

中压微波等离子体炬激发过程特征分析

申庆浩¹, 华伟¹, 常颖², 黄润¹, 张凯³, 徐自励³

(1. 四川大学电子信息学院, 成都 610065; 2. 沈阳大学师范学院, 沈阳 110044;
3. 中国民用航空总局第二研究所, 成都 610041)

摘要: 本文建立了中压情况下耦合麦克斯韦方程的自洽二维流体等离子体模型, 添加了有关分子离子的一系列动力学反应方程, 展示了在中压条件下的激发过程中电子密度、温度、电场模值、趋肤深度等参数的变化, 分析了分子离子空间分布的主要原因. 另外与常压微波等离子体对比发现中压微波等离子体气体温度较低, 对石英管的损害较小, 能够适用于各种废气处理、纳米颗粒的合成以及薄膜的制备, 易于实现大规模化, 具有很好的应用前景.

关键词: 微波等离子体; 中压; 趋肤深度; 分子离子

中图分类号: O531 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.024003

Analysis of the characteristics of the excitation process of the medium pressure microwave plasma torch

SHEN Qing-Hao¹, HUA Wei¹, CHANG Ying², HUANG Run¹, ZHANG Kai³, XU Zi-Li³

(1. School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Normal College, Shenyang University, Shenyang 110044, China;
3. The Second Research Institute, CAAC, Chengdu 610041, China)

Abstract: A self-consistent two-dimensional fluid plasma model coupled with Maxwell's equation at medium pressure is established, and a series of kinetic reaction equations of molecular ions are also added. We demonstrate the changes of electron density, temperature, electric field module, skin depth and other parameters in the excitation process at medium pressure. The dominated reason for the spatial distribution of molecular ions is analyzed. In addition, compared with the atmospheric pressure microwave plasma, it is found that the gas temperature of the medium pressure microwave plasma is lower and the damage to the glass tube is smaller. It can be applied to the treatment of various exhaust gases, the synthesis of nanoparticles and the preparation of thin films, which is easy to achieve large-scale, and has a good application prospect.

Keywords: Microwave plasma; Medium pressure; Skin depth; Molecular ion

1 引言

由于微波等离子体转化效率高、无电极污染、使用压强范围大、电子密度高的优点使得其广泛应

用于如处理气体污染、等离子体气相沉积、表面材料处理、等离子体隐身、光谱技术等诸多方面^[1]. 近年来不断加剧的温室效应使得人们越来越关注对 CO₂ 的降解, 其中等离子体中富集的大量活性粒

收稿日期: 2019-12-17

基金项目: 国家自然科学基金民航联合基金培育项目(U1733109); 成都市产业集群协同创新项目(2016-XT00-00015-GX)

作者简介: 申庆浩(1996-), 男, 山西省临汾市人, 硕士研究生, 研究方向为电磁场与微波技术、微波等离子体.

通讯作者: 华伟. E-mail: hua23557@163.com

子能够降低 CO₂ 分解反应阈值能,是一种受到广泛关注的有前景的 CO₂ 转化方法. 在 CO₂ 的分解反应中 CO₂ 的转化率受到电子密度、气体温度等诸多参数的影响^[2],因此分析等离子体炬中等离子体参数有助于解决等离子体源的设计及应用.

Georgieva 在中压条件下分别基于双级近似和泊松方程仿真了二维表面波等离子体,讨论了功率和压强对等离子体特性的影响^[3]. Palomares 测量了在中等压力范围内产生的氩表面波感应等离子体的电子密度和电子温度,并观察出电子温度沿着电子密度减小的方向而增大的现象^[4]. 我们在之前的研究中构建了常压下基于微波激发的等离子体炬,展示了激发过程中一些如电子密度、电子温度、气体温度等方面的等离子体参数. 由于没有考虑分子离子的重组反应在常压中起到的重要作用,所以仿真结果具有一定的偏差^[5-8].

基于以上研究在模型仿真的不足,在原有氩原子动力学的基础上,通过分子离子的离子转化、离解重组以及电子和原子碰撞离解的过程与氩分子离子的动力学耦合,设计仿真了耦合麦克斯韦方程的自洽二维流体等离子体模型,以及耦合流动、传热、射频多物理场,更加深入地理解等离子体在不同气压下的激发过程,有助于等离子体源的建设,对于分解 CO₂ 的应用具有一定的指导作用.

