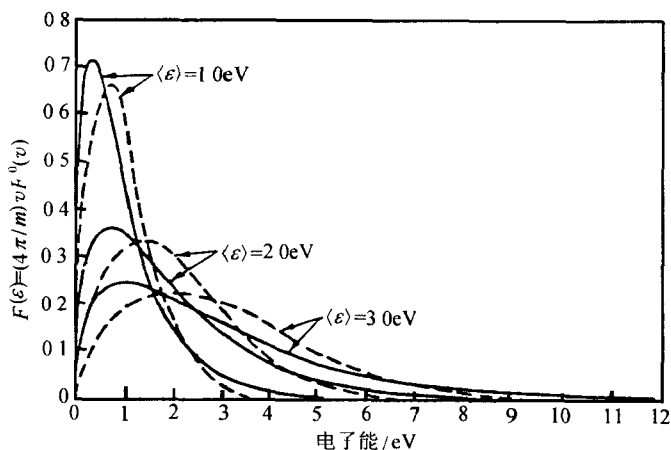
$$F(\epsilon) = C\epsilon^{1/2} e^{-0.55\epsilon^2/\langle\epsilon\rangle^2} \quad (1-10)$$

式中: C 为常数, ϵ 为电子能 $\frac{1}{2}mv^2$, $\langle\epsilon\rangle$ 为电子平均能 $\frac{3}{2}kT_e$, k 是 Boltzmann 常数, T_e 是电子温度。

若电子-电子间的相互作用显著, 则呈 Maxwell-Boltzmann 分布, 如下式所示:

$$F(\epsilon) = C\epsilon^{1/2} e^{-1.5\epsilon/\langle\epsilon\rangle} \quad (1-11)$$

这种电子的能量分布如图 1-3 所示。



—— Maxwell 分布, $F(\epsilon) = 2.07\langle\epsilon\rangle^{-3/2}\epsilon^{1/2}e^{-1.5\epsilon/\langle\epsilon\rangle}$

: Druyvesteyn 分布, $F(\epsilon) = 1.04\langle\epsilon\rangle^{-3/2}\epsilon^{1/2}e^{-0.55\epsilon^2/\langle\epsilon\rangle^2}$

$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, $F^0(v)$ 为均等速度分布中的分布函数

图 1-3 电子的能量分布^[1]

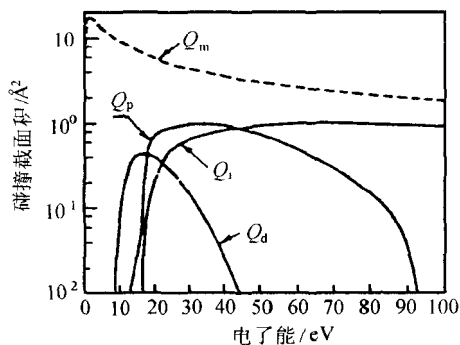
(5) 碰撞截面

由于电子碰撞发生的电离、离解、激发的各反应速度常数 k_i 通常可用下式表示：

$$k_i = \int_0^{\infty} \left(\frac{2\epsilon}{m} \right)^{1/2} \sigma_i(\epsilon) F(\epsilon) d(\epsilon) \quad (1-12)$$

式中, σ_i 为 i 粒子的碰撞截面。

H_2 的各种碰撞截面如图 1-4 所示。由图可知各种碰撞截面是电子能的函数。而且各种碰撞截面的最小能量与前述的电离能、离解能、激发能相当。水银、各种稀有气体及无机分子的电离截面分别如图 1-5、图 1-6、图 1-7 所示。



