

大气压氩直流微放电光谱研究

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, 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 微空心阴极放电或微放电是一种能够实现高气压下放电的有效方法。利用不锈钢空心针作阴极, 不锈钢网作阳极, 进行了大气压氩直流微放电实验研究。测量了大气压氩微放电光谱, 发现氩气的发射谱线主要集中在 690~860 nm 范围, 且全部为氩原子 $4p-4s$ 的跃迁。实验研究了不同放电电流、气体压强、气体流量与谱线强度之间的关系, 发现谱线强度随放电电流、气体流量增加均增加, 而谱线强度随压强变化呈现不同特征: 谱线强度随压强的增加先增加后降低, 在 13.3 kPa 时强度最大。此外, 选用跃迁波长为 763.51 和 772.42 nm 的两条光谱线, 利用发射谱线强度比值法测量了氩气微放电等离子体的电子激发温度。结果显示, 其电子激发温度处于 2 000~2 800 K 之间, 且随放电电流的增加而增加, 随气体压强和气体流量的增加而降低。

关键词 微放电; 发射光谱; 电子激发温度

中图分类号: O536 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2224-04

引言

最近几年, 通过减小电极孔径到微米量级来实现高气压甚至大气压放电的现象成为研究热点。人们通常把这种放电称为微空心阴极放电 (Microhollow cathode discharge) 或微放电 (Microdischarge)^[1-6]。微空心阴极放电结构主要由厚度为微米量级的金属板-绝缘板-金属板组成, 三片薄板中间有微米量级的孔, 放电主要发生在两片金属电极间并被限制在孔内^[7-9]。然而由于阴极溅射, 这种结构电极寿命比较短, 尤其在气体不流动的情况下, 寿命更短。Sankaran 提出利用不锈钢毛细管作为空心阴极克服了上述不足^[10]。毛细管提供了方便的气体入口, 气体流动又可以冷却电极和稳定放电。另外, 毛细管提供了更广阔的阴极区域, 更能有效的产生高能电子。金属毛细管结构微放电非常适合作为一种微反应器, 在薄膜沉积^[10]、纳米颗粒制备^[11]、紫外准分子光源^[12]等方面具有广泛的应用前景。

电子激发温度是等离子体的重要参数, 它能够反映放电气体中电子运动动能的分布以及粒子的碰撞激发过程^[13]。由于微放电等离子体尺寸较小、放电气压较高, 像朗缪探针等直接测量方法就受到限制。较为可行的方法是发射光谱法 (Optical emission spectroscopy)。光谱辐射强度与等离子体

的内部状态有密切关系, 因此通过对等离子体辐射光谱的分析, 可以获得电子温度、电子密度以及离子成分等参数。发射光谱法提供了一种非接触式测量方法, 不会对等离子体产生干扰。

本文测量了毛细管空心阴极结构氩微放电光谱, 得到了各谱线强度随电流、压强和流量的变化关系, 利用相对强度比值法测量了氩气微放电中的电子激发温度, 得到电子激发温度随电流、压强和流量的变化趋势, 并对上述变化规律进行了定性分析, 为更深入地研究大气压微放电中气体的反应机理奠定了必要的物理基础。

1 实验装置

实验装置如图 1 所示。采用阴极孔径为 250 μm 的不锈钢毛细管作为空心阴极, 同时也作为气体入口, 不锈钢网作为阳极, 阴极和阳极之间距离为 250 μm 。阳极经镇流电阻 R (100 k Ω) 接电源正极。气体流量通过流量计控制, 并可调节。放电产生的等离子体光信号由 0.75 m 单色仪 (1 200 groves \cdot 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) 和计算机进行数据采集和处理。单色仪的光谱分辨率为 ± 0.2 nm。

收稿日期: 2007-05-29, 修订日期: 2007-08-30

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 (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

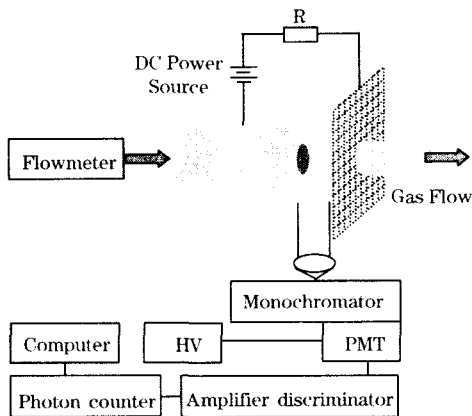


Fig. 1 Schematic diagram of microdischarge apparatus and the spectroscopic detection system

