

我国低温等离子体研究进展 (I) ^{*}

江 南 [†]

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘 要 低温等离子体物理与技术的研究在国内受到了越来越多的重视. 在等离子体中发现的一些有趣的物理现象, 如磁场重联、尘埃等离子体等, 使人们对等离子体物理的研究掀起了新的热潮. 在应用方面, 几乎所有理工类实验室都有涉及低温等离子体技术的实验装置, 这使得在我国低温等离子体应用方面的研究非常普及, 包括微电子工业中的等离子体工艺, 各种坚硬、耐腐蚀、耐摩擦材料的制备, 纳米材料的制备, 聚合物以及生物材料的表面改性, 等等. 随着低温等离子体技术的发展, 低温等离子体的诊断技术也随之发展起来. 文章简要地介绍了近几年来低温等离子体研究在我国的发展, 介绍了一些有关低温等离子体的热点研究课题.

关键词 低温等离子体, 低温等离子体物理, 低温等离子体诊断, 低温等离子体应用

Low temperature plasma research in China (I)

JIANG Nan [†]

(Institute of Physics Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China)

Abstract Low temperature plasma physics and technology play an increasingly important role in scientific research in China. Recently observed new phenomena such as magnetic reconnection and dusty plasma have aroused new interest in plasma physics. In practice, almost every physics or technology laboratory has some device or instrument involved with or using low temperature plasma, which has led to widespread applied low temperature plasma research in our country, including plasma processing in the microelectronics industry, the preparation of hard or/and anti-corrosion or/and wear-resist materials, nano materials, surface modification of polymer or bio materials, and so forth. With the development of low temperature plasma technology, the relevant diagnostic techniques have also improved. The latest progress in low temperature plasma research in China and the areas of chief interest are reviewed.

Key words low temperature plasma, low temperature plasma physics, low temperature plasma diagnostics, low temperature plasma application

1 引言

等离子体是一种在宇宙中占有 99% 以上比例的物质^[1], 至少是在人类已经认识的物质中它占有如此重要的比例. 它可以受电磁场的约束, 从而在受控热核聚变上有极其重要的应用. 由于人类在未来能源方面的巨大需求, 各发达国家政府在受控热核聚变技术研究方面投入了大量的人力、物力和财力.

我国对这方面的研究也非常重视, 并积极参加热核聚变等离子体研究的国际合作计划 (ITER). 大量的投入推动了等离子体物理、等离子体发生技术以及等离子体诊断技术的飞速发展.

等离子体的英文是 plasma. 1928 年 Irving Langmuir 首先使用 plasma (等离子体) 这一名词, 用来表

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10275089) 资助项目
2005-04-11 收到初稿, 2006-06-10 修回

[†] Email: jiangnan@aphy.iphy.ac.cn

示由电子和离子群组成的近似电中性的电离气体^[2]. 在英文中称作 plasma 的东西还有一些, 如血漿, 夸克-胶子等离子体 (quark-gluon plasma), 有人将金属中自由电子与晶格离子的组合以及半导体中电子-空穴的组合也称作等离子体. 如果是这样的话, 我们应该将我们研究的对象称作气体 (或气相) 等离子体, 因为它们主要是通过各种气体放电产生的.

所谓“低温”等离子体主要是为了区别于受控热核聚变产生的“高温”等离子体^[3], 在那儿等离子体的温度要达到 10,000 eV 以上, 相当于 100,000,000°C. 这么高温度的物质, 在通常条件下无法应用. 在工业和科学研究中用的低温等离子体通常其电子温度在几至几十电子伏特之间. 根据电子与离子 (中性粒子) 的热平衡状态, 低温等离子体还可以再分为非平衡态等离子体 (也称冷等离子体, 其表观温度接近或略高于环境温度) 与平衡态等离子体 (也称热等离子体, 其表观温度通常达几千度以上). 低温等离子体为我们提供了以下一些独特的性能:

(1) 活性的气氛: 等离子体中的许多粒子处于激发状态 (包括原子、分子碎片、离子、基团、准分子等), 为化学反应提供了活化能. 在冷等离子体中, 占绝对大多数的中性粒子和离子仍处于环境温度, 占少数的高能电子提供了这部分能量, 为低温下的化学反应提供了可能性. 而在热等离子体中可以产生上万度的高温, 这也是在常规条件下不能获得的.

(2) 各向异性的能量分布: 由于等离子体是受电磁场作用的, 可以控制其能流方向. 等离子体刻蚀, 等离子体浸没离子注入等是典型的利用这一特性的例子.

(3) 大量的带电粒子和激发态粒子: 在等离子体中可以产生大量的电子、离子和激发态粒子, 通过电磁场将其分离后可以获得高密度、大流量的电子束或离子束, 激发态粒子则被用于激光的输出.

(4) 高能流密度: 本质上, 等离子体是一种高温物质, 可以通过电磁场将其约束于局部地区, 而不会对器壁产生损坏, 因此可以产生非常大的能流密度.

中国是一个发展中国家, 科学技术的基础比较薄弱. 我国等离子体技术的研究与应用主要是在向西方发达国家的学习中发展起来的. 当然, 在学习与应用的过程中, 我们的研究人员也有所创新, 形成了一些自己的特点. 1991年和1999年吴承康先生先后发表过两篇综述^[4], 分别介绍了当时我国低温等

离子体科学技术的研究进展. 本文将主要综述我国近年来在低温等离子体研究方面的一些情况与进展. 由于低温等离子体涉及的面极广, 本人的知识面有限, 因此像激光等离子体、天体等离子体等方面的研究内容虽然有些也属于低温等离子体范畴, 而且非常重要, 但是由于作者不熟悉这方面的情况, 本文将基本不涉及. 即便如此, 国内在低温等离子体方面的研究内容也超出了本人的知识范围, 有些内容作者也只是根据参考文献中的叙述加以介绍. 由于有些技术还在研究与发展过程中, 对它们的评价和发展前景可能有不同的看法, 读者应根据需要做更多的了解. 由于题目面广而作者学浅, 本文中的疏漏与错误在所难免, 敬请读者鉴谅, 并不吝指教.

