

大气压等离子体炬电子密度的光谱诊断*

董丽芳[†] 刘为远 杨玉杰 王 帅 嵇亚飞

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010年5月13日收到; 2010年6月4日收到修改稿)

利用空心针-板放电装置产生了大气压等离子体炬, 采用光谱法测量了其内部及表面的电子密度. 向空心针中通入氩气, 在大气环境中产生了长度为 1 cm 的等离子体炬. 实验分别测量了 $H\alpha$ 谱线和 Ar I (696.54 nm) 谱线, 通过反卷积方法分离出其相应的 Stark 展宽, 并由此计算了电子密度. 结果发现, 采用 $H\alpha$ 谱线和 Ar I (696.54 nm) 谱线 Stark 展宽计算得到的等离子体的电子密度分别为 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 考虑到 $H\alpha$ 谱线源于等离子体炬表层与周围大气接触时产生的大气中水分子的离解激发, $H\alpha$ 线 Stark 展宽计算得到的电子密度应为等离子体表层处的电子密度, 而根据 Ar I (696.54 nm) 谱线的 Stark 展宽得到的电子密度是等离子体内部的电子密度.

关键词: 等离子体炬, 电子密度, 气体温度, Stark 展宽

PACS: 52.25.Os, 52.75.Hn

1. 引言

随着等离子体应用的逐渐深入, 人们愈来愈重视等离子体参量的测量^[1-8]. 电子密度是等离子体的一个重要参量, 这是因为所有的物理、化学过程(包括激发、离化和化学反应)都与电子密度直接相关. 目前, 电子密度的诊断方法主要有探针法^[9]、微波法^[10]、激光诊断 Thomson 散射法^[11]和发射光谱法^[12-17]. 发射光谱法因其是一种响应速度快、无干扰的原位测量法, 成为等离子体诊断中应用最广泛的一种. 其原理是发光原子与等离子体中的带电粒子相互作用产生 Stark 展宽, 而 Stark 展宽与电子密度有关. Stark 展宽测量电子密度, 分为 H 谱线的 Stark 展宽法和非 H 谱线的 Stark 展宽法. 非 H 谱线的 Stark 展宽法在激光等离子体电子密度诊断中较为多见^[18]. 在以往的低温等离子体电子密度诊断中, 对于非 H 等离子体, 人们通常在放电气体中加入少量的 H_2 或碳氢气体, 使其离解并激发产生 H 谱线, 然后利用 H 谱线的 Stark 展宽计算电子密度. 如在等离子体射流中, 将少量 H_2 或 C_2H_2 加入到 Ar 中, 用 $H\beta$ 谱线的 Stark 展宽计算电子密度^[19,20]. 但是, 由于这些含 H 气体的加入, 使得等离子体状态

发生一些变化, 因而已不再是原位无干扰测量. 因此, 如何采用等离子体中自身的非 H 谱线的 Stark 展宽测量其电子密度, 成为近年来等离子体光谱诊断中的热点课题.

本工作利用空心针-板放电装置产生大气压等离子体炬, 采用光谱法测量了其内部及表面的电子密度. 在不外加 H_2 , 碳氢气体或其他气体的情况下, 分别利用 $H\alpha$ 和 Ar I (696.54 nm) 谱线的 Stark 展宽, 测量了空心针-板放电装置产生的等离子体炬表层及内部的电子密度.

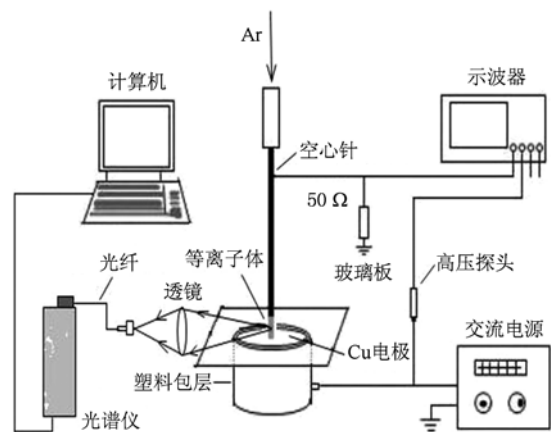


图1 实验装置图

* 国家自然科学基金(批准号:10975043, 10775037), 河北省自然科学基金(批准号:A2010000185)资助的课题.