2 实验结果与讨论

2.1 氩气的发射光谱

图 2 为测量的大气压氩气微放电发射光谱图。发射谱线主要集中在 690~860 nm 之间, 且全部为氩的原子谱线, 没有发现氩离子的谱线。经分析发现, 氩的原子谱线全部为 $4p-4s$ 能级的跃迁, 即红线。

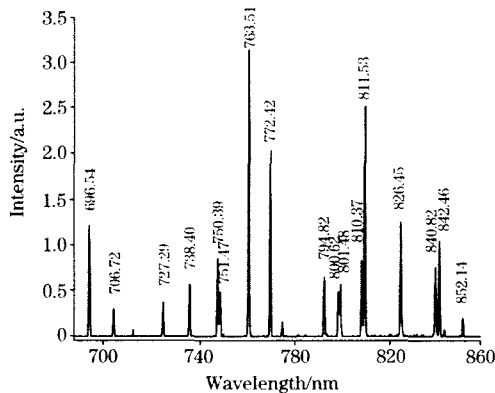


Fig. 2 Emission spectra of atmospheric pressure argon microdischarge

保持体系压强为大气压, Ar 流量固定为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定了 Ar 谱线强度随放电电流的变化关系, 如图 3 所示。随着放电电流升高, 各谱线强度均有增加, 且与电流强度呈线性关系。原子由 j 态向 k 态的跃迁谱线强度 I_{jk} 可表示为^[14]

$$I_{jk} = N_0 N_e \langle Q_{jk}(v)v \rangle \quad (1)$$

其中 N_0 为中性原子数密度, N_e 为电子密度, Q_{jk} 为 $j-k$ 跃迁的激发截面, v 为电子的速度, 括号表示 $Q_{jk}(v)v$ 分布的平均值。

放电电流升高, 使电子密度 N_e 线性增加; 由(1)式可知谱线强度 I_{jk} 与电子密度 N_e 成正比, 所以谱线强度增加, 且与电流强度呈线性关系。

保持放电电流为 2 mA, Ar 流量固定为 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定了谱线强度随体系压强的变化关系, 如图 4 所示。随着压强升高, 谱线强度先升高后降低, 在 13.3 kPa 时强度最大。一方面, 压强升高, Ar 原子数密度 N_0 升高, 使谱线强度增加。另一方面, 电子能量来源于电场的加速, 可以表示为 $m v^2 / 2 = e E \lambda$, 其中 $m v^2 / 2$ 为电子能量, λ 为电子的平均自由程, E 为电场的场强。压强升高, 使碰撞频率增加, 平均自由程减小, 继而电子动能降低, 使 $\langle Q_{jk}(v)v \rangle$ 降低, 造成谱线强度降低。另外, 压强升高也使碰撞猝灭过程加剧, 造成谱线强度降低。由图 4 可以看出, 当压强低于 13.3 kPa 时, 造成强度增加的因素更加有效, 当压强高于 13.3 kPa 时, 造成强度降低的因素则更加有效。

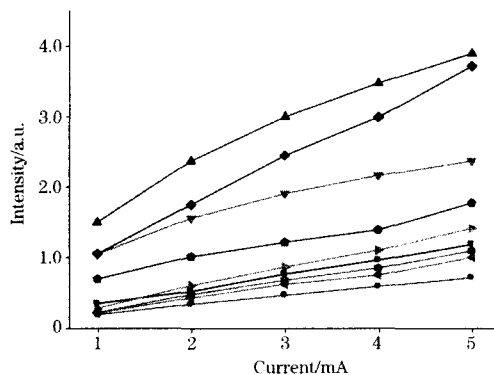


Fig. 3 Emission spectral intensity as a function of discharge current

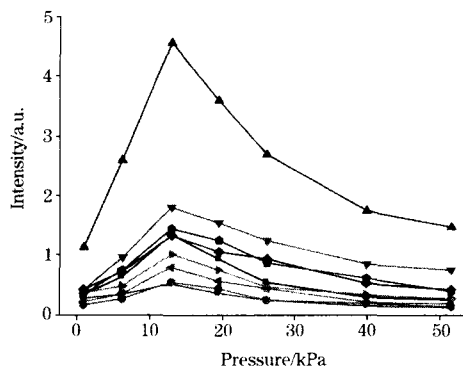


Fig. 4 Emission spectral intensity as a function of gas pressure

保持体系压强为大气压, 放电电流为 2 mA, 测定了 Ar 谱线强度随流量的变化关系, 如图 5 所示。当流量增加时, 各谱线强度随流量的增加均有增加, 但随着流量的增加, 各谱线强度增加变慢。放电区流速增加, 一方面可能引起放电区受激原子数增加, 使谱线强度升高, 另一方面也使气流方向上电子平均自由程减小, 使电子动能降低, 所以随着流量的增加, 强度增加变慢。在实验条件下前一个因素更加有效, 谱线强度升高, 可以预测流量继续增加时, 谱线强度会下降。遗憾的是实验装置所用进气孔很小, 进气流量受到限制, 实验中未能观测到谱线的下降。

