

文章编号: 1007-4627(2016)01-0082-06

时间分辨原子发射光谱诊断脉冲放电气体束等离子体

程晓伟^{1,2}, 李煜璠^{1,2}, 赵冬梅¹, 马新文¹, 杨杰¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 建成了一套脉冲放电气体束和原子发射光谱等离子体诊断实验装置, 利用这套装置测量了不同放电条件下等离子体的时间分辨发射光谱, 并采用玻尔兹曼作图法和 H_{α} 谱线斯塔克展宽法研究了等离子体的原子温度、离子温度和自由电子密度等参数的演化。实验结果表明, 脉冲放电的总电量对等离子体参数的演化有较大影响; 脉冲放电气体束等离子体中的离子温度远高于原子温度, 自由电子密度相对较低, 等离子体处于非局域热平衡状态。

关键词: 脉冲放电气体束; 原子发射光谱; 等离子体诊断; 非局域热平衡

中图分类号: O461.2⁺14 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.33.01.082

1 引言

脉冲放电气体束 (Pulsed Discharge Nozzle, PDN) 装置是一种控制简单、运行可靠的分子源和离子源, 可以产生种类丰富的自由基分子和单电荷态离子, 这些粒子具有平动和转动冷却的特性, 因此 PDN 在物理化学、生物化学、天文学和材料科学等领域有着广泛的应用^[1]。在过去的四十年里, PDN 技术不断得到改进和发展, 例如: 使用长缝隙替代圆孔的超声射流气体束可以极大地增加自由基分子和离子的产额, 或者结合激光溅射可以产生金属化合物分子和离子等等^[2-6]。利用 PDN 技术, 包括激光诱导荧光光谱 (LIF)、多光子共振电离质谱 (REMPI)、衰荡光谱 (CRDS)、腔内吸收光谱 (ICLAS) 和微波谱 (MW) 等在内的激光光谱学研究了大量的自由基分子和离子的电子态结构。工业生产上则广泛利用 PDN 技术产生可控等离子体进行机械制造和表面处理。PDN 产生自由基分子和离子的原理是脉冲超声射流气体束发生辉光放电, 低温高密的气体束被电离成为温度范围很宽的等离子体, 随着放电过程结束, 等离子体继续超声膨胀, 快速冷却并生成自由基分子和离子。由此可见, 等离子体的状态和演化过程决定了之后放电产物的种类和数量, 然而目前对 PDN 等离子体的性质参数和演化过程的实验研究却非常少。对此, 我们新近建成了一套 PDN 和原子发射光谱等离子体诊断

装置, 并利用这套装置测量不同放电条件下 PDN 等离子体中氩原子和离子的时间分辨发射光谱, 研究 PDN 等离子体的原子温度、离子温度和自由电子密度等性质参数及其演化。

2 实验装置

PDN 实验装置结构如图 1(a) 所示, 气体通过直径 0.5 mm 的脉冲阀 (General Valve Series 9) 进入真空腔室, 真空腔室静态真空度 1×10^{-5} Pa, 工作时动态气压 7×10^{-3} Pa。在真空腔室内, 于脉冲阀后面 2 cm 处

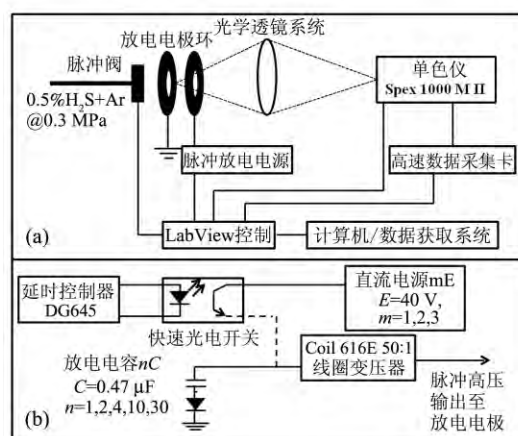


图 1 实验装置示意图(a)及放电电源工作原理示意图(b)

收稿日期: 2015-04-10; 修改日期: 2015-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11274316, 21203216, 11404346); 中国科学院百人计划资助项目(Y002080BR0)

作者简介: 程晓伟(1987-), 男, 湖北红安人, 硕士研究生, 从事原子与分子物理学研究; E-mail: cheng.xiaowei@impcas.ac.cn

通信作者: 杨杰, E-mail: jie.yang@impcas.ac.cn.