2 低温等离子体物理研究的几个热点问题

有关低温等离子体物理方面的研究, 国内相对比较集中的有以下几个方面:

2.1 热等离子体物理

电弧, 特别是大功率电弧等离子体是热等离子体物理主要的研究对象. 电弧等离子体在表面涂覆、冶金、纳米粉合成等方面有着重要的应用. 近年来, 由于对石油问题的关注, 用煤粉转化成乙炔的研究又成了热门的话题, 除了科技部国家重点基础研究发展计划安排过一个重大项目予以支持外, 中国科学院等离子体研究所等单位还联合自筹资金建立了实验装置^[5]. 在煤粉-乙炔转化装置中的一个关键问题就是数兆瓦级的电弧等离子体. 因此研究电弧等离子体中的物理和化学现象成了推动这方面研究更加深入并将该技术最终推向市场的关键. 国内目前似乎更多的是工艺方面的研究, 鲍卫仁等写过一篇有关综述^[6]. 关于煤-乙炔转换的经济方面的考虑在国内还有一些争论, 这已超出本文讨论的范围.

近年来计算机的普及和性能的不断提高, 利用计算机数值模拟研究热等离子体的文章也越来越多. 计算机模拟不受实验装置的限制, 使得有可能使更多的研究者加入这方面的研究.

齐志红等对热等离子体技术的发展写过一篇综述^[7]. 国内在热等离子体物理方面进行研究的主要有:

清华大学陈熙教授等^[8-10]对热等离子体中的组分扩散、能量输运、传热等现象进行了比较系统的理论研究,并开发了相应的三维数值模拟程序.中国科学院力学研究所的潘文霞等最近开发了一种层流等离子体长射流喷枪^[11,12],徐东艳等^[13]对此以等离子体喷涂应用为背景,采用三维数值模拟研究了陶瓷颗粒在层流等离子体长射流中的运动轨迹及其加热历程.

复旦大学的郭文康教授等^[14,16]建立了电弧阴极区流体方程模型,计算了这个区域的温度、速度、电势,并与实验数据进行了比较.

大连理工大学的宫野教授等^[17,19]对轴向磁场中电弧的螺旋不稳定性进行了大量的理论模型和计算机数值模拟研究.

2.2 等离子体鞘物理

等离子体鞘是一个在等离子体与器壁或与其相邻的物体之间的介面,等离子体与其他物体之间的相互作用是通过“鞘”这一特殊介面而实现的.在各种等离子体工艺的应用中(如刻蚀、注入、沉积等),“鞘”起着非常重要的作用,对其特性的研究受到普遍的重视.由于等离子体鞘本身的特点所致,实验研究比较困难,理论和数值模拟比较多.姚鑫兹对等离子体鞘物理有非常详细的介绍^[20].马腾才,王友年等^[21]对射频等离子体鞘进行过大量的计算机模拟研究;王德真等^[22]采用蒙特卡罗方法研究了离子经等离子体鞘注入金属样品的过程;宫野等^[23]则对 ECR 等离子体鞘和离子输运进行了模拟;姚鑫兹等^[24]通过实验研究了二次电子发射对微波等离子体鞘的影响.

2.3 磁场重联

磁场重联是在对空间太阳风与地磁场相互作用研究中发现的在磁化等离子体中发生的一种重要的物理现象.刘振兴等^[25]综述了我国学者在这方面的早期研究工作.近年来我国一些学者用粒子模拟的方法研究磁场重联^[26].

2.4 电子束与等离子体相互作用

在大功率微波电子器件中,为了使电子注不发散,通常采用轴向的约束磁场.如果在电子注漂移管中注入适当的等离子体,则可以产生自聚焦作用,不仅可以去掉外加约束磁场,而且可以提高微波管的输出功率和效率.俄罗斯和美国都研制出了填充等

离子体的大功率微波器件.我国以成都电子科技大学和北京大学电子系为主的一些单位也在研究这类微波器件.龚中麟等写过一篇综述^[27].电子束与等离子体的相互作用是这类器件中涉及的关键问题之一.刘盛纲等^[28]从基本的磁流体方程出发,建立了在磁化等离子体中适用的电子束与波相互作用的基本公式系统,仔细地讨论了背景等离子体在等离子体填充电子管中的重要的物理作用,从波一束相互作用的角度指出了等离子体填充器件可能带来的一系列新的特征.

2.5 尘埃等离子体

有许多以宏观小颗粒存在的等离子体被称为尘埃等离子体.在工艺等离子体中,人们早就观察到小颗粒(其直径可能达到微米量级)的存在,它常引起器件失效,是工艺上力求避免的^[29].1973年,Sm y^[30]研究了含有粉尘的等离子体,并提出带有电荷的雾团可能是引起大型油罐突然爆炸的原因.他首次使用了 dust plasma(尘埃等离子体)这一词.真正开始引起人们注意的是用尘埃等离子体解释了宇宙观察中发现的一些“奇怪”现象.美国的宇宙飞船旅行者 1 号路经土星时发回的照片发现土星环不仅分为三个大环,而且有上百个细环以及一些辐条状结构^[31].Houpis 等人^[32]首先用尘埃等离子体解释了这些现象.由于这些带电宏观粒子之间的库仑相互作用能远大于它们的平均热动能,Ikezi^[33]从理论上推论了在气相等离子体中库仑晶体存在的条件.尘埃等离子体构成了这样的强相互作用体系,为研究这种体系构建了一个实验平台.Thomas^[34]和 Chu^[35]分别通过实验实现了这样的等离子体晶体.另外,由于这些尘埃颗粒比离子大得多,其运动速度也就慢得多,甚至可以通过普通的 CCD 摄像机来观察尘埃等离子体内发生的物理现象,使得某些“微观”现象(如晶格结构、相变、等离子体中的波等)可视化.

自从 20 世纪 80 年代中期以来,国际上有关尘埃等离子体的论文数成指数增长.我国的尘埃等离子体研究开始于 90 年代中期^[36,37],近年来有关论文数的增长非常迅速.研究涉及空间尘埃等离子体^[38,39]、尘埃等离子体与电磁波的相互作用^[40]、库仑晶体^[41-47]、尘埃等离子体中的波的传播^[48-57]、相变^[58,59]、低气压尘埃等离子体^[60],等等.中国科学院物理研究所的尘埃等离子体实验研究小组观察了大量尘埃等离子体中形成的各种形态的等离子体晶体

结构及其演化的图形,积累了大量的观察数据.他们还在实验中观察到一些目前还不能很好地用已有理论解释的有趣的现象,如三维多层空洞结构^[61],涡旋尘埃云等^[62].图 1(a)中的照片是一个例子,这是一张尘埃等离子体云的照片,看上去像是宇宙中某个星系的照片.在硅烷、Ar 与乙烯的混合气体的等离子体中,会产生碳硅化合物的成核与凝结过程,形成“云”.这些云中的微小颗粒会在等离子体中附着上电荷,从而产生相互作用.这与星系形成时天体间的相互作用是否有某种相似之处?黄峰等^[62]将旋涡星云动力学方程中的引力用电磁力取代后进行数值模拟计算,结果如图 1(b)所示.比较图 1 中的两张图,可以认为这是一种在实验室中模拟宇宙中某些星云形成的动力学过程的尝试.