Q_d 引起离解的激发状态, Q_p 放出光子返回下一级位的激发状态, Q_i 电离截面, Q_m 动量变换碰撞截面

图 1-4 H_2 的各种碰撞截面

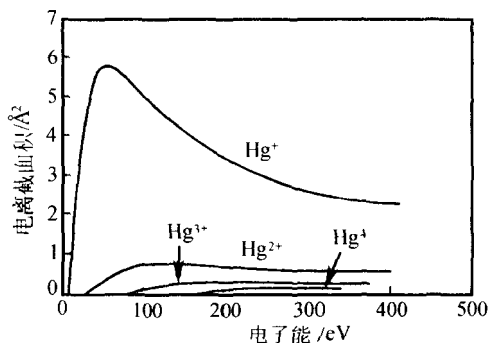


图 1-5 水银的电离截面

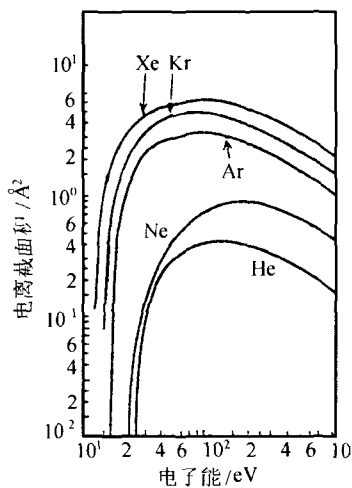


图 1-6 稀有气体的电离截面

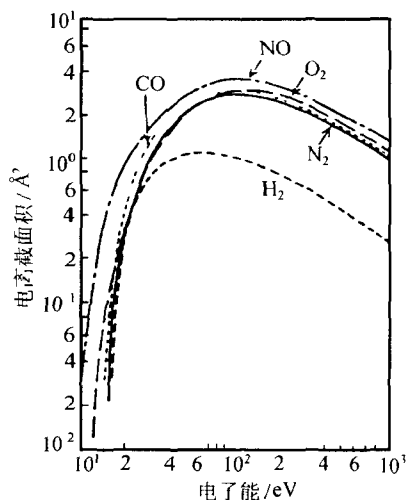


图 1-7 无机分子的电离截面

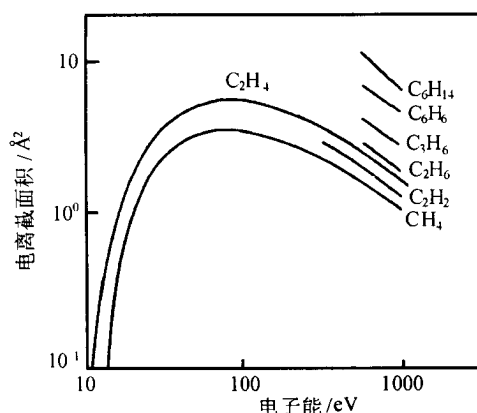
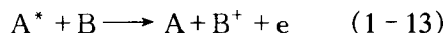


图 1-8 有机分子的电离截面测定例

有机分子的电离截面积的测定例极少，其例如图 1-8 所示。

(6) 彭宁 Penning 效应

在稀有气体原子或部分原子中，再结合的电子往往保持在寿命较长的激发状态，称为亚稳态。当电离能小于该亚稳态能级的原子、分子与亚稳态的原子混合存在时，这些粒子间碰撞引起原子、分子的电离。这种现象被称为彭宁 (Penning) 效应，其代表性的反应可用下式表示



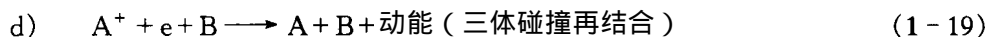
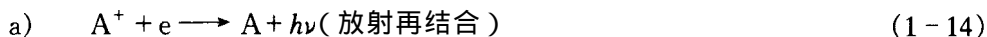
式中， A^* 是亚稳态的原子； B 是电离能小的原子、分子； e 是电子。原子的亚稳态能级及彭宁离子化的速度常数与碰撞面积分别见附录 4 和附录 5。

(7) 荷电粒子的消失

在放电引发的各种电离过程中，生成的电子-正离子对同时又通过电子附着、再结合，在电场中的漂移（库仑力引起的电荷流动）及扩散作用消失。下面简要介绍荷电粒子的消失过程^[5]。

电子附着：电子对原子、分子附着的难易程度取决于电子的亲能，范围在 4~0 eV。若电子亲能为负，则不发生附着。通过电子附着所生成的负离子质量大，故移动度小，在放电电离或电流输送中的作用很小。容易形成负离子的是像卤素或氧之类电子亲和力的原子、分子。

再结合：有电子-正离子再结合和正-负离子再结合。电子-正离子再结合经历四个过程。设 A' 为一次激发 A'' 为再激发的原子，则四个过程表示如下：



设电子、正离子的密度分别为 n_e, n_i ，则 n_i 的减少可用下式表示：

$$\frac{dn_i}{dt} = -\alpha_e n_i n_e \quad (1-21)$$

式中， α_e 是再结合系数 设电子密度为 n 则 $n_i = n_e = n$ 因此可得

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha_e n^2 \quad (1-22)$$

式中, α_e 的单位是 cm^3/s 。

在 a 过程的再结合中 α_e 小于 10^{-10} ; 在 b) 过程中 α_e 约为 10^{-12} 或更小; c) 过程在电子温度低的条件下, α_e 值较大, 为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$; d) 过程中, B 为原子时, 设气体压力为 p , 则 α_e 与 $pT_e^{-5/2}$ 成正比; B 为电子时与 $nT_e^{-9/2}$ 成正比。在正、负离子再结合中, d) 过程的三体碰撞再结合是最普遍的, 再结合系数 α_e 为温度和气体压力的函数, 在通常的放电条件下约为 10^{-6} 左右。

漂移: 给等离子体加上一个直流电场 E , 则因漂移作用产生的流动电流 J 可按下式求得:

$$J = e(n_e\mu_e + n_i\mu_i)E \approx en_e\mu_e E = en_ev_e \quad (1-23)$$

式中, μ_e, μ_i 分别是电子、离子的移动度; n_e, n_i 分别是电子、离子的电荷密度。由于 $n_e \approx n_i$ 而 $\mu_e \gg \mu_i$ 所以电流主要通过电子漂移输送。式中 电子的移动速度

$$v_e = \mu_e E \quad (1-24)$$

$$\mu_e = \frac{e\lambda_e}{m\bar{c}} = \frac{e}{m\nu} \quad (1-25)$$

式中, ν 是碰撞频率; λ_e 是电子的平均自由程 $\bar{c}$ 是热运动的平均速度。

扩散: 设电子、离子的扩散系数分别为 D_e, D_i 则在有电荷密度梯度中的扩散流分别为

$$D_e \nabla n_e, \quad D_i \nabla n_i \quad (1-26)$$

但是, 电荷在等离子体中的扩散受到正、负电荷的库仑力的限制。一般地, 电子与正离子是成对地扩散, 称之为两性扩散。设此扩散系数为 D_a 则

$$D_a = \frac{D_i\mu_e + D_e\mu_i}{\mu_e + \mu_i} \quad (1-27)$$

一般地, $D_i < D_a < D_e, \mu_e \gg \mu_i$ 且有

$$\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{kT_e}{e}, \quad \frac{D_i}{\mu_i} = \frac{kT_i}{e} \quad (1-28)$$