放置一对互相平行的电极环构成空心阴极放电结构, 电极环内径和间距均为 3 mm。工作时, 设置脉冲阀开关频率为 10 Hz, 打开时间为 200 μs , 静态气压为 0.3 MPa 的预备气体 (0.5% H_2S +99.5% Ar) 通过脉冲阀进入腔室并做绝热等熵膨胀达到超声射流条件, 当超声射流气体经过电极环的时候, 电极上加载一个瞬间的高压, 气体被电离形成等离子体。随后放电结束, 等离子体与后到的超声射流气体束发生强烈碰撞, 被快速冷却并发生扩散。

放电电源设计如图 1(b) 所示。脉冲延时发生器 (DG645) 产生时序 TTL 信号控制晶体管 (S6020) 开关, 晶体管打开时, 直流稳压器 (电压 0~60 V 可控) 为电容充电, 晶体管关闭时, 电容储存的能量通过 1:50 的变压器 (Hammand 616E) 加载到放电电极上, 气体束通过电极时会发生辉光放电。通过调节直流电源电压以及电容容量, 我们可以控制放电电压和放电注入脉冲气体束的总能量。此外, 为了确认放电电流的变化趋势, 我们还采用一个标准的罗德夫斯基线圈对放电进行同步监测。如图 2 所示, 当电容分别为 1, 2, 4, 10 C ($C = 0.47 \mu\text{F}$) 时, 放电电流曲线比较相似, 并且峰值电流都出现在放电开始后 1.3 μs 的位置; 而当电容为 30 C 的时, 放电电流下降明显, 峰值出现的时间也延迟至 1.5 μs ; 所有电容都在 4 μs 内完成全部放电。

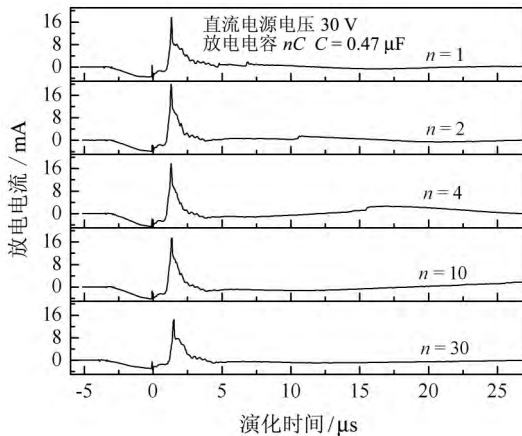


图 2 直流电源电压 30 V 的情况下, 不同放电电容量对放电电流演化的影响

等离子体自发辐射产生的荧光通过透镜系统耦合进入焦距为 1 m 的光栅单色仪 (HORIBA Spex1000MII), 波长分辨后的荧光信号由半导体制冷的光电倍增管 (Hamamatsu PMT R928) 探测, 并通过数据采集卡 (Pico 5444B) 转换为数字信号存储在计算机中。单色仪采用 1800 g/mm 光栅, 精度 0.2 cm^{-1} , 分辨率 1 cm^{-1} , 数据采集卡最高采样率 500 MHz, 带宽 200