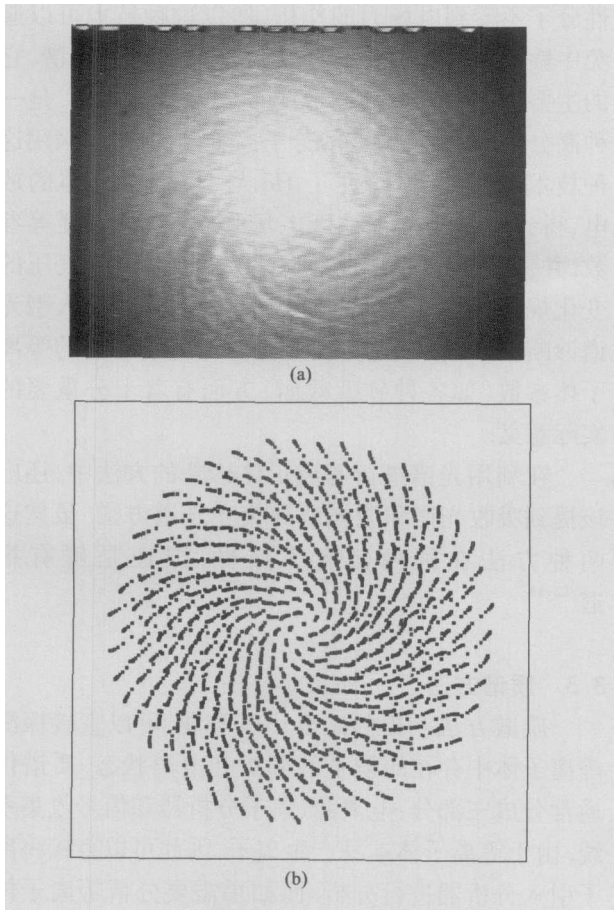


图 1 尘埃等离子体涡旋结构与数值模拟结果的比较 (a) 尘埃等离子体形成的涡旋结构照片; (b) 以经典电磁势代替引力势后,旋涡星云动力学方程的数值模拟结果

2.6 介质阻挡放电的斑图

介质阻挡放电是由许多微放电或放电细丝组成的,这些放电细丝可以在放电电极表面形成一些固

定或动态的斑图^[63, 64],这是一个非常有趣的现象.这些斑图形成的机理还不是十分清楚.根据不同的放电条件(气体种类、压强、介质材料、电源频率等),斑图可以有不同的形状和动态特征.利用一种水电极的 DBD 装置^[65],董丽芳等获得了各种放电斑图^[65-67].其中一种为稳定的正方形斑图.一般情况下,正方形斑图是不稳定的.为此他们对这种结构的形成进行了深入的研究,探讨了其形成的原因以及时空演化规律^[66].介质阻挡放电斑图的形成实际上是由于放电的局域化形成的,江南等^[68]利用这一特性研究了材料的局域化生长.在乙炔的 DBD 放电中他们发现了材料沿放电丝生长,并且发现局域化放电形成的三个阶段,即:类辉光放电、电晕放电、和斑图放电.相对于不同的放电阶段或模式,所生成材料的结构也有各自不同的特点.

3 低温等离子体诊断

等离子体诊断是一件非常重要的工作,它对优化等离子体工艺,了解各种等离子体发生机理,确定特定等离子体的参数都起着决定性作用.目前在低温等离子体研究方面经常采用的诊断手段有:探针方法、光谱方法和质谱方法.

3.1 探针方法

简单地说,在等离子体中插入一金属探针,通过在探针上加一扫描电压,测量探针的 $I-V$ 曲线,仔细分析该曲线,可以获得等离子体有关电子温度、等离子体密度、等离子体电位、电子能量分布等信息.根据不同的工作环境和目的,探针也有许多不同的种类,如单探针,双探针,发射探针,等等.探针的理论和实践已有很长的历史(最早是 Langmuir 在 1923—1935 年期间的工作,因此国际上普遍称 Langmuir 探针),也有专门的著作,如文献^[69, 70].探针诊断相对来说比较容易实施,几乎成了一种标准的和常规的诊断方法.其他诊断方法的结果,只要可能,也经常要与探针的结果进行比较.在我国研究等离子体或利用等离子体的研究者也经常采用探针来进行诊断.林揆训等^[71, 72]比较详细地研究了用探针诊断射频等离子体的方法,这时必须克服很强的射频干扰.他们采用了一种调谐探针的技术,即在探针回路中串联一可调谐其谐振频率的电抗,使得在探针与等离子体之间的鞘层上所降的射频电压远远小于直流电压,从而抑制了射频干扰.他们还采用了

加热探针的技术,克服了在薄膜沉积过程中诊断等离子体的困难.

3.2 光谱方法

在等离子体中存在着大量的激发态粒子,有些激发态粒子在退激发的过程中会发射光子.光子的能量与该粒子的种类以及所涉及的能级有关.通过探测这些光子的光谱,可以判断等离子体中存在的物质种类及其所处的状态.许多研究者利用光谱的方法研究了等离子体中的活性粒子种类及其浓度与工艺结果之间的关系.如, Cui和 Fang^[73]对热丝等离子体增强 CVD 制备金刚石薄膜工艺进行了实时光谱诊断,他们的结果表明, CH⁺离子在金刚石薄膜的低温合成中对金刚石相的生长起重要作用.朱晓东等^[74]以及赵庆勋等^[75]也获得了同样的结论.虽然这种发射光谱方法实验设备并不复杂,而且对等离子体本身没有干扰,但是由于大量干扰谱峰的存在,而且所测得的光强是某一区间的积分,因此数据的整理与识别需要特别仔细.在实践中这种方法仅用于简单分子的等离子体诊断,而且大多也仅能获得定性的结果.如果希望获得更好的结果,特别是定量的结果,则不仅需要非常精密的光谱仪,而且在实验方法、定标以及理论方面也需花大力气进行研究.