因此当 $T_e \gg T_i$ 时

$$D_a \approx D_e \frac{\mu_i}{\mu_e} = \frac{kT_e}{e} \mu_i \quad (1-29)$$

当 $T_e \approx T_i$ 时

$$D_a = 2D_i \quad (1-30)$$

式中, T_e 是电子温度; T_i 是离子温度。

三、低温等离子体

在放电气体中发生的化学反应即等离子体化学反应中, 电子和离子的能量状态是重要的参数 往往用电子温度 T_e 和离子温度 T_i 表示。放电形成等离子体时, 电子在电场中被加速, 成为高能电子, 高能电子引起碰撞使气体发生电离, 一般分为 $T_e \approx T_i$ 的情况和 $T_e \gg T_i$ 的情况。前者称为平衡等离子体或者高温等离子体, 后者称为非平衡等离子体或者低温等离子体。

1. 低温等离子体的形成

在等离子体中吸收了能量的原子和分子激发，进一步又离解成电子、离子和自由基，它们通过附着或再结合的方式，形成目的物质，但是这种放电应用的例子过去并不多，原因是激发态的化学基团失活放出能量，这些能量在体系中蓄积，形成很高的温度，反应物和产物在这样的高温下都会发生热分解。由于这个原因，以有机化合物为对象的高温放电化学反应几乎不能成立。

在弧光、电晕等气体放电的各种方式中，低压辉光放电方法兼备使分子、原子有效地激发和保存物质分子不被损伤的特色。使低压气体充满玻璃管，给气体加上电场，则气体中存在的少量自由电子被加速，获得动能。由于低压分子间的距离比常压下显著大得多，电子在空间长距离或长时间被加速很容易达到 $10 \sim 20 \text{ eV}$ 的能量。这种加速的电子与原子、分子碰撞使原子轨道、分子轨道断裂从而使原子、分子离解成电子、离子、自由基等在常态下不稳定的化学基团。离解的电子在电场中再被加速，又使其他分子或原子离解。这样，气体就迅速形成了高度电离的状态——等离子体气体。

电场加速对带电的离子也有影响，但是离子的质量比电子大得多，不大会具有动能，而中性的自由基完全不被加速。在低压下电离气体的特征是，只有电子作高速运动，使原子或分子持续离解，另一方面，体系中占质量主体的离子或中性基团不大具有动能（热能）。

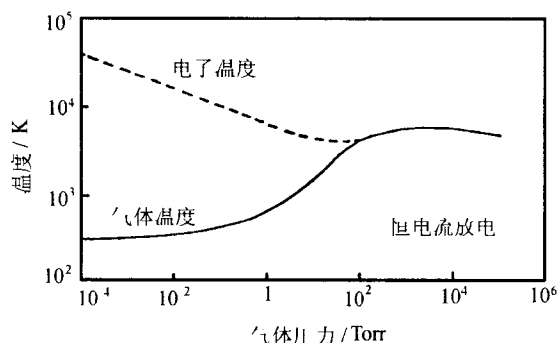
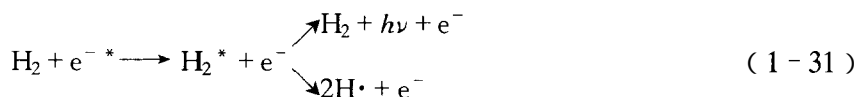


图 1-9 在气体放电中 压力与电子温度和等离子体气体温度的关系

图 1-9 所示为在气体放电中压力与等离子体温度的关系^[6]。从常压到 100 Torr ^① 附近，电子不能被充分加速，且电子的动能被密度很高的气体分子有效地吸收 转变成热能 体系中的电子温度与气体温度呈平衡状态。随着压力减小 电子温度与气体温度逐渐分离 当压力为 $1 \sim 0.1 \text{ Torr}$ 时，形成电子温度与气体温度分离的体系，称为低温等离子体。在这种状态下热能引起的分子相互碰撞或破坏不太容易发生。分子轨道的激

发 自由基化 离子化是通过加速电子进行的。

以氢分子为例，低温等离子体离解的过程如下：



① Torr 为非许用单位, $1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$

反应式 (1-31) 表示等离子体发光和自由基离解反应是在几个电子伏 (数 eV) 的电子能下进行的。反应式 (1-32) 是在十几个电子伏下进行的离子离解反应。离子离解伴随着电子级数的增加, 是放电破坏 (击穿) 和维持所必需的过程。但在这里产生的阳离子和电子会相互再结合, 迅速消失。因此, 需通过放电电流和再结合速度的调节使之达到平衡。另一方面, 高活性的中性自由基——原子态的 $H\cdot$ 在低压下是长寿命的, 在等离子体空间以很高浓度蓄积着。