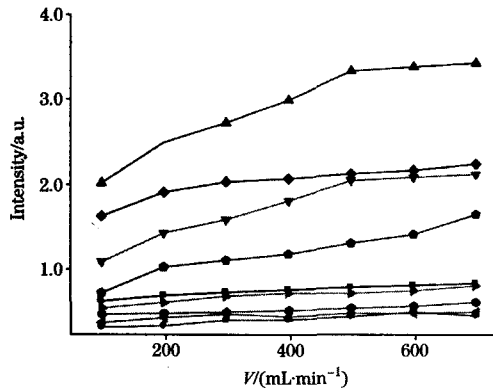


Fig. 5 Emission spectral intensity as a function of gas flow

2.2 电子激发温度的计算

假设等离子体处于热平衡或局域热平衡(LTE), 处于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^[15-17]

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT_e}\right) \quad (2)$$

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(2)式两边取自然对数, 可以得出

$$T_e = \frac{1}{k} \frac{|E_1 - E_2|}{\ln \frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} - \ln \frac{I_1}{I_2}} \quad (3)$$

因此, 通过实验测得原子的两条跃迁谱线的相对强度便可获得放电等离子体的电子激发温度。

(3)式要求选取的两条谱线波长应相近, 上能级激发能之差应尽量大, 谱线尽量强, 以减小误差, 因此在计算中我们选取 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, 得到大气压微放电等离子体的电子激发温度在 2 000~2800 K 之间。

Table 1 Parameters of 763.51 and 772.51 nm^[18] spectral lines

波长/nm	光谱项	跃迁概率/ 10^6s^{-1}	高激发态能量/eV	统计权重
763.51	$2P_6-1S_5$	24.5	13.172	5
772.42	$2P_2-1S_3$	11.7	13.328	3

对不同电流、压强和流量下的电子激发温度进行计算, 可以得到电子激发温度 T_e 随电流、压强、流量的变化关系, 如图 6~图 8 所示。

从图 6 可以看出, 电子激发温度随放电电流的升高而升高。伴随着放电电流升高, 放电电压也稍有增加, 引起电子动能增加, 使得能量较高的能级更易获得粒子数布居, 所以电子激发温度增加。

从图 7 可以看出, 电子激发温度随压强升高而降低。当工作压强升高时, 中性原子密度升高, 电子平均自由程缩

短, 使电子在两次碰撞间受到电场的作用所获得的动能减小, 因此电子激发温度降低。由于电子的平均自由程与气体的压强成反比, 而电子动能与电子平均自由程成正比, 因此可以认为电子激发温度与压强近似成反比。

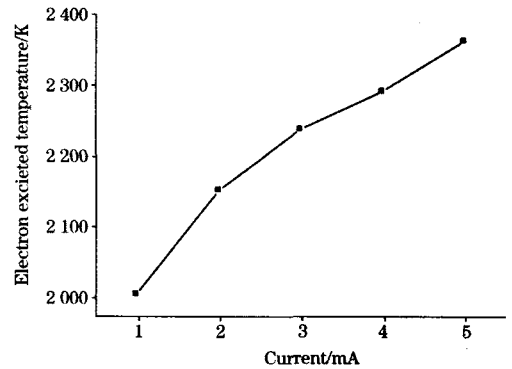


Fig. 6 Electron excitation temperature as a function of discharge current at atmospheric pressure and $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

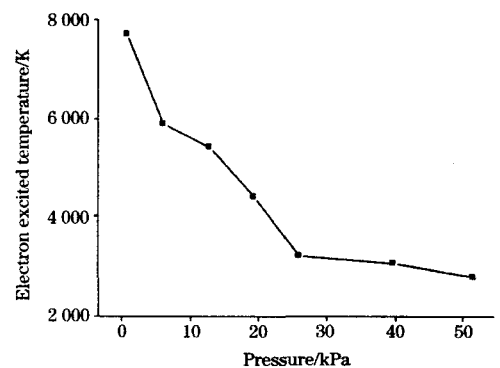


Fig. 7 Electron excitation temperature as a function of gas pressure at 2mA and $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