如果假定等离子体处于局域热力学平衡状态,则从同一元素的不同上能级跃迁的两条光谱线的强度之比与等离子体中的电子温度有如下的关系^[76]:

$$kT = \frac{E' - E}{\ln(I \lambda^3 g' f' / I' \lambda^3 g f)},$$

其中 I , λ , g 和 f 分别表示:对应于上能级能量为 E 的谱线的强度,谱线的波长,该谱线对应的下能级的统计权重和吸收振子强度.右上角带撇的字母代表另一谱线的对应参数.谱线强度可以通过实验获得,其他参数通常可以从文献或手册中查到.利用这一关系可以通过对某些特征谱线的测量来获得该等离子体中电子温度的数值.蒲以康等^[77, 78]以及詹如娟等^[79]用这种方法研究了通过在工作气体中掺入 Ar 或 He等惰性气体调节等离子体的电子温度.不过需要注意的是,在通过光谱测电子温度的理论中,已假设电子满足玻尔兹曼能量分布,而且等离子体处于局域热力学平衡状态.但是在许多情况下,这两个条件是不满足的,特别是在非平衡态的低温等离子体中,或者在等离子体工艺研究者非常感兴趣的等离子体鞘层中.而直接通过实验来获得各种等离子体的电子能量分布是一个非常具有挑战性的工作.

速度调制光谱技术是另外一种利用光谱研究等离子体中离子的各种参数的技术.目前国内这方面的研究还不多.华东师范大学的杨晓华等^[80, 81]可能是我国目前唯一从事这方面研究工作的.速度调制光谱 (velocity modulation spectroscopy, 简称 VMS)是 1983年 Gudeman等人^[82]发展起来的一种分子离子激光光谱技术.其基本原理如下:由一交变电源激发等离子体.将一束波长与所研究离子的吸收光谱相对应的激光束穿过等离子体区.外加交变电场的方向与激光束的传播方向一致.由于离子在交变电场中受到电场力的作用做往返加速运动而产生周期性的速度漂移,其吸收谱线通过多普勒效应产生和外加交变电场一致的频率调制,采用锁相放大器进行解调、放大,即可记录分子离子的光谱信号.由于中性分子不受到电场力的作用,所以这种技术可以避免中性分子光谱的干扰来获得单纯的离子光谱.它的主要特点是有选择性地测量分子离子光谱,是一种高分辨率、高灵敏度的分子离子光谱技术.采用这种技术,龚天林等研究了 He与 N₂混合气体的放电,得到辉光放电正柱区电场强度、电子温度等参数,并获得了 Penning电离系数随母体分子气压的变化规律.速度调制光谱技术作为一种非介入型光谱诊断技术,有可能在获得各种与离子有关的等离子体参数(如各种碰撞截面)方面有着十分重要的实际意义.

在利用光谱进行等离子体诊断的方法中,还应该提到吸收光谱和激光诱导荧光光谱方法.虽然这两种方法在国内已有人在 做,但还是鲜有报道^[83, 84].

3.3 质谱方法

质谱方法获得的结果比较直观,可以直接探测等离子体中存在的粒子的种类和电离状态.质谱仪通常分成三部分:电离源、离子分析器和信号收集系统.由于等离子体本身产生离子,因此可以直接将离子引入分析器进行分析.而如果需要分析等离子体中的中性粒子时,则须采用附加的电极将等离子体中的离子排开,采用质谱仪中的离子源将这些中性粒子电离后进行分析.离子分析器有许多类型,但是等离子体分析基本上都采用四极质谱计.四极质谱计最大的特点是体积小,使用比较方便.国内有好几个四极质谱计的生产厂家.但是国内没有一家生产专门用于等离子体分析的质谱计.

我们曾经自制了一台将离子能量分析器与四极

质谱计串接的等离子体分析器^[85, 86]。离子能量分析器采用由 5 个球形栅网组成的阻滞场带通式能量分析器, 离子的能量分辨小于 0.5 eV。该仪器原本是由于表面分析的^[87], 我们将其移植用于等离子体分析。通过分析 Ar 气的螺旋波等离子体, 我们得到一些有意义的结果: (1) 发现 Ar 的 3 种主要离子, 分别为: 一价离子 Ar^+ (36)、 Ar^+ (40), 二价离子 Ar^{++} (20) 和准分子离子 Ar_2^+ (80), 括号中为质荷比。(2) 单纯从质谱图中谱峰的高低或面积的大小不能确定等离子体中相应离子的相对含量。如果希望这样做, 必须对每个离子的能谱积分, 来确定其数量。(3) 不同的离子产生的机理和对应的放电条件是不同的。

由于对离子能量分布的探测和控制在等离子体刻蚀和沉积等工艺的优化上起着至关重要的作用, 国际上有许多这方面的研究。国内除了我们的实验研究外, 王友年等^[88]在理论和数值模拟上也做了许多很好的工作。

杨学锋研究小组利用他们进口的分子束质谱仪做了许多出色的工作, 如他们通过实验观察到在氢气的介质阻挡放电中存在稳定的 H_3^- 离子^[89], 它被确定是由于三体碰撞过程产生的。而此前, 是否存在稳定的 H_3^- 离子一直是化学界存在争论的问题之一。他们还利用该质谱仪研究了高压条件下等离子体辅助材料生长工艺中存在的各种离子^[90, 91]。

4 低温等离子体装置

为了基础研究或应用的目的, 各种不同类型的低温等离子体装置被发明了出来。到目前为止, 使用最为广泛, 特别是在微电子工业上大量使用的还是采用射频放电原理的平板电容耦合型等离子体装置。这种装置的原型是在 20 世纪 70 年代被开发出来的^[92], 它最大的优点就是大面积均匀性。它的缺点是等离子体密度与离子能量不能独立地控制。因此为了使得轰击基片的离子能量不致过高, 射频电源的功率必须受到限制。等离子体密度通常取 10^9 cm^{-3} 。近些年来, 有人提出了在两个平板电极上采用不同频率的射频电源, 以达到分别控制等离子体的密度和基板偏压的目的^[93, 94]。20 世纪 80 年代, 许多高密度等离子体的装置被开发了出来^[95], 其中典型的有采用微波电源的 ECR (电子回旋共振)、DECR (分布式电子回旋共振)、和表面波等离子体源以及采用射频电源的 ICP/TCP (电感耦合等离子体) 以及螺旋波等离子体源。这些等离子体源的等

离子体密度都可以达到和超过 10^{11} cm^{-3} , 离子能量可以用另外的加在基板上的偏压电源 (通常采用射频电源) 加以独立地控制。遗憾的是这么多年过去了, 虽然它们都在一定的程度和范围获得了推广, 但是没有一种高密度等离子体源能取代平板电容型等离子体源的地位, 因为这些高密度源都不能有一个简单的办法达到令人满意的大面积均匀性的要求。