2 理论模型

本文采用标准的 WR-340 矩形波导,其中 AB=86.4 mm, AF=222 mm. 2.45 GHz 的电磁波通过环行器和三个短截线调谐器从右侧进入 WR-340 波导,左侧为短路板,示意图如图 1 所示. 石英管置于距离短路板 1/4 λ 波导波长的位置处. 用理想电导体(PEC)代替了实验中石英管外侧防止微波辐射泄漏的金属器件. 微波从 EF 边馈入,功率为

800 W. 氩气通过一个内外直径分别为 13、15 mm 的石英管采用轴向馈气方式从 HG 边馈入,模型的二维尺寸示意图如图 2 所示. 设定流量为 1 L/min. 模型共划分了 21 072 个网格,设定等离子体初始温度为 293.15 K,压缩波导初始温度为 293.15 K,初始电子温度 $n_{e0} = 1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$,初始平均电子能量 $\bar{\epsilon} = 2 \text{ eV}$,初始电势为 0 V.

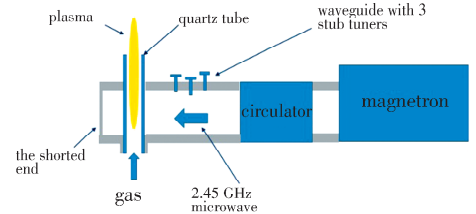


图 1 微波激发装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microwave excitation device

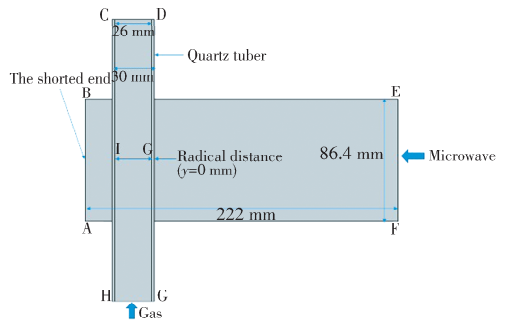


图 2 二维仿真模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of 2D simulation mode

当有电磁波在等离子体内传播时,电子从中吸收能量,一部分通过弹性碰撞反应传递给重粒子,使得等离子体温度急剧升高、能量增大. 另一部分会进行非弹性碰撞产生离子(Ar⁺、Ar₂⁺)来维持电离. 有关基态氩原子(Ar)、激发态氩原子(Ar*)以及氩原子离子(Ar⁺)的主要反应和碰撞过程见文献^[5-6]. 表 1 提供了氩分子离子(Ar₂⁺)的化学反应以及反应速率.

表 1 氩等离子体中与分子离子有关的物理过程

Tab. 1 Physical processes related to the molecular ions in argon plasmas

No.	Process	Reaction	Rate coefficient / (m ³ /s)
1	Dissociative recombination	Ar ₂ ⁺ + e → Ar* + Ar	$1.03 \times 10^{-12} \left(\frac{0.026}{T_e}\right)^{0.67} \frac{1 - \exp(-418/T)}{1 - 0.31 \exp(-418/T)}$
2	Electron impact	Ar ₂ ⁺ + e → e + Ar ⁺ + Ar	$1.11 \times 10^{-12} \exp\left[-2.94 + 3\left(\frac{T}{11600} - \frac{0.026}{T_e}\right)\right]$
3	Atomic ions conversion	Ar ⁺ + 2Ar → Ar + Ar ₂ ⁺	$7.5 \times 10^{-41} T^{-1}$
4	Molecular ions dissociation atom impact	Ar ₂ ⁺ + Ar → 2Ar + Ar ⁺	$6.06 \times 10^{-12} \exp\left[-\frac{12580}{T}\right]$

3 控制方程

通常采用 PIC 模拟、流体近似和混合方法三种方法对等离子体进行分析^[9]. 本文采用流体近似的方法, 假定等离子体的行为类似于流体: 首先, 建立等离子体中的波动方程, 用于分析电磁波对各种等离子体参数的影响; 然后, 在双极扩散的假设下, 建立等离子体的流体方程, 用于分析等离子体电子密度随时间的变化; 同时, 利用波尔兹曼方程分析高频电磁波对电子的加速效应, 加速的电子通过碰撞将能量传递给重粒子, 利用热传导方程求出粒子能量的变化率, 而粒子的能量的变化率又会影响电磁场, 经过反复迭代可以得到最终激发结束后的等离子体特征, 详细的仿真计算过程请参见我们之前的工作^[5-8].