MHz, 动态响应 14 bits, 可以对 40 μs 的连续信号进行细致精确的采样和记录。

3 实验结果与讨论

如图 3 所示, PDN 实验装置是一个特殊的辉光放电装置^[7], 在放电过程中起主要作用的是两个物理区域: 阴极暗区 (又称 Crooks 暗区) 和负辉区。阴极暗区是电极片间电场强度最强的区域, 里面的电子以定向运动为主, 大部分的碰撞电离和雪崩放电过程集中于此, 因此该区域温度较低而且发光较弱。负辉区是等离子体发光最强的区域, 也是电场强度最弱的区域, 从阴极出射的电子经过阴极暗区加速以及碰撞电离减速之后, 在负辉区碰撞激发原子和离子, 因此负辉区是 PDN 等离子体中反应最活跃、体积最大、温度最高和发光最强的区域, 是进行等离子体诊断最关心的区域。基于上述原因, 实验中透镜系统的设计需要尽量增加负辉区发射光谱的收集效率, 而负辉区发射的荧光必须经过阴极暗区才能被透镜系统耦合并探测, 因此透镜系统的景深设计无法完全避免阴极暗区, 在处理光谱数据的时候, 必须考虑阴极暗区温度较低的影响。

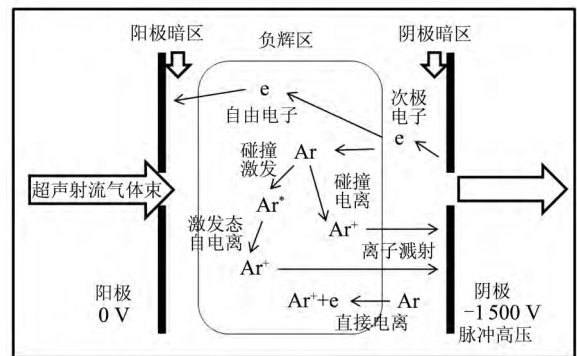


图 3 PDN 等离子体中的物理过程示意图

3.1 时间分辨发射光谱

对等离子体参数的演化进行诊断, 需要测量全光学波段 (300 ~ 800 nm) 时间分辨 (> 1 MHz) 等离子体发射光谱。我们利用高分辨单色仪的波长逐点扫描功能, 使用高速数据采集卡记录来自光电倍增管的时间分辨信号, 单色仪扫描波段 15500 ~ 30000 cm^{-1} , 步距 0.5 cm^{-1} , 数据采集卡记录时间长度 40 μs , 采样频率 60 MHz。为了增加信噪比并降低仪器误差, 单色仪每改变一个波长, 数据采集卡重复进行 5 次测量。我们测量了不同电容量 nC ($n = 1, 2, 4, 10, 30$) 和直流电压 mE ($E = 20 \text{ V}, m = 1, 2, 3$) 条件下的时间分辨等离子体发射光谱。

图 4 所示为数据采集卡记录到的时间分辨等离子体发射光谱信号, 这些信号对应 Ar 原子和离子的多条跃迁谱线, 其中放电电容 $0.47 \mu\text{F}$, 直流电压 30 V , 单色仪步长 0.2 cm^{-1} , 时间采样率 60 MHz , 信号强度归一至最大值。从光谱的变化情况可得, 跃迁信号强度从放电开始逐渐增强, 约 $2 \mu\text{s}$ 后达到最大, 随后逐渐减弱直至消失, 这与利用罗德夫斯基线圈观测到的放电电流变化趋势基本一致。需要注意的是, 由于等离子体中 Ar 原子和离子温度随时间演化, 因此不同的跃迁谱线信号强度达到最大值所对应的演化时长是不同的。