上面提到的各种等离子体源在我国都有应用, 它们或是进口的或是仿造的。虽然我们还没有一个获得世界广泛认可的等离子体源的发明, 但是我国科技工作者在过去的工作中也根据各自的需求开发了一些等离子体实验装置, 这些装置大多是以应用为背景, 有自己的特色。下面是其中的几个例子。

4.1 等离子体浸没离子注入

传统的离子注入是将离子源产生的离子束加速后注入样品表面。通过控制离子束的能量控制离子注入深度, 通过控制束流和注入时间控制注入剂量。实验证明, 离子注入可以明显地改进材料表面的硬度、耐磨损与耐腐蚀等性能。但是传统的离子注入方法, 通常束斑较小, 并具有“视线限制”, 对于面积较大的或形状复杂的零件, 必须通过扫描离子束或特别设计的转动—平动样品台, 以保证离子束能到达工件的各处表面。这使得传统的离子注入成本高, 其工业应用受到限制。美国威斯康辛大学的 Conrad J 教授^[96]在 1987 年提出“等离子源离子注入”概念, 其基本思想是: 首先将被处理工件置于等离子体的包围之中。在工件上加负高压, 自然形成等离子体鞘层。该鞘层沿工件表面均匀分布, 其中的电场处处垂直于工件的表面, 等离子体中的正离子通过鞘层电场加速垂直地注入工件表面。由于等离子体浸没离子注入消除了“视线限制”, 使注入装置变得简单和价廉, 其应用获得迅速发展。

等离子体浸没离子注入方法被广泛地应用于各种材料的表面改性。国内这方面的研究也发展得非常迅速, 各种等离子体浸没离子注入装置也建立了起来, 如哈尔滨工业大学与香港城市大学物理材料系合作建造了多功能等离子体浸没离子注入装置^[97], 其后他们在这方面的研究非常活跃。

值得一提的是中国科学院物理研究所杨思泽等^[98]提出的并进行了大量研究的管状材料内表面等离子体浸没离子注入装置 (称为栅极增强等离子体源离子注入 GEPSII), 他们声称在国际上首次真正实现管件内壁均匀离子注入, 并申请 4 项专

利^[99].他们在原来中心电极的外面再加一栅网电极,在这两电极之间加射频功率,使产生等离子体.等离子体会扩散到栅网与样品管状材料内壁之间.在管子上加脉冲负高压,使扩散区离子注入管内壁.他们利用 GEPSII方法在 45#钢及单晶 Si表面生成 TN薄膜,耐腐蚀性能提高几十到几百倍,硬度提高 2倍以上^[100].

4.2 等离子体辅助化学气相沉积

等离子体辅助化学气相沉积 (PECVD)是在低气压化学气相沉积的基础上加等离子体源,使得工作气体可以在较低的温度下分解,生成质量更好的薄膜材料^[101].在微电子工业上,PECVD常用于 SiO₂和 Si₃N₄等绝缘体材料的制备.20世纪 70年代以来,工业上的 PECVD装置通常采用射频电容耦合等离子体源.虽然人们一直希望用高密度等离子体取而代之,但直到目前为止在商业化上成效并不大.

大连理工大学的徐茵等在 2001年为他们的 PECVD装置申请了专利^[102].除了采用 ECR等离子体源外,他们还在系统上配置了有带差分抽气结构的 RHEED(反射高能电子衍射仪,可以实时观察表面原子结构)作为原位实时监测,可实现原子尺度控制生长.这实际上是一种精密的低温外延系统.在该系统上他们研究了 AlN, GaN等材料在蓝宝石基片上的外延生长^[103].

4.3 双辉光放电等离子体渗金属

双层辉光放电等离子体渗金属技术是由太原理工大学的徐重等^[104]开发的一种表面冶金技术.其基本原理是结合了等离子体渗氮与物理气相沉积技术,使得一些可以使表面改性的金属元素(如 W, Mo, Ti等)在表面沉积的同时与样品表面的金属合金化和氮化、炭化.他们这个技术具有中国特色,申请了几十项国内专利^[105]和几项国际专利^[106].所谓双层辉光放电等离子体渗金属是由两组互相独立的辉光放电等离子体源组成.其中一组等离子体源主要用于提供渗镀金属元素,另一组等离子体源主要用于对工件的辐照以维持工件表面的温度和对沉积到表面的金属元素的混合、氮化.徐重等利用这样的装置以及各种改进型进行了大量的研究,并推进其产业化.有兴趣的读者可以进一步参阅文献^[107].

4.4 大气压等离子体

通常的等离子体工艺装置都要求有昂贵的真空

系统.如果能在大气压下产生均匀的放电,取代已在过去几十年中获得巨大成功的低气压等离子体工艺,则可以减少工业界在真空设备上的巨额投资.介质阻挡放电 (DBD)是一种可能的选择.DBD的研究历史已经非常悠久(超过百年),并且在水处理和聚合物表面处理等方面获得广泛的工业应用.然而在通常情况下,一个大气压下的 DBD放电呈丝状流光,由许多微放电细丝组成;即,在空间和电极表面,放电都是不均匀的,有局域性.这种状态对大多数表面处理工艺是不能接受的.因此,许多研究人员作出很大的努力改造传统的 DBD装置,以便获得一个大气压下的辉光放电,以期获得均匀的表面处理能力.这种努力包括采用特殊的电极形式(如针阵列电极),或在工作气体中加入一些能引起辉光放电的气体(如氦气或酒精蒸气)^[108].Roth^[109]等则提出与电极表面介质材料、电极间距、气体种类及气流等匹配的电源频率是在大气压下产生辉光放电的关键,在这样的条件下,会使得部分离子被约束于放电空间,从而降低击穿电压,有利于辉光的形成.然而我们也可以从另外一个角度改造传统的 DBD装置.首先是由葛袁静等^[110]在印刷碳粉处理上采用了网状电极,并将被处理材料置于放电区之外.我们进一步发展了这一概念,让在 DBD放电区产生的活性粒子随气流流向样品表面^[111].放电在附有绝缘介质的上电极和网状电极之间发生,因此是一种改进型的介质阻挡放电.工作气流通过两电极间四周的狭缝中流出,再通过放电区形成喷淋状.由于样品处于放电区之外,DBD放电产生的活性粒子的不均匀性在随气流流动扩散的过程中均匀化,处于下游区的样品表面感受到的是均匀化的活性粒子流.我们称这一方法为“下游式 DBD放电”.采用这一方法,我们成功地制备了碳纳米管薄膜^[112].