4 结果分析

5 Torr 压力下电子密度以及 S11 变化趋势的仿真结果见图 3. 反映微波等离子体激发过程总等离子体密度增长大概可以分为三个阶段. 在第一阶段($0 \sim 10^{-7}$ s), 微波在等离子体中传播时馈入的能量大约只有 1 dB, 由于没有足够的电子和能量参与反应, 使得内部碰撞反应保持在较低水平, 等离子体电子密度保持在 10^{16} m^{-3} 左右. 在第二阶段($10^{-7} \sim 10^{-4}$ s), 等离子体发生激烈的碰撞并且吸收了大量的能量, S11 参数迅速减少至 -7 dB 左右. 内部的电子密度在极短时间内猛烈增长, 超过了截至电子密度 $4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, 最终达到 $9 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, 电子雪崩效应发生. 集体等离子体行为会因为碰撞的干扰导致微波不会被反射, 微波可以穿透到电子密度高于临界密度的区域, 因此在这段时间内电子密度高于临界值的区域成为微波的理想吸收体^[10]. 正如图 4 所示, 电磁波依旧可以穿过等离子体到达另一侧. 除此之外电磁波可以沿着等离子体与介质表面之间以表面波的形式传播, 表面波继续馈入等离子体内使得等离子体密度持续上升, 表面波等离子体也是利用该原理放电. 在第三阶段($10^{-4} \sim 1$ s) 由于电子密度的持续增长, 等离子体抵抗微波的能力不断增强, 吸收能量不断减少, 大概只有 0.5 dB 左右的能量被等离子体吸收, 最终会与带电粒子向壁面的扩散损失基本相等, 电子的产生与消失达到动态平衡, 电子密度稳定维持在 $2.76 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$.

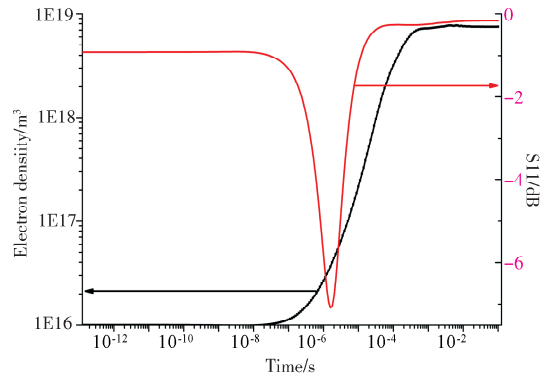


图 3 5 Torr 压力下电子密度以及 S11 变化趋势
Fig. 3 Electron densities and S11 at 5 Torr

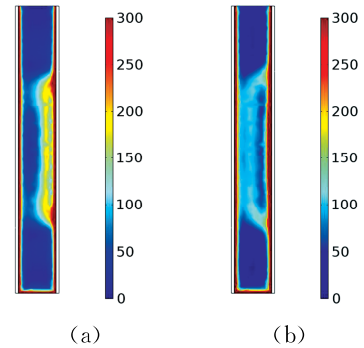


图 4 5 Torr 压力下不同时刻内等离子体柱内电场模
值(V/m): (a) 3×10^{-5} s, (b) 5×10^{-5} s

Fig. 4 Electric field modules (V/m) in the plasma torch at 5 Torr pressure: (a) 3×10^{-5} s, (b) 5×10^{-5} s

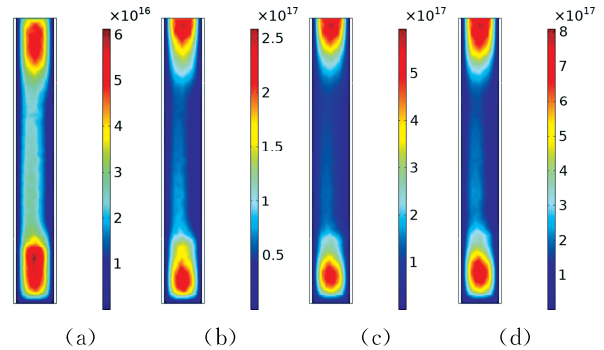


图 5 不同压力下 Ar_2^+ 数密度 1 s 时刻的空间分布: (a) 3 Torr, (b) 5 Torr, (c) 7 Torr, (d) 9 Torr

Fig. 5 Spatial distribution of electron density at 1 s under different pressures: (a) 3 Torr, (b) 5 Torr, (c) 7 Torr, (d) 9 Torr