[†] E-mail: Donglf@mail.hbu.edu.cn

2. 实验装置

实验装置如图 1 所示,空心不锈钢针的外径为 1.3 mm,内径为 1 mm,通过 50 Ω 的电阻接地.工作时氩气由质量流量控制器(D07-7B 型)控制并导入空心针.直径 8 cm,高 6 cm 的圆柱形铜块作为另一电极,其周围用绝缘塑料包裹,通过一接线柱接交流电源的高压端,电极上面用厚度为 1.5 mm 的玻璃板覆盖.空心针末端与玻璃板形成距离为 1 cm 的放电间隙.交流电源的频率为 40 kHz,其峰值电压在 0—12 kV 范围内连续可调.高压探头(Tektronix P6015A, 1000Xd)用来测量电压.放电电流信号通过测量 50 Ω 电阻上的电压信号得到.电流和电压信号由数字示波器(Agilent, DSO6054A, 500 MHz)记录并储存.放电产生的等离子体发出的光通过焦距为 10 cm 的透镜会聚后由光纤导入光谱仪(型号:ACTON SP-2758, 1340 × 400 pixels),由与其连接的计算机控制采集并存储.

3. 实验原理

原子谱线的线型和线宽是大量物理条件的信息源,谱线的加宽和频移已经作为一种非干扰的测量方法应用了很多年.辐射原子或离子在周围电子和离子的扰动下而引起的谱线 Stark 展宽,是测定等离子体电子密度的一种有效方法.

放电等离子体中原子发射光谱的线型是由几种不同的加宽机制所导致,主要有自然展宽, Doppler 展宽,仪器展宽和压力展宽,压力展宽又包括共振展宽, van der Waals 和 Stark 展宽.

自然展宽和共振展宽在高密度等离子体中通常可以忽略^[21]. Doppler 展宽来自原子或离子的热运动.对于满足 Maxwell 速率分布的辐射原子或离子,其谱线的 Doppler 展宽线型为高斯(Gaussian)线型.仪器展宽依赖于光谱仪的狭缝宽度和散射系统,在绝大多数情况下,其线型函数可近似为一个由高斯(Gaussian)线型和洛伦兹(Lorentzian)线型组成的 Voigt 函数.在我们的实验中,单色仪的仪器展宽用 He-Ne 激光器测量.其展宽函数经拟和,为 Gaussian 线型和 Lorentzian 线型的卷积,其中, Gaussian 展宽为 0.01668 nm, Lorentzian 展宽为 0.00238 nm.多普勒展宽和仪器展宽的高斯部分引

起的总的高斯展宽可表示为

$$\Delta\lambda_G^2 = \Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_I^2, \quad (1)$$

这里 $\Delta\lambda_G$, $\Delta\lambda_D$ 和 $\Delta\lambda_I$ 分别是高斯展宽宽度、多普勒展宽宽度和仪器展宽宽度.当等离子体的气体温度已知时,由公式

$$\Delta\lambda_D(\text{nm}) = \lambda_0 \sqrt{\frac{8kT\ln 2}{m_a c^2}} = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T_g}{M}}. \quad (2)$$

可计算得到 $\Delta\lambda_D$, 进一步得到 $\Delta\lambda_G$. (2) 式中 M 是发光原子的原子量, T_g 是等离子体气体温度.

van der Waals 展宽和 Stark 展宽都属于 Lorentzian 线型,根据谱线的展宽机理,总的 Lorentzian 展宽是由 van der Waals 展宽和 Stark 展宽引起的(仪器展宽的 Lorentzian 部分可忽略不计).总 Lorentzian 展宽和两个单个的 Lorentzian 展宽的关系如下:

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_s + \Delta\lambda_v. \quad (3)$$

此处, $\Delta\lambda_L$, $\Delta\lambda_s$ 和 $\Delta\lambda_v$ 分别指总 Lorentzian 展宽、Stark 展宽和 van der Waals 展宽.