参 考 文 献

[1] Chen F F著,林光海译.等离子体物理导论.北京:人民教育出版社,1980 [Chen F F, Lin G H trans Introduction to plasma physics Beijing: People's Education Press 1980 (in Chinese)]
[2] J R. 罗思著,吴坚等译.工业等离子体工程(第一卷:基本原理).北京:科学出版社,1998 [Roth J R, Wu J Q et al trans Industrial plasma engineering Vol 1: Principles Beijing: Science Press 1998 (in Chinese)]
[3] 国家自然科学基金委员会.等离子体物理学.北京:科学出版社,1994. [National Natural Science Foundation of China Plasma Physics Beijing: Science Press 1994 (in Chinese)]

- [4] 吴承康. 物理, 1999, 28(7): 388 [Wu C K. Wuli (Physics), 1999, 28(7): 388 (in Chinese)]; 吴承康. 物理, 1991, 20(2): 80 [Wu C K. Wuli (Physics), 1991, 20(2): 80 (in Chinese)]
- [5] 科技日报 (2005. 01. 07): <http://news.xinhuanet.com/st/2005-01/06/content2423024.htm>
- [6] 鲍卫仁, 关有俊, 吕永康等. 现代化工, 2003, 23(12): 10 [Bao W R, Guan Y J, Lü Y K et al. Modern Chemical Industry, 2003, 23(12): 10 (in Chinese)]
- [7] 齐志红, 陈允明, 吴承康等. 力学进展, 1999, 29(2): 251 [Qi Z H, Chen Y M, Wu C K et al. Advances in Mechanics, 1999, 29(2): 251 (in Chinese)]
- [8] Han P, Chen X. Plasma Chem and Plasma Process, 2001, 21(2): 249
- [9] Chen X. J. of Phys. D: Appl Phys, 2000, 33(7): 803
- [10] 李和平, 陈熙. 工程热物理学报, 2001, 29(3): 324 [Li H P, Chen X. Journal of Engineering Thermophysics, 2001, 29(3): 324 (in Chinese)]
- [11] Pan W X, Zhang W H, Zhang W H et al. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2001, 21(1): 23
- [12] 潘文霞, 张文宏, 张文华等. 金属热处理, 2000(11): 38 [Pan W X, Zhang W H, Zhang W H et al. Heat Treatment of Metals, 2000(11): 38 (in Chinese)]
- [13] 徐东艳, 陈熙. 工程热物理学报, 2004, 25(4): 676 [Xu D Y, Chen X. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(4): 676 (in Chinese)]
- [14] Yuan X Q, Li H, Zhao T Z et al. Plasma Chem. Plasma Process, 2004, 24(4): 585
- [15] Yuan X Q, Li H, Zhao T Z et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2004, 43(10): 7249
- [16] 李辉, 郭文康. 中国科学技术大学学报, 2000, 30(1): 30 [Li H, Guo W K. USTC Journal, 2000, 30(1): 30 (in Chinese)]
- [17] Gong Y, Gong J Q, Liu J Y et al. Physics of Plasmas, 2002, 9(12): 5111
- [18] Wang X G, Liu J Y, Gong Y et al. Physics of Plasmas, 1997, 4(8): 2791
- [19] Zheng S, Liu Y, Liu J Y et al. Vacuum, 2004, 73: 373
- [20] 姚鑫兹. 物理学进展, 1995, 15(2): 148 [Yao X Z. Progress in Physics, 1995, 15(2): 148 (in Chinese)]
- [21] Qiu H T, Wang Y N, Ma T C. J. Appl. Phys., 2001, 90(12): 5884
- [22] Wang D Z, Ma T C, Gong Y. J. Appl. Phys., 1993, 73(9): 4171
- [23] 宫野, 宋远红, 温晓军等. 计算物理, 2001, 18(2): 152 [Gong Y, Song Y H, Wen X J et al. Chinese Journal of Computational Physics, 2001, 18(2): 152 (in Chinese)]
- [24] Yao X Z, Jiang D Y. J. Appl. Phys., 1997, 81: 2119
- [25] 刘振兴, 濮祖荫. 地球物理学报, 1994, 37(增刊): 35 [Liu X Z, Pu Z Y. Chinese Journal of Geophysics, 1994, 37(supplement): 35 (in Chinese)]
- [26] 濮祖荫, 史全岐, 肖池阶等. 中国科学: E辑, 2004, 34(7), 804 [Pu Z Y, Shi Q Q, Xiao C J et al. Science in China E, 2004, 34(7): 804 (in Chinese)]
- [27] 龚中麟, 张晋林. 真空电子技术, 2002(1): 32 [Gong Z L, Zhang J L. Vacuum Electronics, 2002(1): 32 (in Chinese)]
- [28] Liu S G, Barker R J, Yan Y et al. IEEE Trans. Plasma Sci., 2000, 28(6): 2152
- [29] Roth R M, Spears K G, Steinand G D et al. Appl. Phys. Lett., 1985, 46: 253
- [30] Smy P R. Proc. Inst. Electr. Eng. (UK), 1973, 120(4): 523
- [31] Smith B A, Soderblom L, Beebe R et al. Science, 1981, 212(4491): 163
- [32] Houppis H L F, Mendis D A. The Moon and the Planets, 1983, 29(1): 39
- [33] Ikezi H. Physics of Fluids, 1986, 29(6): 1764
- [34] Thomas H, Morfill G E, Demmel V et al. Phys. Rev. Lett., 1994, 73(5): 652
- [35] Chu J h, Lin I. Phys. Rev. Lett., 1994, 72(25): 4009
- [36] Yu M Y, Luo H. Physics Letters A, 1992, 161(6): 506
- [37] Chen Y H, Yu M Y. Physics of Plasmas, 1994, 1(6): 1868
- [38] 陈耀, 李中元, 李嘉巍等. 空间科学学报, 2003, 23(5): 329 [Chen Y, Li Z Y, Li J W et al. Chinese Journal of Space Science, 2003, 23(5): 329 (in Chinese)]
- [39] 李中元, 汤德双. 天体物理学报, 1998, 18(4): 441 [Li Z Y, Tang D S. Acta Astrophysica Sinica, 1998, 18(4): 441 (in Chinese)]
- [40] Liang X P, Zheng J, Ma J X et al. Physics of Plasmas, 2001, 8(5): 1459
- [41] Wang X G, Bhattacharjee A, Hu S. Phys. Rev. Lett., 2001, 86(12): 2569
- [42] Chen X P. IEEE Trans. on Plasma Science, 1997, 25(5): 1117
- [43] Wang Y N, Hou L J, Wang X G. Phys. Rev. Lett., 2002, 89(15): 155001
- [44] Sun A P, Geng M, Qiu X M. Journal of Plasma Physics, 2000, 64(Part 3): 263
- [45] Xie B S, Yang Z A. Physics of Plasmas, 2002, 9(12): 4851
- [46] Liu Y H, Liu B, Yang S Z et al. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2002, 35: 9535
- [47] Wang L. Comments on Modern Physics, 2001, 1(part c): 117
- [48] Ma J X, Yu M Y. Phys. Rev. E, 1994, 50(4): R2431
- [49] Xie B S, He K F, Huang Z Q. Physics of Plasmas, 1999, 6(10): 3808
- [50] Wang X G, Bhattacharjee A, Gou S K et al. Physics of Plasmas, 2001, 8(11): 5018
- [51] Duan W S. Chaos Solitons & Fractals, 2002, 14(3): 503
- [52] Xue J K, Lang H. Physics of Plasmas, 2003, 10(2): 339
- [53] Wang X G, Wang Z X, Wang C H et al. Physics of Plasmas, 2002, 9(10): 4396
- [54] Liu Y H, Liu B, Chen Y P et al. Phys. Rev. E, 2003, 67(6) Part 2: 66408