石英管内不同压强下 Ar_2^+ 数密度的界面见图 5. 压强在 3~9 Torr 时, Ar_2^+ 的数密度分布于石英管两端, 这不同于电子密度, 其主要集中在石英管中央位置区域. 这是由于微波与等离子体剧烈的相互作用使得石英管中央区域的温度相比于两端部分的温度要高得多, 正如图 6 所示. 而从表 1 中 Ar_2^+ 的生成速率表达式以及消耗速率表达式可知, 温度升高会使得 Ar_2^+ 数密度减少. 当压强从

3 Torr 上升到 9 Torr 时,不断升高的碰撞频率使得 Ar_2^+ 数密度的最大值从 $6 \times 10^{16} m^{-3}$ 上升到 $8 \times 10^{17} m^{-3}$.

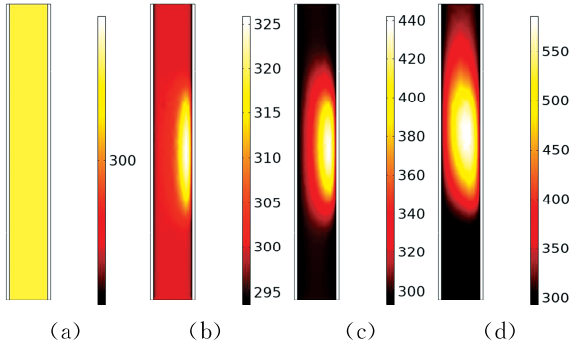


图 6 5 Torr 下不同时刻的石英管内温度分布: (a) 0 s, (b) 10^{-3} s, (c) 0.01 s, (d) 0.1 s

Fig. 6 The temperature distribution of quartz tube at different time under 5 Torr: (a) 0 s, (b) 10^{-3} s, (c) 0.01 s, (d) 0.1 s

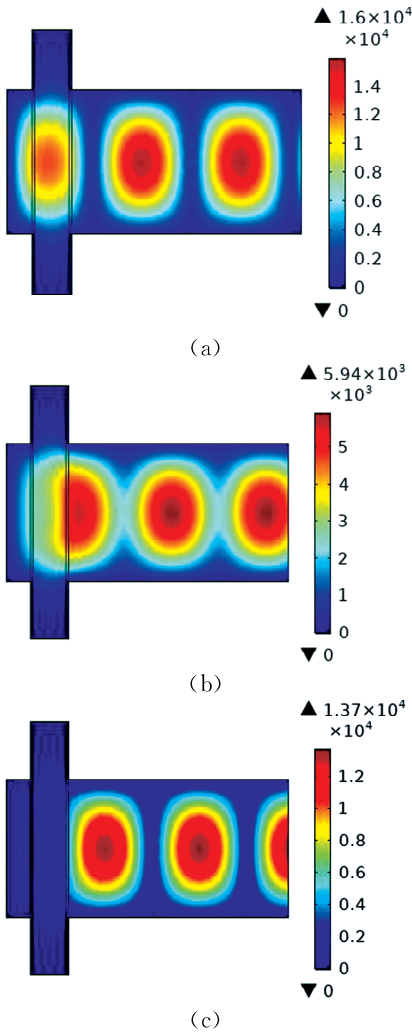


图 7 压强为 4 Torr 下的不同时刻的电场模值(V/m): (a) 0 s, (b) 2×10^{-6} s, (c) 10^{-5} s

Fig. 7 Electric field modules (V/m) at different time under the pressure of 4 Torr: (a) 0 s, (b) 2×10^{-6} s, (c) 10^{-5} s

等离子体的气体温度参数在表面处理、医疗等应用领域一直作为衡量标准之一. 图 6 展示了不同时刻下石英管内的气体温度分布. 直到 10^{-5} s 时,气体温度开始逐渐升高,并且聚集在右侧管壁. 随后高温区开始慢慢迁移至石英管中部,且最高温度维持在 550 K 左右. 常压微波等离子体炬会在管壁附近产生 2 500 K 高温区^[5],然而石英的熔点大概在 2 000 K 左右,因此常压情况下等离子体炬存在烧坏石英管的危险,相比之下中压微波等离子体有利于节约材料和保护装置,减少安全事故.