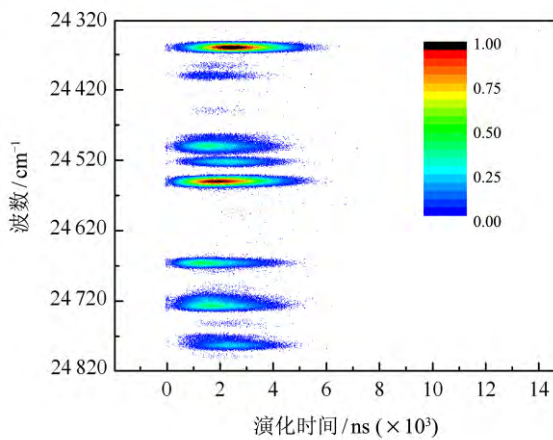


图 4 (在线彩图) 时间分辨等离子体发射光谱部分谱图

为了方便后续的数据处理, 我们对采集到的发射光谱信号进行了两步预处理: 第一, 所有发射光谱信号强度都经过了光学元件、光电倍增管和单色仪的量子效率校正; 第二, 采用并道的方式处理光谱数据。采用并道的处理方式是因为引起 PDN 等离子体演化的主要机制包括等离子体扩散、离子电子复合以及离子原子碰撞等, 这些过程的演化时间尺度比 60 MHz 的数据采集速率要小很多, 这样在不影响对等离子体演化物理图像的理解基础上, 一方面大大增强光谱信号的信噪比, 另一方面显著减少数据的处理量。

3.2 原子温度和离子温度

PDN 等离子体中 Ar 原子和离子温度可以通过玻尔兹曼作图法直接拟合得到^[8]。针对理想气体的自发辐射光谱, 综合考虑玻尔兹曼速度分布率和自发辐射光强, 可以得到如下关系

$$\frac{E_u}{k_B} = T \ln \frac{A_{ul} h \nu g_u}{I_{ul}} + T \ln \frac{N}{Z}, \quad (1)$$

其中: k_B 是玻尔兹曼常数; E_u 和 g_u 分别是跃迁对应上能级的能量和统计权重; A_{ul} , I_{ul} , $h\nu$ 分别是跃迁的自发辐射系数、强度和能量; T , N , Z 分别代表粒子的温度、

总数和配分函数。可见, 通过该公式拟合得到的斜率即为粒子的温度。选择拟合用跃迁谱线的原则是: 跃迁谱线信号具有可观的强度, 并且在谱图上和其他跃迁谱线没有重叠; 为了避免阴极暗区的影响, 原子跃迁对应的上能级高于 $114\,000 \text{ cm}^{-1}$, 对于离子则应高于 $165\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。图 5 所示为根据式(1)拟合得到的等离子体原子和离子的温度, 其中分别采用了 47 支 Ar 原子跃迁谱线和 63 支 Ar 离子跃迁谱线, 其中放电电容 $0.94 \mu\text{F}$, 直流电压 30 V , 演化时间点为 $3 \mu\text{s}$ 。