[55] Li F, Havnes O, Melandso F. Planetary and Space Science 1994, 42(5): 401

[56] Gao Y T, Tian B. International Journal of Modern Physics C. 2001, 12(10): 1431

[57] Chen Y H, Lu W, Wang G. Chin. Phys. Lett., 2001, 18(7): 933

[58] Liu Y H, Liu B, Yang S Z et al. Journal of Physics A: Mathematical and General. 2002, 35(45): 9535

[59] Hua J J, Liu Y H, Ye M F et al. Chin. Phys. Lett., 2003, 20(1): 155

[60] Wang D Z, Dong J Q. Journal of Applied Physics. 1997, 81(1): 38

[61] Huang F, Ye M F, Wang L et al. Chin. Phys. Lett., 2004, 21(1): 121

[62] 黄峰. 尘埃等离子体斑图的实验及数值模拟研究. 博士学位论文. 中国科学院物理研究所, 2005 [Huang F. Experimental and digital simulation investigation on dusty plasma pattern. PhD Thesis. Institute of Physics. Chinese Academy of Sciences. 2005]

[63] Boyers D G, Tiller W A. Appl. Phys. Lett., 1982, 41(1): 28

[64] Muller I, Punset C, Ammelt E et al. IEEE Transactions on Plasma Science. 1999, 27(1): 20

[65] Dong L F, Li X C, Yin Z Q et al. Chin. Phys. Lett., 2001, 18(10): 1380

[66] Dong L F, Yin Z Q, Wang L et al. Thin Solid Films. 2003, 435(1-2): 120

[67] Dong L F, He Y F, Yin Z Q et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2004, 13(1): 164

[68] Jiang N, Qian S F, Wang L et al. Thin Solid Films. 2001, 390(1-2): 119

[69] Swift J D, Schwarz M J R. Electrical probes for plasma diagnostics. London: Iliffe Book Ltd. 1970

[70] Chung P M. Electric probes in stationary and flowing plasmas: theory and application. pringer-Verlag. 1975

[71] 林揆训, 余云鹏, 林璇英等. 核聚变与等离子体物理, 1994, 14(1): 56 [Lin K X, Yu Y P, Lin X Y et al. Nuclear fusion and plasma physics. 1994, 14(1): 56 (in Chinese)]

[72] 池凌飞, 林揆训, 姚若河等. 物理学报, 2001, 50(7): 1313 [Chi L F, Lin K X, Yao R H et al. Acta Physica Sinica. 2001, 50(7): 1313 (in Chinese)]

[73] Cui J B, Fang R C. J. Appl. Phys., 1997, 81(6): 2856

[74] 朱晓东, 温晓辉, 詹如娟等. 核技术, 2000, 23(9): 621 [Zhu X D, Wen X J, Zhan R J et al. Nuclear Techniques. 2000, 23(9): 621 (in Chinese)]

[75] 赵庆勋, 董丽芳, 傅广生等. 光学学报, 2002, 22(7): 798 [Zhao Q X, Dong L F, Fu G S et al. Acta Optica Sinica. 2002, 22(7): 798 (in Chinese)]

[76] Griem H R. Plasma Spectroscopy. McGraw-Hill Inc. 1964, Chap. 13, p. 267

[77] Ma J, Pu Y K. Physics of Plasmas. 2003, 10(10): 4118

[78] Ma J, Pu Y K. Chin. Phys. Lett., 2003, 20(9): 1527

[79] Zhan R J, Wen X H, Zhu X D et al. Vacuum, 2003, 70: 499

[80] 杨晓华, 陈扬毅, 蔡佩佩等. 物理学报, 1999, 48(5): 834 [Yang X H, Chen Y Q, Cai P P et al. Acta Physica Sinica. 1999, 48(5): 834 (in Chinese)]

[81] 龚天林, 杨晓华, 李红兵. 物理学报, 2004, 53(2): 418 [Gong T L, Yang X H, Li H B. Acta Physica Sinica. 2004, 53(2): 418 (in Chinese)]

[82] Gudeman C S, Begemann M H, Pfaff J et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50(10): 727

[83] Zhou Y, Whang K W, Yang J H et al. Chinese Physics. 2004, 13(6): 789

[84] 吴嘉达, 伍长征. 光学学报, 1990, 10(4): 317 [Wu J D, Wu C Z. Acta Optica Sinica. 1990, 10(4): 317 (in Chinese)]

[85] Jiang N, Zhao N, Liu H F et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005, 229(3-4): 508

[86] 江南, 王志强, 赵宁等. 真空科学与技术学报, 2002, 22(2): 112 [Jiang N, Wang Z Q, Zhao N et al. Vacuum Science and Technology (China), 2002, 22(2): 112 (in Chinese)]

[87] 何炜, 江南, 王秦等. 中国真空学会第二届年会论文集, 1983, 1: 17 [He W, Jiang N, Wang Q et al. Proceedings of the 2nd congress of the Chinese Vacuum Society. 1983, 1: 17 (in Chinese)]