总的实验线型可以看作是 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型的卷积,对于非氢原子来说,其 Stark 效应是一种非对称光谱线型 $j(\lambda)$,

$$j(\lambda) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W_R(\beta) d\beta}{1 + [(\lambda - \lambda_0 - d_e)/\omega_e - \alpha\beta^2]^2}, \quad (4)$$

这里, λ_0 是中心波长, d_e 是电子碰撞 Stark 频移, ω_e 是电子碰撞加宽参数, α 是离子碰撞加宽参数, $W_R(\beta)$ 是等离子体的微场分布函数^[22],依赖于德拜壳和离子-离子相关的无维参数 R .

因此,非氢原子的总的光谱线型 $K(\lambda)$ 可写成三重积分的形式

$$\begin{aligned} K(\lambda) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda - y) \int_{-\infty}^{\infty} S(y - \tau) j(\tau) d\tau dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda - y) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^\infty \frac{2}{\pi} \frac{\omega_1}{4(\tau - y)^2 + \omega_1^2} \\ &\quad \times \frac{W_R(\beta) d\beta}{1 + ((\tau - \lambda_0 - d)/\omega_e - \alpha\beta^2)^2} d\tau dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\lambda_G \pi \sqrt{\pi/2}} \exp\left[-\frac{2(y - \lambda)^2}{\lambda_G^2}\right] \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^\infty \frac{2}{\pi} \frac{\omega_1}{4(\tau - y)^2 + \omega_1^2} \\ &\quad \times \frac{W_R(\beta) d\beta}{1 + ((\tau - \lambda_0 - d)/\omega_e - \alpha\beta^2)^2} d\tau dy, \quad (5) \end{aligned}$$

通过卷积线型和实验线型的拟合,可得到 $\lambda_c, \omega_e, \alpha$ 和 d_e 的值. 再经过反卷积将 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型分离,得到 Lorentzian 展宽 $\Delta\lambda_L$ 和 Gaussian 展宽 $\Delta\lambda_G$, 然后由(3)式,从 Lorentzian 展宽 $\Delta\lambda_L$ 中扣除 van der Waals 展宽 $\Delta\lambda_v$, 即可得到 Stark 展宽 $\Delta\lambda_s$, 从而计算电子密度.

对于氢原子来说,其光谱线型近似为 Voigt 函数,是标准 Gaussian 线型和标准 Lorentz 线型的卷积结果,Gaussian 线型函数 $G(\lambda)$ 可以表示为

$$G(\lambda) = G_0 + \frac{A}{\lambda_c \sqrt{\pi/2}} \times \exp\left[\frac{-2(\lambda - \lambda_0)^2}{\lambda_c^2}\right]. \quad (6)$$

Lorentzian 线型函数 $L(\lambda)$ 可以表示为

$$L(\lambda) = L_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\lambda_L}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \lambda_L^2}. \quad (7)$$

于是,Gaussian 函数和 Lorentzian 函数的卷积可表示为

$$\begin{aligned} K(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} G(\lambda - y)L(y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(G_0 + \frac{A_1}{\lambda_c \sqrt{\pi/2}} \right. \\ &\quad \times \exp\left[\frac{-2(\lambda - \lambda_0 - y)^2}{\lambda_c^2}\right] \Big) \\ &\quad \times \left(L_0 + \frac{2A_2}{\pi} \frac{\lambda_L}{4(y - \lambda_0)^2 + \lambda_L^2} \right) dy. \end{aligned} \quad (8)$$