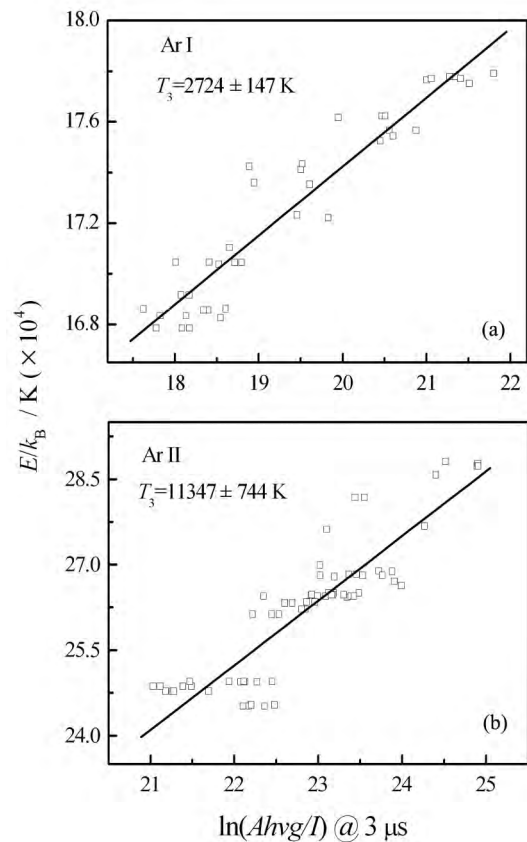


图 5 玻尔兹曼作图法获得原子温度与离子温度示例

将时间分辨发射光谱中所有演化时间点的数据用上述方法处理, 得到如图 6 所示的不同放电条件下等离子体原子温度和离子温度的演化, 其中直流电压为 30 V 。从图中可以看到, 在等离子体存在的时间尺度内, 原子温度都远低于离子温度, 说明 PDN 装置中等离子体远未达到局域热平衡状态, 或者说, 由于等离子体中电子密度太低导致原子和离子间的碰撞决定了气体温度。放电之前, 超声射流气体温度约为 10 K , 密度约为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ^[9], 可以估算出在这种条件下, 3000 K 的 Ar 原子平均自由程为 $5 \times 10^{-5} \text{ m}$, 碰撞率为 $2.47 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 很显然, 这种碰撞率远不足以平衡等离子体中的离子温度和原子温度。

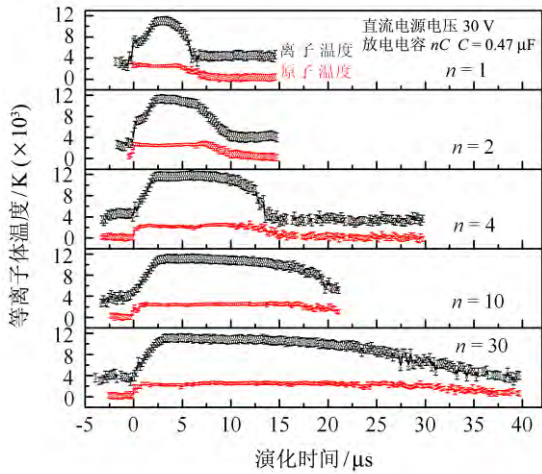


图 6 (在线彩图)等离子体温度演化随放电电容量变化的关系

3.3 相对原子温度和离子温度

从图 5 和图 6 的拟合结果可以看到, 利用式(1)拟合的粒子温度误差很大, 其本质原因是PDN等离子体内部温度分布范围很宽, 而且等离子体还处于演化状态。为了降低误差, 我们在式(1)中引入另外一个时间点, 用下标 1 和 2 分别代表参考时间点和研究时间点, 并对式(1)进行简单数学变换可以得到:

$$\ln \frac{A_{ul} h \nu g_{ul}}{I_{ul1}} = \frac{T_2}{T_1} \ln \frac{A_{ul} h \nu g_{ul}}{I_{ul2}} + \left(\frac{T_2}{T_1} \ln \frac{N_2}{Z} - \ln \frac{N_1}{Z} \right), \quad (2)$$

可见, 通过线性拟合 $\ln(Ah\nu g/I_i)$ 得到的斜率即为两个时间点的温度比值, 拟合结果如图 7 所示, 其中放电电容 $0.94 \mu\text{F}$, 直流电压 30 V , 参考时间点为 $3 \mu\text{s}$, 所研究的时间点 $4 \mu\text{s}$ 。由于体系的演化具有一致性, 因此这个比值的相对误差很小。

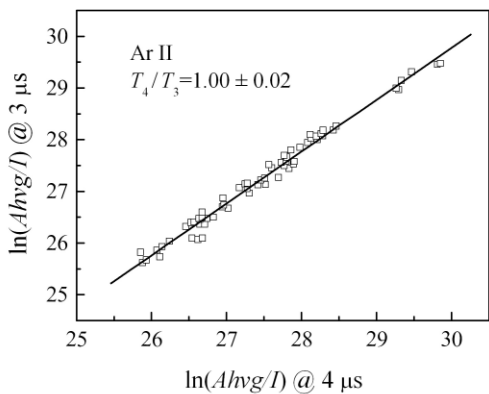


图 7 (在线彩图)不同演化时刻PDN等离子体离子温度比

为此, 我们选用演化时间 $3 \mu\text{s}$ 作为参考点, 设置直流电压为 30 V , 得到如图 8 所示的不同放电条件下等离子体温度的演化, 其结果与图 6 相比, 等离子体最高温