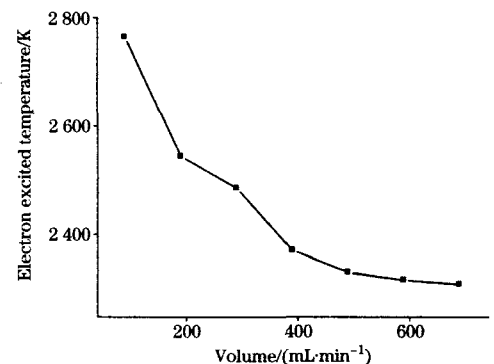


Fig. 8 Electron excitation temperature as a function of gas flow rate at atmospheric pressure and 2 mA

图 8 表示电子激发温度随流量的增加而降低。气体流量增加, 在气流方向上的电子平均自由程缩短, 电子能量分布函数向低能方向偏移, 使得能量较低的能级更易获得粒子数

布居,引起电子激发温度降低。

3 结 论

在大气压氩直流微放电光谱中, Ar 原子 $4p-4s$ 跃迁谱

线强度随电流增加而增加,并且呈线性关系;随压强增加先增加后降低,在 13.3 kPa 时强度最大;随流量的增加而增加,而强度增加变慢。大气压氩微放电等离子体的电子激发温度在 2 000~2 800 K 之间,并且电子激发温度随电流增加而增加,随压强和流量增加而降低。

参 考 文 献

- [1] Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 13.
- [2] Kurunczi P, Lopez J, Shah H, et al. Int. J. Mass. Spectrom., 2001, 205: 277.
- [3] Moselhy M, Stark R H, Schoenbach K H, et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 880.
- [4] Miclea M, Kunze K, Franzke J, et al. J. Anal. Atom Spectrom., 2004, 19: 990.
- [5] Rousseau A, Aubert X. J. Phys. D: Appl. Phys., 2006, 39: 1619.
- [6] Park S J, Eden J G. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 4127.
- [7] Qiu H, Martus K, Lee W Y, et al. Int. J. Mass. Spectrom., 2004, 233(1-3): 19.
- [8] Hsu D D, Graves D B. J. Phys. D: Appl. Phys., 2003, 36: 2898.
- [9] Schoenbach K H, El-Habachi A, Moselhy M M, et al. Phys. Plasmas, 2000, 7: 2186.
- [10] Sankaran R M, Giapis K P. J. Appl. Phys., 2002, 92: 2406.
- [11] Sankaran R M, Holunga D, Flagan R C, et al. Nano Lett., 2005, 5: 537.
- [12] Sankaran R M, Giapis K P, Moselhy M, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 4728.
- [13] TANG Xiao-liang, FENG Xian-ping, LI Zhi-guang, et al(唐晓亮, 冯贤平, 黎志光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1437.
- [14] Sovie R J. Phys. Fluids, 1964, 7: 613.
- [15] LI Zun-ying, LIU Fu-yi(李尊营, 刘复义). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 132.
- [16] LIU Shu-hua, MAO Zhi-guo, LI Shu-feng, et al(刘书华, 毛志国, 李树峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 228.
- [17] YAN Jian-hua, TU Xin, MA Zeng-yi, et al(严建华, 屠昕, 马增益, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2006, 55: 3451.
- [18] <http://www.physics.nist.gov/>.

Spectroscopic Study of Atmospheric Pressure Argon DC Microdischarge

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, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Microhollow cathode discharge or microdischarge is an efficient method to generate plasma in a high pressure gas. In the present work, the emission spectra were observed in an atmospheric pressure argon direct current microdischarge apparatus, using a stainless steel capillary as the cathode, and a stainless steel mesh as the anode. It was shown that all of the seventeen argon spectral lines arose from electronically excited argon atom $4p-4s$ transition in the wavelength range of 690-860 nm. The dependences of emission intensity on the discharge current, gas pressure and argon flow rate were investigated. The experimental results show that the emission intensity increased with discharge current from 1 to 6 mA and argon flow rate from 100 to 700 mL \cdot min⁻¹. The dependence of emission intensity on gas pressure exhibited different characteristics, i. e. spectral signal increased with the gas pressure, but reached the intensity maximum at 13.3 kPa, and decreased afterwards. The argon atom spectral lines 763.51 and 772.42 nm were chosen to measure the electron excitation temperature by the intensity ratio of two spectral lines. The electron excitation temperature was determined to be in the range of 2 000 to 2 800 K in the atmospheric pressure argon microdischarge. The changes in electron excitation temperature with discharge current, gas pressure and argon flow rate were explored, indicating that the electron excited temperature increased with the discharge current, but decreased when gas flow rate or argon pressure increased.

Keywords Microdischarge; Emission spectroscopy; Electron excitation temperature

* Corresponding author

(Received May 29, 2007; accepted Aug. 30, 2007)