这里, G_0, L_0, A_1 和 A_2 均是合适的常数. λ_0 是谱线的中心波长,对于特定的谱线, λ_0 是常数. λ_c 是 Gaussian 线型的全高半宽 (FWHM), λ_L 是 Lorentzian 线型的全高半宽. 对于一个已知的 Gaussian 线型的全高半宽,可以通过调节 Lorentzian 线型的全高半宽来达到理论线型和实验线型的拟合. 再由(3)式,从 Lorentzian 展宽 $\Delta\lambda_L$ 中扣除 van der Waals 展宽 $\Delta\lambda_v$, 即可得到 Stark 展宽 $\Delta\lambda_s$, 从而计算电子密度.

4. 结果与讨论

实验时将 Ar 通入空心针中,将气体流量控制在 6 ml/min. 当外加电压 $U_p = 4.4$ kV 时,在针和板间放电形成等离子体,其照片如图 2 所示. 放电的电压、电流信号如图 3(a) 所示,对应于电压的上下半周,电流信号各有 1 个脉冲. 增大针和板间的电压会发现,随着电压的增大,电压上半周出现的脉冲数

保持不变,而下半周出现的脉冲数逐渐增多,出现 2 个,3 个,4 个,至多个,如图 3(b), (c), (d) 所示.

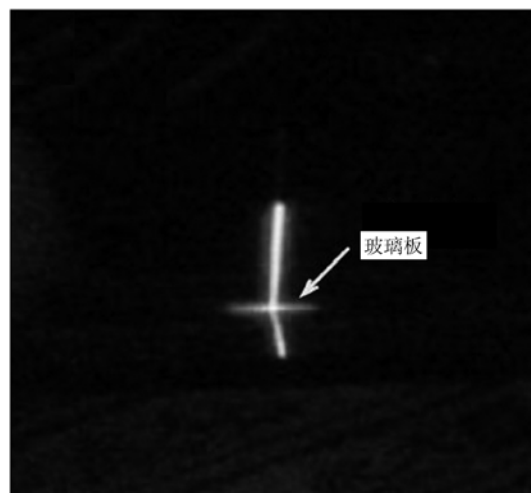


图 2 空心针-板放电等离子体照片(玻璃板下方是等离子体炬在玻璃上所成的像)

实验采集了电压为 5.4 kV, 出现 2 个脉冲时候的发射光谱,如图 4 所示. 在 300—800 nm 的发射光谱范围内,谱线最强的是 690—800 nm 范围内的氩原子谱线,其次是集中在 330—450 nm 范围内的氮分子第二正带系谱线,另外由于放电是在开放的大气中进行的,谱带中还出现了由于水分子的离解、激发产生的 309 nm 附近的 OH 基谱带和 $H\alpha$ 谱线.

在等离子体诊断中,气体温度是一个重要的参数,这是因为在谱线的线型分析中 van der Waals 展宽和 Doppler 展宽是谱线线型的重要部分,它们与气体温度直接相关. 为此,本工作利用拟合程序 Lifbase 对实验中出现的 OH 基 309 nm 附近的谱带进行了拟合^[23],通过对比实验线型和拟合线型,我们得到在电压为 5.4 kV 时,气体温度约为 400 K. 如图 5 所示.

选择光谱仪的 2400 G/mm 的光栅,分别经过 90 和 2 s 的曝光时间,得到 $H\alpha$ (656.1 nm) 和 Ar I (696.54 nm) 谱线. 通过程序分别对其拟合,然后进行反卷积,可分离出 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型,如图 6 所示. 得到的 Lorentzian 展宽分别为 0.16 和 0.0312 nm. $H\alpha$ 谱线的 van der Waals 展宽与气体温度的关系为^[24] $\Delta\lambda_v(\text{nm}) = \frac{5.736a}{T_g^{0.7}}$, Ar I 696 nm 谱线的 van der Waals 展宽与气体温度的关系为^[25] $\Delta\lambda_v(696.54) = \frac{1.52a}{T_g^{0.7}}$, 其中, a 是放电气压与