度出现时间相同, 并且温度演化具有相同的趋势。相对的玻尔兹曼作图法优点在于: 第一, 相对误差很小, 可以更准确理解等离子体的温度演化; 第二, 低温部分更准确, 尤其是离子温度的低温部分更合理。需要注意的是, 相对的玻尔兹曼作图法仅能用于研究两个时间点等离子体温度的相对关系, 而参考时间点的等离子体温度只能通过如图 5 所示的玻尔兹曼作图法获得, 仍然具有较大的误差。

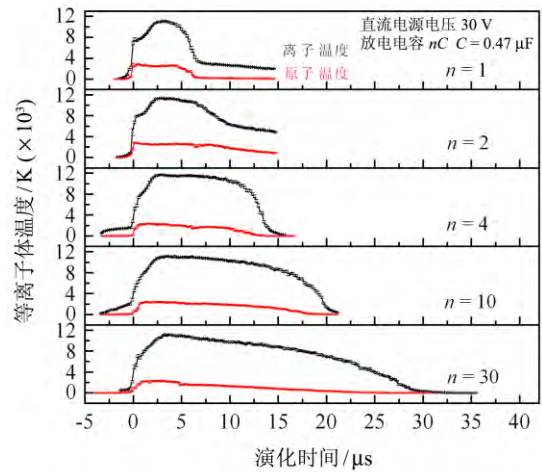


图 8 (在线彩图)相对的玻尔兹曼作图法得到的等离子体温度演化随放电电容量变化的关系

另外, 如图 9 所示, 我们固定放电电容为 $1.88 \mu\text{F}$, 参考时间点为 $3 \mu\text{s}$, 研究了不同直流电压对等离子体温度的影响。不同放电电容和直流充电电压对于等离子体最高温度几乎没有影响, 而对等离子体持续时间的影响却很大, 放电电容和电压越高, 气体束获得的能量越大, 产生的等离子体持续时间越长。这种现象与辉光放电的物理机制相关, 当电极间电压超过了介质气体的着

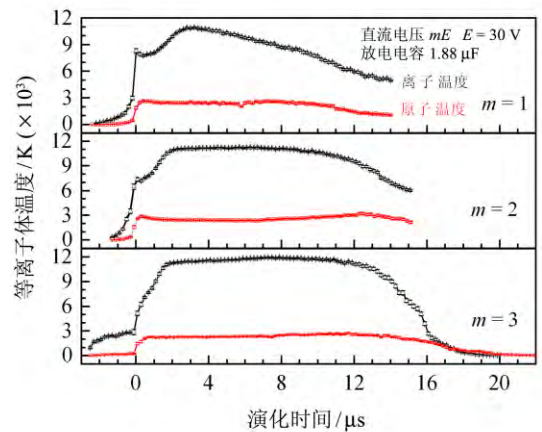


图 9 (在线彩图)相对的玻尔兹曼作图法得到的等离子体温度演化随直流电压变化的关系

火阈值电压时, 气体就开始放电并逐步向自持放电过渡, 其持续时间由电源注入的能量决定。由此可知, PDN等离子体中的原子温度和离子温度的最大值由介质气体的着火电压决定, 基本不受放电条件的影响, 而其持续时间则因为注入能量的改变而不同。