氧、氮及其他化合物也有同样的反应。



这样, 在常规热化学反应中不能轻易得到的活性基团, 就可以通过等离子体化学反应, 持续安全地产生出来。

2. 低温等离子体中的平均电子能量

低温等离子体中的平均电子能量 $T_e(K)$ 根据所给的条件按下式计算:

$$T_e = \frac{q}{k} \cdot 0.30 \cdot \sqrt{\frac{M_m}{M_e}} \cdot \lambda_{ei} \cdot \frac{E}{P} \quad (1-41)$$

式中, q 为电子电荷; k 为玻尔兹曼常数; M_m, M_e 分别为气体分子及电子的质量; λ_{ei} 为 $0^\circ C$ 1Torr 下电子的自由程 (cm); E 为电场强度 (V/cm); P 为压力 (Torr)。

对于氧等离子体,

$$T_e(K) = 20880 \cdot E/P \quad (1-42)$$

用单位电子伏表示为

$$T_e(eV) = 1.8 \cdot E/P \quad (1-43)$$

这意味着电子能量受 E/P 参数的支配, 等离子体条件不但受电场强度的影响, 而且随压力变化而显著变化, 是必须引起注意的。

等离子体中的电子能量有较宽的分布, 以平均电子能量为中心, 含有比平均电子能高数倍的高能电子^[7~10]。因此, 等离子体化学反应离子离解和自由基离解常常同时进行。能量分布连续扩展意味着化学反应是非选择性的, 各种反应会同时发生。等离子体化学反应很复杂, 不容易解析, 起因在于等离子体化学反应的能量不是热、光、放射线这样的单一能源。

另一方面，构成分子的原子间的化学键强度大约为 $3\sim 5\text{eV}$ 要切断这种化学键 根据式 (1-41) 可以保持 E/P 在 $2\sim 3$ 以上。 E/P 增大 体系的离解度就进一步提高 而气体分子的破坏也随之显著发生，化学反应就会失去其生产性一面的意义。等离子体化学是利用在等离子体空间中生成的活性化学基团进行有效化学反应的技术，但等离子体离解本质上是一种破坏现象，那么如何将破坏与有用物质的生产结合起来，如何使破坏在失去有用性之前停止，关键是在等离子体装置运行中如何选择适当的 E/P 值。

第二节 等离子体放电系统及反应装置

一、等离子体放电系统

在从直流到微波的广泛频率范围内实际能用于等离子体发生的频率是极有限的。作为直流或商用频率的 50Hz 、 60Hz 功率容量大 即电压、电流大的电源比较容易得到。但是若频率增高，要得到大容量的电源就很困难。而且，法律禁止将通信频率带用于工业。因此，可用于发生等离子体的频率如图 1-10 所示，指定的工业用频率带为 13.56MHz 、 27.12MHz 、 40.68MHz 、 2.45GHz 、 5.8GHz 、 22.125GHz 和难以电波发射的 10kHz 以下的频率带^[4]。现在广泛使用的频率是 13.56MHz 无线电波 (RF) 和 2.45GHz 微波 以及 10kHz 附近的低频率。

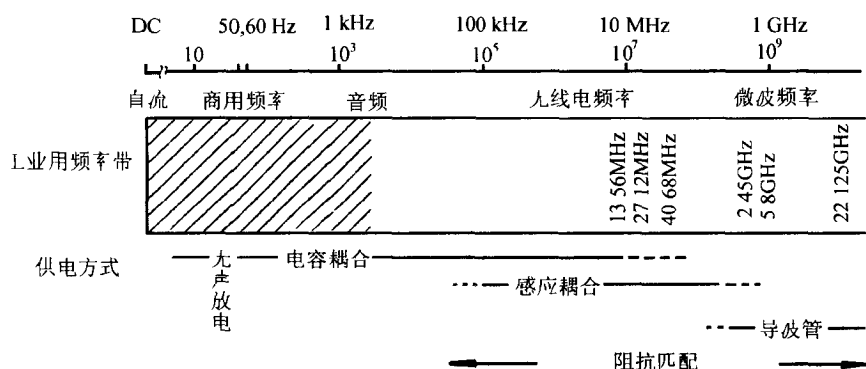


图 1-10 可用于放电的频率带和放电功率供给方式

从放电电源向反应容器中输入功率的方式由频率、等离子体控制方法所决定。一般地，在低频数百千赫以下进行放电时，用平行平板电极，通过电容耦合方式输入功率。采用高电压电源时，将电极置于玻璃反应容器外也能进行无声放电，但通常电极是位于反应容器内。

在从数百千赫到微波的频率带，无论采用电容耦合方式还是采用感应耦合方式都可输入功率。这种情况，将电极置于反应容器外也能比较容易地放电，但为了保证有效地供给电功率，必须取得电源与放电电极间的阻抗匹配。