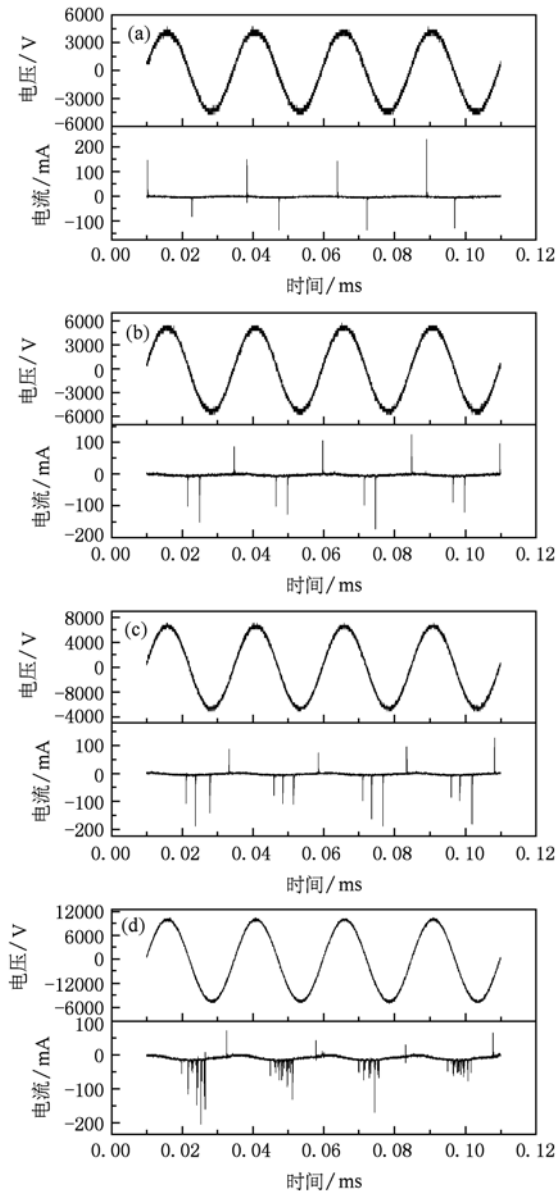


图3 空心针-板放电的电流电压信号,对应于电压信号的上半周期,电流脉冲数分别为(a)1个;(b)2个;(c)3个;(d)多个

大气压的比值,气体温度的单位是 K. 通过计算, $H\alpha$ 和 Ar I 696 nm 谱线的 van der Waals 展宽分别为 0.0860 和 0.0229 nm, 由(3)式可得其 Stark 展宽分别为 0.074 和 0.0083 nm. 当电子温度为 1 eV 时, 计算得到的电子密度分别为 1.0×10^{15} 和 $3.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 显然根据两谱线的 Stark 展宽的结果相差是很大的,这是由于在等离子体与外界大气接触的表层里,大气中的水分子被离解、激发产生 $H\alpha$ 线,此时由 $H\alpha$ 谱线的 Stark 展宽计算得到的电子密度应为等离子体表层处的电子密度;而通过 Ar I (696.54 nm) 谱线的 Stark 展宽计算出的电子密