3.4 电子密度

众所周知, 处于局域热平衡状态的等离子体, 其原子、离子和电子具有相同的温度。然而在低压环境中, 等离子体温度会出现明显的不同, 即 $T_e > T_{ion} > T_{atom}$, 许多低压辉光放电实验都证实其中电子温度在 $1 \sim 2$ eV 范围内^[7], 对应 $11\,000 \sim 23\,000$ K。为了方便后续关于等离子体中自由电子密度的讨论, 我们假定实验中电子温度和离子最高温度相同, 均为 $11\,000$ K。

等离子体发射光谱的展宽主要来自于两种物理过程: 多普勒展宽和斯塔克展宽。多普勒展宽主要来自于粒子的热运动, 而斯塔克展宽源于粒子与自由电子电场的相互作用, 与自由电子密度相关, 因此通常使用斯塔克展宽法测量自由电子密度。在相同的外电场中, 氢原子的斯塔克展宽最大, 所以大多数等离子体诊断实验都通过测量 H_α 谱线斯塔克展宽来研究自由电子密度^[10], 自由电子密度与谱线斯塔克展宽的关系如下:

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} (\Delta\lambda_{1/2}/\alpha_{1/2})^{3/2}, \quad (3)$$

其中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 是 H_α 谱线斯塔克展宽的洛伦兹线型的半高全宽, 而 $\alpha_{1/2}$ 是电子密度和温度的函数, 可以通过查表获得^[11]。

取 650 nm 附近最窄的 Ar 原子谱线, 拟合得到其高斯线型宽度为 1.70 cm^{-1} , 该值作为仪器展宽的参考值。假设 H 原子和 Ar 原子温度均为 $3\,500$ K, 计算得到 H_α 谱线是多普勒展宽为 0.67 cm^{-1} 的高斯线型。最终在使用 Voigt 线型拟合 H_α 谱线的时候, 综合考虑仪器展宽和斯塔克展宽, 固定多普勒线型宽度为 1.79 cm^{-1} , 则洛伦兹线型的宽度可以通过拟合得到, 将其代入式(3)后即可求得电子密度, 结果如图 10 所示。以 500 ns 为时间间隔对 H_α 谱线进行处理, 得到如图 11 所示的等离子体中自由电子密度的演化。在放电初期, 电子密度很高, 几乎达到超声射流气体原子密度 3×10^{16} cm^{-3} 的一半, 这意味着接近一半的原子在短时间内被单电离。随着放电结束, 电子密度逐渐降低, 在等离子体存在的演化时间范围内维持在 2×10^{15} cm^{-3} 的水平。很明显, 这么低的电子密度不足以维持一个自持的局域热平衡等离子体, 这与上述等离子体温度的测量结果相符。