在微波区域，在导波管内通过玻璃管放电，或采用圆锥形或角锥形天线可将电功率供给反应容器。

二、等离子体反应装置

1. 低温等离子体反应装置的类型^[4]

对应于不同的使用目的,低温等离子体反应装置的形状,大小有多种型式,基本上可分为如图 1-11 所示的 (a) 流通管型, (b) 钟罩型。无论哪一种都是将原料气体从一方导入反应器内,用真空泵从另一端引出,反应室内保持 $1 \sim 0.1 \text{ Torr}$ 的低压。高频电源和电极间通过匹配网络取得阻抗匹配。给电极加上高频功率的方式有两种:

外部电极式:如图 1-11(a)所示是从反应器外部施加能量的方式。其优点是无电极腐蚀和无反应物在极板上沉积的问题。

内部电极式:如图 1-11(b)所示,是将电极封入反应室内部的方式。当电极未能及时清洁时,从放电的稳定性和电功率来比较,内部电极方式比外部电极方式有利。

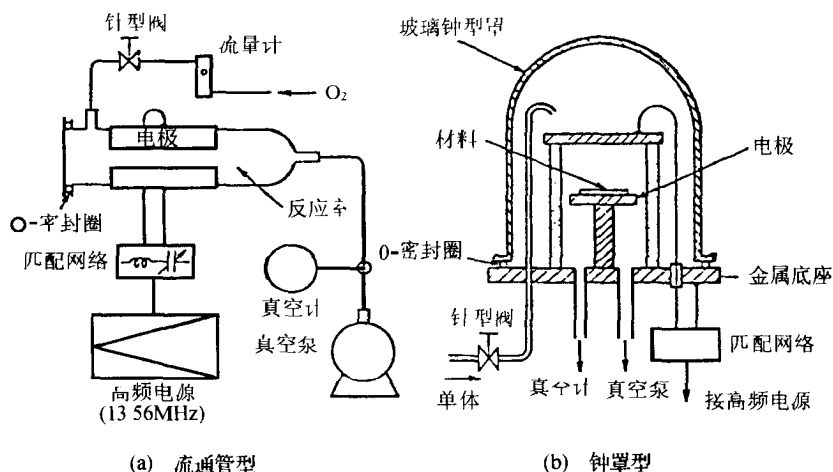


图 1-11 等离子体化学反应装置

采用高频电源是为了清除等离子体中荷电粒子的偏析,获得均一的等离子体空间,特别是 13.56 MHz 频率带容易与放电气体耦合,调谐电路的稳定性也好,操作方便,是最常用的频率。内部电极式的反应器也可用商用交流电,但是由于离子加速作用逐渐增大,形成接近直流放电的等离子体条件,电极间的等离子体分布失去均一性。

2. 等离子体电位^[11]

如上所述,等离子体可以采用各种放电方法产生,但现在实用上多采用的是高频放电方法。放电参数因反应装置的结构不同而有很大不同,要给出统一的结论十分困难。但是无论何种情况下,气体放电生成的等离子体的中心显示出最高的正电位,这个电位称作等离子体电位 V_p 是离子温度 T_i 的函数。而电绝缘性物质(反应容器壁)在等离子体中的电位是由于相同数量的离子和电子到达其表面,因电子和离子移动度之差形成的电位,此电位比等离子体电位低数伏以上,称之为浮游电位 V_f 。

图 1-12 所示为目前实用上广泛采用的高频感应耦合型装置和平行平板电容耦合型装置简图及其中的电位分布。在感应耦合型装置中,反应容器圆筒内壁的电位为 V_f ,向

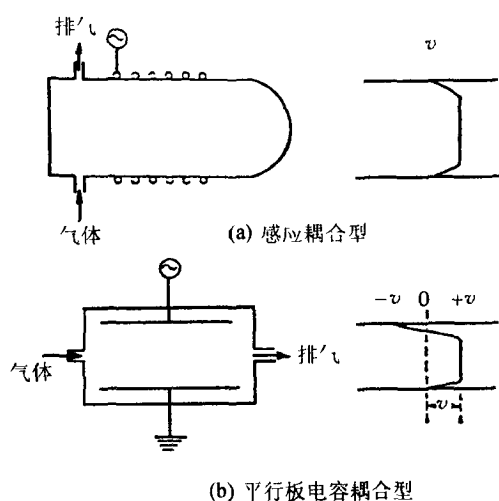


图 1-12 感应耦合型与电容耦合型装置中的电位分布

圆筒中心移动电位急剧升高到 V_p 反应容器中相当大的范围内电位分布是一致的，保持在 V_p 程度。置于反应器圆筒内的试样与其说是受低能离子的作用，倒不如说是中性粒子的作用。在平行平板电容耦合型装置中，一极接地，另一电极施加高频，等离子体中的电子蓄积在高频电极的表面，形成自身偏压负电位。由于电子蓄积，电位显著下降，下降程度约 $500V \sim 1kV$ 。电位下降离子被加速，置于电极表面的试样则受到高能加速离子的打击。