[88] Dai Z L, Wang Y N. Phys. Rev. E. 2004, 69(3): 36403

[89] Wang W C, Belyaev A K, Xu Y et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 377: 512

[90] Lu D P, Xu Y, Yang X F et al. Diam. Relat. Mat., 2002, 11(8): 1491

[91] Tang S K, Wang W C, Liu J H et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 2000, 18(5): 2213

[92] Reinberg A R. US Patent. 3,757,733. 1973

[93] Myers F R, Cale T S. Journal of the Electrochemical Society. 1992, 139(12): 3587

[94] Boyle P C, Ellingboe A R, Tumer M M. Plasma Sources Science & Technology. 2004, 13(3): 493

[95] Ed. Popov O A. High density plasma sources: design, physics and performance. Park Ridge, N. J.: Noyes Publications. 1995

[96] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A et al. J. Appl. Phys. 1987, 62(11): 4591

[97] 王松雁, 汤宝寅, 孙剑飞等. 物理, 1997, 26(6): 362 [Wang S Y, Tang B Y, Sun J F et al. Wuli (Physics), 1997, 26(6): 362 (in Chinese)]

[98] Sun M, Yang S Z, Li B. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, 14(2): 367

[99] 杨思泽等. 中国专利 (申请号: 01115523X, 03105058.1, 200310113092.6, 200320130380.8) [Yang S Z et al. China Patent. Priority Application Information: 01115523X, 03105058.1, 200310113092.6, 200320130380.8]

[100] Zhang G L, Wang J L, Liu Y F et al. Chin. Phys., 2004, 13(8): 1309

[101] Vossen J L, Kem W. Thin Film Processes Academic Press 1978

[102] 徐茵, 顾彪, 秦福文. 中国专利 (申请号: 01101424. 5) [Xu Y, Gu B, Qin F W. China Patent Priority Application Information: 01101424. 5]

[103] Xu Y, Gu B, Qin F W. J Vac Sci Technol A. 2004, 22 (2): 302

[104] 徐重, 王振民, 古风英 等. 金属热处理学报, 1982(1): 71 [Xu Z, Wang Z M, Gu F Y et al Transactions of Metal Heat Treatment 1982(1): 71 (In Chinese)]

[105] 徐重 等. 中国专利 (申请号: 85102057, 87104626. 1, 87104358. 0, 89104015. 3, 89103743. 8, 90103841. 5, 91102088. 8, 94117356. 9, 99101671. 8, 98119062. 6, 98119059. 6, 00130759. 2, 01108400. 6, 01141329. 8, 02110184. 1, 02110182. 5, 02110189. 2, 02110190. 6, 02110191. 4, 02110301. 1, 02110183. 3, 03119527. X) [Xu Z et al China Patent Priority Application Information: 85102057, 87104626. 1, 87104358. 0, 89104015. 3, 89103743. 8, 90103841. 5, 91102088. 8, 94117356. 9, 99101671. 8, 98119062. 6, 98119059. 6, 00130759. 2, 01108400. 6, 01141329. 8, 02110184. 1, 02110182. 5, 02110189. 2, 02110190. 6, 02110191. 4, 02110301. 1, 02110183. 3, 03119527. X]

[106] Xu Z. US Patent 4, 731, 539

[107] 徐重. 表面技术, 1997, 26(3): 1 [Xu Z. Surface Technology, 1997, 26(3): 1 (in Chinese)]

[108] Massines F, Rabehi A, Decamps P et al J Appl Phys, 1998, 83: 2950

[109] Roth J R, Rahel J, Dai X et al J Phys D: Appl Phys, 2005, 38 (4): 555

[110] 葛袁静, 张广秋, 赵志发. 中国专利 (申请号 01109211. 4) [Ge Y J, Zhang G Q, Zhao Z F. China Patent Priority Application Information: 01109211. 4]

[111] 江南, 钱生法. 中国专利 (申请号 03102115. 8) [Jiang N, Qian S F. China Patent Priority Application Information: 03102115. 8]

[112] Jiang N, Chen H Y, Qian S F. Chin Phys Lett, 2005, 22 (1): 161

(未完待续)

• 书评和书讯 •

科学出版社物理类新书推荐

书 名	作 (译) 者	定价	出版日期	发行号
微分几何入门与广义相对论 (上, 第二版)	梁灿彬, 周彬	¥59. 00	2005年 12月	O-2363
液晶物理与液晶显示	王新久	¥68. 00	2005年 12月	
量子信息物理原理	张永德	¥59. 00	2005年 12月	O-2347
相互作用的规范理论	戴元本	¥68. 00	2005年 6月	O-2148
计算物理学	马文淦	¥37. 00	2005年 5月	O-2147
计算电磁学要论	盛新庆	¥32. 00	2005年 3月	O-1900
窄禁带半导体物理学	褚君浩	¥120. 00	2005年 5月	O-2093
计算声学——声场的方程和波	李太宝	¥38. 00	2005年 1月	O-2016
半导体量子器件物理	傅英, 陆卫	¥50. 00	2005年 1月	O-2004
现代声学理论基础	马大猷	¥48. 00	2005年 1月	O-1830
物理学家用微分几何 (第二版)	侯伯元, 侯伯宇	¥98. 00	2005年 3月	O-1976
数学物理方程及其近似方法	程建春	¥58. 00	2005年 2月	O-1952
准晶物理学	王仁卉	¥45. 00	2004年 8月	O-1802
非平衡凝固新型金属材料	陈光, 傅恒志	¥42. 00	2004年 8月	O-2027
金属陶瓷薄膜及其在光电子技术中的应用	孙大明, 孙兆奇	¥56. 00	2004年 7月	O-1942
软 X射线射线与极紫外辐射的原理和应用	张杰	¥59. 00	2003年 9月	O-1682
现代压电学 (上中下)	张福学	¥99. 00	2003年 5月	
拉曼布里渊散射——原理及应用	程光煦	¥48. 00	2003年 5月	O-1301
应用力学对偶体系	钟万镒	¥42. 00	2003年 3月	O-1542
广义相对论和引力场理论	胡宁	¥15. 00	2003年 3月	O-1157

欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书·如果您有出版意向, 请和我们联系·凡购书者均免邮费, 请按以下方式和我们联系:

电 话: 010-64017957 64033515 电子邮件: m lhuka@ yahoo. com. cn或 dpyan@ espg. net

通讯地址: 北京东黄城根北街 16号 科学出版社 邮政编码: 100717 联系人: 胡凯 鄢德平

欢迎访问科学出版社网址: <http://www. sciencep. com>