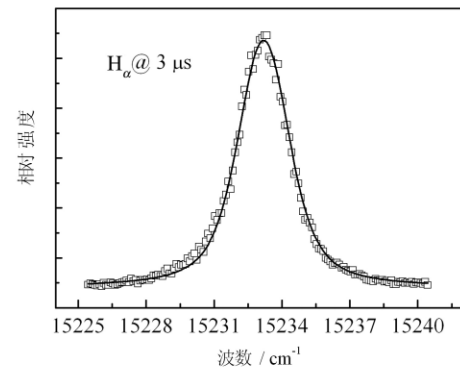


图 10 使用 Voigt 线型拟合 H_α 谱线, 得到洛伦兹线型宽度 (1.48 ± 0.03) cm^{-1}

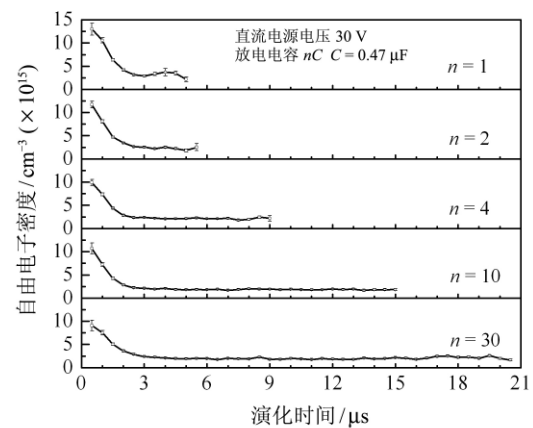


图 11 等离子体自由电子密度演化随放电电容变化关系
固定直流电压为 30 V。

4 结论

我们新近建成了一套 PDN 装置和原子发射光谱等离子体诊断实验装置, 测量了不同放电条件下 PDN 等离子体的时间分辨发射光谱, 利用玻尔兹曼作图法和 H_α 线斯塔克展宽研究了 PDN 等离子体的原子温度、离子温度和自由电子密度等性质参数及其演化。结果表明脉冲放电的总能量对等离子体状态和演化具有很大的影响; PDN 等离子体的离子最高温度为 $11\,000$ K, 远高于原子的 $3\,000$ K, 自由电子密度大约为 2×10^{15} cm^{-3} , PDN 等离子体处于非局域热平衡状态。此外, 值得一提的是, 实验中首次采用了高速数据采集卡, 可以实现 2 ns 时间分辨的准连续数据采集, 能够对等离子体演化过程中的快过程进行实时诊断, 具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] BOGAERTS A, NEYTS E, GIJBELS R, *et al.* Spectrochim Acta B, 2002, **57**: 609.

- [2] BEZANT A J, TURNER D D, DORMER G, *et al.* J. Chem Soc Faraday Trans, 1996, **92**: 3023.
- [3] ERMAN P, GUSTAFASSON O, LINDBLOM P. Physica Scripta, 1998, **38**: 789.
- [4] HE L, SHEN W, SULKES M. Chem Phys Lett, 2009, **471**: 210.
- [5] MILLER G A. The Journal of Physical Chemistry, 1992, **96**: 6166.
- [6] FEIGERLE C S, MILLER J C. J Chem Phys, 1989, **90**: 2900.
- [7] BROKS B H P, BROK W J M, REMY J, *et al.* Spectrochim Acta B, 2005, **60**: 1442.
- [8] WIESE W L. Spectrochim Acta B, 1991, **46**: 831.
- [9] MILLER D R. Atomic and Molecular Beam Methods vol 1 [M], New York: Oxford Univ Press, 1988.
- [10] GRIEM H R. Plasma Spectroscopy [M], New York: McGraw-Hill Book Company, 1964.
- [11] ASHKENAZY J, KIPPER R, CANER M. Phys Rev A, 1991, **43**: 5568.

PDN Plasma Diagnostics with Time-resolved Atomic Emission Spectroscopy

CHENG Xiaowei^{1,2}, LI Yufan^{1,2}, ZHAO Dongmei¹, MA Xinwen¹, YANG Jie¹

(1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A special designed pulsed discharge nozzle (PDN) ion source and a plasma diagnostics system based on the atomic emission spectroscopy were constructed. The time-resolved emission spectra of Argon atoms and ions in the region of 300~800 nm were observed and analyzed. The plasma temperatures, including atomic and ionic temperatures, were simulated by Boltzmann plot method, and the free electron density was simulated through the Stark broadening of H_{α} line. The evolution of these plasma parameters were investigated by high-resolution time-resolved emission spectra. The results show that the total energy struck on the pulsed gas beam is the most important factor which determines the plasma properties and its evolution. The plasma in PDN is concluded into non-local thermodynamic equilibrium (non-LTE) during the evaluation because of the low electron density and the big difference between the temperatures of Argon atoms and ions in all discharge conditions.

Key words: pulsed discharge nozzle; atomic emission spectroscopy; plasma diagnostics; non-local thermodynamic equilibrium

Received date: 10 Apr. 2015; **Revised date:** 22 Apr. 2015

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(11274316, 21203216, 11404346); Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences(Y002080BR0)

Corresponding author: YANG Jie, E-mail: jie.yang@impcas.ac.cn.