3. 反应装置的适用性

等离子体反应装置的结构型式不同，其电位分布不同，生成的离子能量也不同，可对应不同的目的分别使用。

流通管型：主要适用于材料的表面反应。将材料放入反应室内，使之与导入气体的等离子体接触，在材料表面发生化学反应，并迅速将反应生成的气体导出。

钟罩型：主要用于等离子体聚合反应。使反应物稳定地从等离子体空间沉积到材料表面。

4. 其他放电反应装置^[12]

(1) 直流电弧放电

图 1-13 所示为在大气压下进行直流电弧放电的装置。阳极材料往往采用石墨，以此作为反应中碳的供给源。

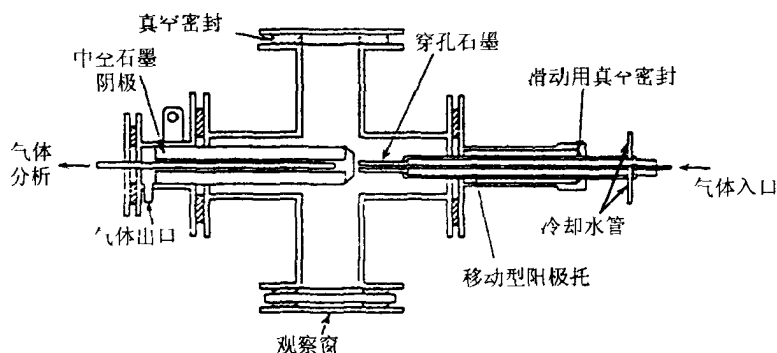
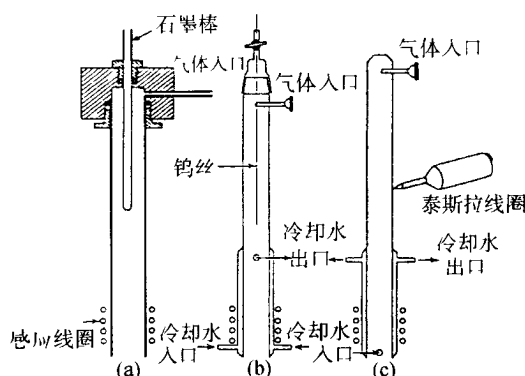


图 1-13 电弧放电反应装置

(2) 等离子体炬

等离子体炬装置如图 1-14 所示，一端敞口的圆筒状玻璃上卷绕着感应线圈，用石墨棒、钨丝、特斯拉线圈引发微小放电，通过感应线圈点火放电。



点火装置 (a)石墨棒, (b)钨丝, (c)泰斯拉线圈

图 1-14 等离子体炬

(3) 等离子体喷射

等离子体喷射反应装置如图 1-15 所示, 使电弧放电产生的高温等离子体以高速喷射, 阳极采用水冷式铜电极。

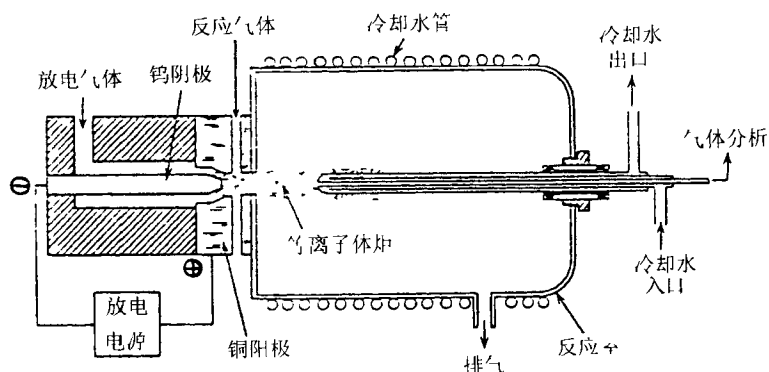


图 1-15 等离子体喷射反应装置

在以上放电中气体一般用氩气, 也有用氮气、氢气的。

第三节 等离子体化学的历史和发展

等离子体化学的历史包含着支持这一新学科的真空气体和放电电源的发展。

最初实现放电产生“等离子体”的人是以发现电磁感应法则而知名的法拉第 (M Faraday)。1935 年, 他最早发现在低压气体中放电可以分别观测到相当大的发光区域和不发光的暗区^[2,3]。1879 年 W. Crookes 详细研究了这种放电的性质, 称之为第四种物质状态^[2]。I Langmuir 又进一步对低压气体放电形成的发光区, 即阳光柱深入研究, 发现其中电子和正离子的电荷密度差不多相等, 是电中性的, 电子、离子基团作与其能量状态对应的振动。他在 1928 年发表的论文中首次称这种阳光柱的状态为“等离子体”^[14]。

“等离子体化学”的起源可以归因于 T Andrews 通过无声放电生成臭氧 (1856 年) 的实验^[15]。由于在这种无声放电中形成气体温度很高的等离子体, 因此主要观察了有机气

体的分解和氮化物的合成。此后，由于真空技术和放电控制技术的发展，1874年 P A Thenard 成功地合成了有机薄膜^[15]。1905年 J.N Collie 由乙烯制得液状合成物。