图 7 展示了激发过程中矩形波导内电场模值的变化情况. 在激发过程中由于等离子体密度不断增加,微波很难进入石英管左侧的空气区,等离子体左侧空气区的电场模值随时间增加而逐渐下降. 这一现象导致了等离子体柱的电场径向不均匀.

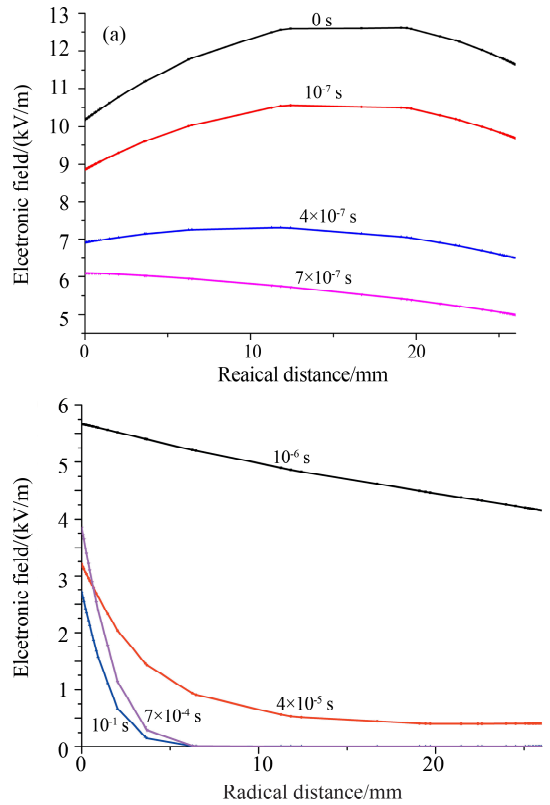


图 8 5 Torr 下不同时刻下 $y=0$ mm 时的等离子体径向波导电场模值

Fig. 8 Electric field modules distribution in radial waveguide of plasma with $y = 0$ mm at different time under 5 Torr

图 8 为 5 Torr 压力下,图 2 中径向距离 GI 的电场模值的分布. 分析 $y=0$ mm 下等离子体所在区域的波导电场可以更加直观的观察出等离子体激发过程中的电场变化情况. 0 s 时,电场模值为

极大值在中心并向两侧递减的类高斯分布. 随着等离子体不断激发, 对电场分布的影响也越来越大, 等离子体径向电场不断减小. 在 7×10^{-7} s 时, 等离子体柱电场模值的分布曲线发生了改变, 电场的最大值偏移至管壁处, 并且电场模值随着与右侧石英管壁距离的增大呈线性递减. 在 10^{-5} s 时径向向内电场模值分布开始随距离呈指数递减. 在 10^{-4} s 时, 基本没有电磁波穿透等离子体进入等离子体的左侧波导, 等离子体左侧的波导区域电场近似为 0 V/m. 由于扩散作用使得电子离开管壁附近向石英管中部扩散, 靠近石英管区域的电场开始增加. 直到 0.1 s 等离子体密度保持稳定, 电场也不再继续增加.

工程上将电磁波幅值衰减为表面值 $1/e$ 时所传播的距离表征为电磁波的趋肤深度. 通过图 9 和表 2 对比 3~7 Torr 下等离子体所在波导区域的径向电场模值可以观察到: 趋肤深度随着气压的增加而减少. 原因是由于压强的增加导致碰撞频率增加, 电子密度上升从而使入射波反射系数增加, 即对入射波的抵抗能力增强使穿透距离变短.

表 2 不同压强下的趋肤深度

Tab. 2 The skin depth at different pressures

压力/Torr	3	5	7	9
趋肤深度/mm	2.36	1.78	1.62	1.52

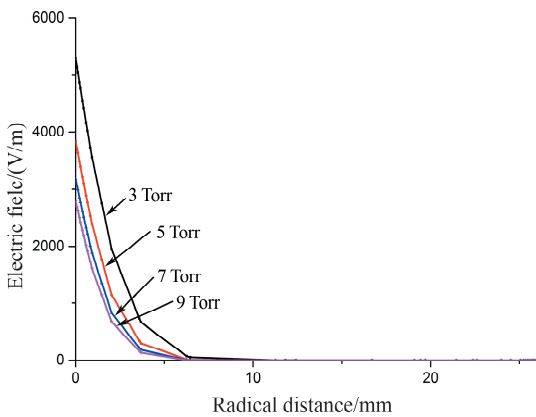


图 9 0.1 s 时不同压强下的等离子体径向波导电场模值

Fig. 9 Electric field modules of radial waveguide under different pressures at 0.1 s