1904年 J A Fleming 发明了真空管使高频电源得以实现^[13]。之后 ,W.Gaede 制造了油旋转泵 1907年 和水银扩散泵 1915年)^[13]。这些都为“等离子体化学”奠定了必要的技术基础。因而可以进一步控制等离子体放电，合成多种多样的化合物。F K Mc-Taggart 为了总称这种在放电中发生的化学反应，1967年在其论著的标题中首次使用了“等离子体化学”这一名称^[16]。

等离子体化学的历史梗概见表 1-1。

表 1-1 等离子体化学的历史与发展

年代	等 离 子 体 化 学	放 电 电 源 技 术	真 空 技 术
1640			Guericke 空气泵
1643			托里析利 Torricelli 真空
1660		摩擦起电机	
1760		感应发电机	
1780		伽伐尼 (Galvani)生物电	
1799		伏打 (Volta) 电池	
1831		法拉策 (Faraday) 电磁感应	
1835	法拉策 (Faraday) 低气压气体放电现象		
1855			盖斯勒 (Geissler)·真空泵 (10 ⁻³ Torr)
1856	安德鲁斯 (Andrews): O ₃ 的结构 特性		
1857	西门子 (Siemens) 臭氧发生器的开发		
1864		麦克斯韦 (Maxwell) 电磁理论	
1865		西门子 (Siemens) 发电机的自激法的发现(实用发电机)	
1868-1899	Berkelot : 无声放电中进行的化学反应 (C ₂ H ₂)		
1873	Dorkin 合成 NH ₃		
1874	西纳德 (Thenard) 合成有机薄膜		
1879	克鲁克斯 (Crookes) 称阳光柱为第四种物质		
1888		赫兹 (Hertz)·发现电波	
1897	Losanitsch 由 CS ₂ 合成无机薄膜		
1904		弗莱明 (Fleming) 发明真空管(高频电源)	

续表

年代	等 离 子 体 化 学	放 电 电 源 技 术	真 空 技 术
1905	Collie 由乙烯合成液状物		
1906		Dande 矿石检波器	
1907			Gaede·油旋转泵
1910	Besson·卤化物的无声放电		
1912	Bock·从 $TiCl_4 + H_4$ 析出 Ti		
1915			Gaede:水银扩散泵
1916			Langmuir: 水银扩散, 凝聚泵
1925	Koenig·由 $H_2 + CO$ 合成甲醛		
1928	Langmuir 命名等离子体		
1929		Harr. 发明磁控管(微波电源)	
1932	Askew: 制得维他命 D		
1933	Balandin 观测到自由基 Linder: 通过质量分析进行研究 Hedeman, 合成 Si		
1934	Prilezhaera $Pb(CH_3)_4$ 的分解		
1935	Tiede·合成 Hg_3N , GaN Geib: 重氢的交换反应		
1937	Margolina: 制成飞机马达用润滑油		
1940	Hock 等离子体对橡胶溶液的影响		
1946	Dewar·甲基丙烯酸甲酯的聚合		
1949	Isomura: 汽油脱硫		
1954	McCarthy: 微波放电进行聚合		
1955	Andreev. 有机硅的聚合 Miller: 由 $CH_4 + H_2O + NH_3$ 合成氨基酸		
1956	Schmellenmeier: 合成具有金刚石结构的碳化合物		
1963	Kirschenbaum: 合成 XeF_4		
1967	McTaggart·提出“等离子体化学”		

第四节 等离子体化学的应用领域和前景

一、等离子体化学的应用领域

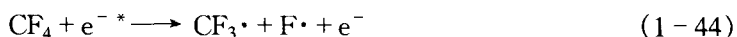
如前节所述 等离子体化学 Plasma Chemistry 一词最早是在 1967 年出版的 McTaggart 的著作中提出的^[16]，而为人们所普遍认识是在 20 世纪 70 年代以后。但实际上，1962 年 Gleit^[17]等就已进行了值得关注的实验，使气体放电激发的氧与碳或有机物接触，不加热就可使之氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。这样简单的气相分解反应唤起化学工作者的兴趣，不久就作为有机试样预处理的新手段普及开来^[9,18]，称为低温灰化法。与坩埚灰化法和蒸馏分解法相比，低温灰化法的优点是，不必担心由于高温引起物质成分的挥发和产生腐蚀性气体，成分回收率高，是极好的提纯处理方法。

表 1-2 所示为原子吸收法测定的素烧陶瓷类所含重金属的回收率平均值，表中数值是以蒸馏分解法的回收率为 100% 求得的相对值。低温灰化法的回收率与蒸馏分解法几乎相近，坩埚灰化法的回收率一般都很低。

表 1-2 素烧陶瓷中的重金属回收率 (%)

元 素	坩 埚 灰 化 法	低 温 灰 化 法
Pb	65	105
Sn	80	88
Cu	95	103
Cd	62	94
Mn	104	98
Zn	57	97

等离子体化学的工业化利用在半导体集成电路的制造中已取得了划时代的成功。例如，已开发的用氟代烃等离子体中生成的原子态氟对硅基板蚀刻的工艺，确立了集成电路的完全干式工艺。



这种新的干式工艺没有湿式方法的氢氟酸或热酸处理液，或其他特殊有机溶剂等工业废弃物，摆脱了环境卫生方面难以解决的问题，而且对产品产量、耐久性、生产效率有很大的贡献。

聚乙烯等高分子材料表面自由能低，使之与氧等离子体短时间接触，表面自由能就显著增大，呈亲水性。由全反射红外光谱测定结果可知，主要是在高分子材料表面导入了羟基^[9,18]。对合成纤维类可使带电性减小，风格改善，染色性能提高。对板、管、膜类的黏接性显著改善，特别是聚乙烯、聚丙烯等黏接困难的材料经等离子体处理就可用环氧树脂异常牢固地黏接。

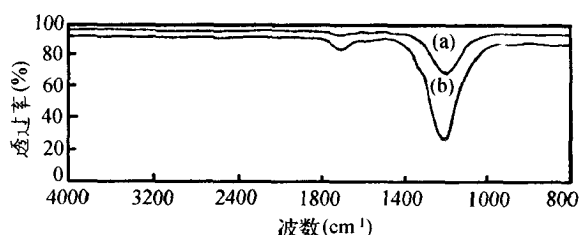
黏接性提高不仅需要在表面植入极性基团，而且必须使表面极性层与内部分子牢固地结合。Ar 或 He 等惰性气体等离子体作用于高分子表面，具有相当高能量的亚稳态化

学基团给材料表面以能量，同时等离子体中的电子碰撞也给材料表面施加能量，在表面层一定深度发生交联或不饱和键，这种处理称为 CASING(cross-linking by activated species of inert gases)^[9,18]，对聚四氟乙烯等表面氧化困难的材料的黏接性提高十分有效。

在医用高分子材料表面植入极性基往往可提高其生体适应性。聚乙烯，硅橡胶表面与空气等离子体短时间接触，在其表面生成的极性基上接枝低级蛋白——胶原在生体中埋入这种材料后的组织愈合非常良好。用来输血或透析用的血管是疏水性的聚氯乙烯，为了防止使用中存在的凝血问题，用等离子体引发的方法在聚氯乙烯血管上接枝肝素^[18]。

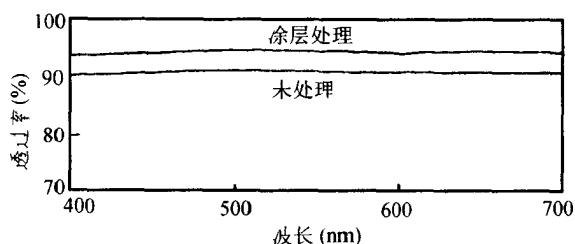
聚氯乙烯中含的大量软化剂邻苯二甲酸酯易溶出。为了阻止软化剂的溶出发生，用吡啶、三乙基硅、四氟乙烯单体对材料表面进行等离子体处理形成约 1000Å 厚度的等离子体聚合膜涂层，则可使邻苯二甲酸酯的溶出减少至约 1%。

光学材料表面涂层的实用例很多。氟系化合物为单体的等离子体取合膜是高度疏水性的，且光透过性优良。图 1-16 所示为四氟乙烯为单体的等离子体取合膜的红外透过特性，在 1200cm^{-1} 附近 C—F 伸缩振动的多重吸收带扩展，除此之外几乎都是透明的。用类似的氟单体，全氟丁烯-2 在红外计测仪器中必需的 NaCl、CsI



膜厚 (a) 2000Å, (b) 10000Å

图 1-16 等离子体聚四氟乙烯的红外光谱



聚合全氟丁烯-2 的涂层效果

处理条件 30W, 400s 膜厚 500Å

图 1-17 在甲基丙烯酸树脂上的等离子体

的单结晶窗材上涂敷约 500Å 的薄膜，此薄膜几乎不吸收红外线，且在湿度 90% 的环境中有防湿效果^[19]。对有机透镜实施同样的处理，如图 1-17 所示，可将可见光的透过率提高约 5%，这主要是聚合物的折射率小，形成防止反射的效果^[20]。

相反，可以在疏水性材料表面制成亲水性聚合膜^[21]。例如 Yasuda 等，为了改善硬化接触透镜的润湿性和缓

和对眼角膜的刺激，用乙炔、 N_2 、 H_2O 的混合等离子体在透镜上形成约 200Å 厚度的含氮膜，起到了保持透镜的透明性和使用性的效果。

因为等离子体聚合膜是通过扩散性好的低压气相直接沉积在固体材料表面的，因此，等离子体聚合膜具有均匀、无针孔的特征。利用半透膜进行的反渗透分离是在高压下过滤的，一个针孔就会招致致命性的功能下降，因此，利用等离子聚合法试制反渗透膜。图 1-18 是在微孔 VS 膜滤器上形成的含 8% 丙烯腈的亚乙基碳酸酯等离子聚合膜的反渗透特性 膜厚 8000Å 脱盐率达到 90% 但与此同时透水速度也下降得相当多^[9]。

用各种各样的单体制成聚合膜，以 NaCl 作为模拟电解质，比较分离效果，得知由烷基胺吡啶同系物等含氮单体制得的膜总体上来说，透水率、脱盐率十分优良。反渗透膜作