在 $t=0.1$ s 时, 等离子体频率远远大于微波频率使得电磁场不能在等离子体中传播. 等离子体内部的电场会随着与表面距离的增大以指数形式衰减, 如图 9 所示. 其中在与等离子体接触的石英管表面附近有部分区域不满足电中性要求, 这种空

间电荷分布称作离子鞘. 由此形成的空间称为等离子体鞘层. 在此情况下得出鞘层厚度大约在 0.6 mm. 且随着压力增加, 鞘层厚度小幅度下降, 但差异很小, 这与文献[11]所得结论相同.

5 结 论

本文通过仿真中压情况下耦合麦克斯韦方程的自洽二维流体等离子体模型, 研究了微波诱导氩气形成等离子体的激发过程中雪崩效应的产生过程以及相应等离子体参数的变化规律. 补充了分子离子空间分布的特征, 并对其分布特性进行了研究: 由于高温会抑制分子离子的产生, 所以分子离子主要分布于温度较低的石英管的两端地区, 并且随着压强的增大, 分子离子数密度显著上升. 另外分析了激发过程中等离子体电场模值随时间的变化趋势: 在最初未产生等离子体时石英管内部的电场模值呈类高斯分布; 当等离子体激发并开始抵抗入射微波时, 石英管内部的电场模值开始减小并且变化趋势转化为与入射方向石英管的距离呈线性递减; 随着等离子体对入射微波抵抗能力的不断增强, 径向向内电场模值开始随距离呈指数递减. 计算分析同时得出压强的增大使得电子密度升高, 等离子体趋肤深度不断减小, 鞘层小幅度下降但差异不大. 中压等离子体相比于常压等离子体会产生更加均匀的等离子体和气体温度, 并且气体温度较低时对石英管的损害较小, 具有很好的应用前景.

参考文献:

- [1] 克日什托夫·J 扬科夫斯基, 爱德华·雷兹克. 微波诱导等离子体原子光谱分析[M]. 浙江大学分析仪器研究中心, 译. 杭州: 浙江大学出版社, 2015.
- [2] 吴帆. 等离子体法分解 CO_2 的反应动力学研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [3] Georgieva V, Berthelot A, Silva T, *et al.* Understanding microwave surface-wave sustained plasmas at intermediate pressure by 2D modeling and experiments [J]. *Plasma Process Polym*, 2016, 14: 1600185.
- [4] Palomares J M, Iordanova E, Veldhuizen E M V, *et al.* Thomson scattering on argon surfatron plasmas at intermediate pressures: axial profiles of the electron temperature and electron density [J]. *Spectrochim Acta B*, 2010, 65: 225.
- [5] Yang Y, Hua W, Guo S Y. Numerical study on microwave-sustained argon discharge under atmospheric pressure [J]. *Phys Plasmas*, 2014, 21: 040702.

- [6] Zhao G L, Hua W, Guo S Y, *et al.* Three-dimensional simulation of microwave-induced helium plasma under atmospheric pressure [J]. *Phys Plasmas*, 2016, 23: 073503.
- [7] 高鑫鑫, 华伟, 张弘, 等. Ar-MIP 在石英管内传热与流动特征研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 190.
- [8] 张典, 华伟, 高鑫鑫, 等. 大气压微波等离子体的数值分析[J]. *中国科技信息*, 2018, 8: 98.
- [9] 陈兆权, 张煌, 涂一焱, 等. 大气压低功率微波等离子体源的研究进展及其应用展望 [J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2018, 48: 5.
- [10] Schulz A, Büchele P, Ramisch E, *et al.* Scalable microwave plasma sources from low to atmospheric pressure [J]. *Phys Plasmas*, 2012, 52: 607.
- [11] Bouherine K, Tibouche A, Ikhlef N, *et al.* 3-D numerical characterization of a microwave argon PECVD plasma reactor at low pressure [J]. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2016, 44: 340.

引用本文格式:

中文: 申庆浩, 华伟, 常颖, 等. 中压微波等离子体炬激发过程特征分析[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2021, 58: 024003.

英文: Shen Q H, Hua W, Chang Y, *et al.* Analysis of the characteristics of the excitation process of the medium pressure microwave plasma torch [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2021, 58: 024003.