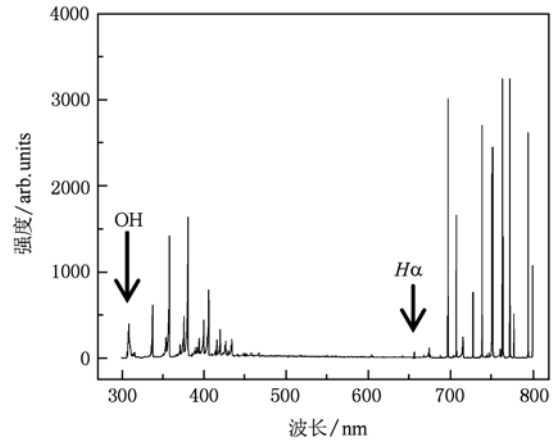


图4 空心针-板放电发射光谱

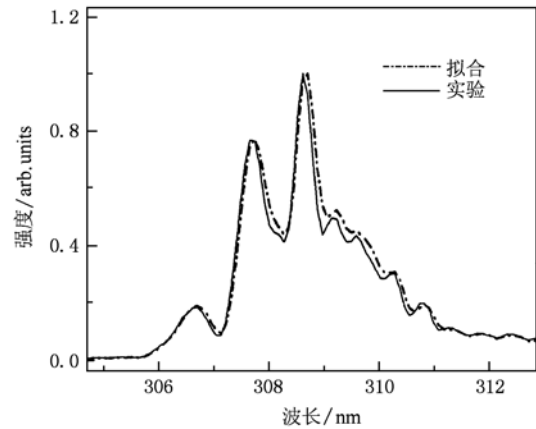


图5 OH 基谱线的实验线型与拟合线型

度值是等离子体内部的电子密度,这是因为实验得到的光谱线型其实是在一定的时间和空间尺度上叠加的结果,光谱线型较窄的谱线会被光谱线型较宽的谱线所覆盖,由于谱线线型的宽窄与电子密度的大小是正相关的,实验记录的应该是电子密度最大处的光谱线型,也就是等离子体内部的光谱线型.

为验证这一观点,我们先将 Ar 通入水中,使氩气中混入少量水蒸气,再导入空心针放电. 受水蒸气的影响,击穿电压有所提高,我们采集了电压为 6.0 kV 时的 $H\alpha$ (656.1 nm) 和 Ar I (696.54 nm) 谱线. 通过对其拟合,然后进行反卷积,分别分离出 Lorentzian 线型和 Gaussian 线型,如图 7 所示. 得到的 Lorentzian 展宽分别为 0.2 nm 和 0.03 nm. 相应的 Stark 展宽分别为 0.11 nm 和 0.0071 nm. 当电子温度为 1 eV 时,计算得到的电子密度分别为 $3.09 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.52 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 通过比较,两种谱线的 Stark 展宽计算的结果相差不超过 15%. 换句话说,

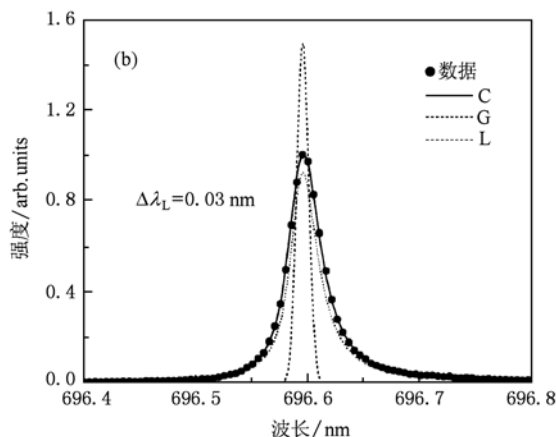
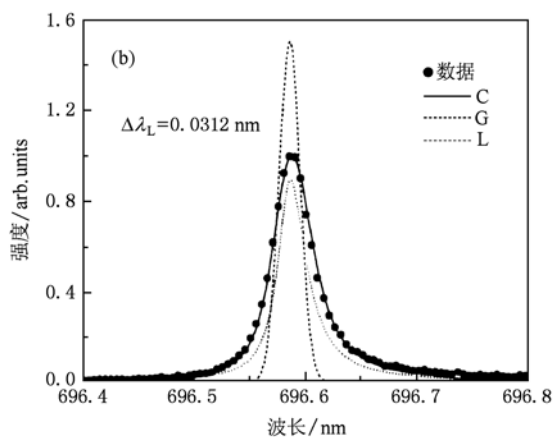
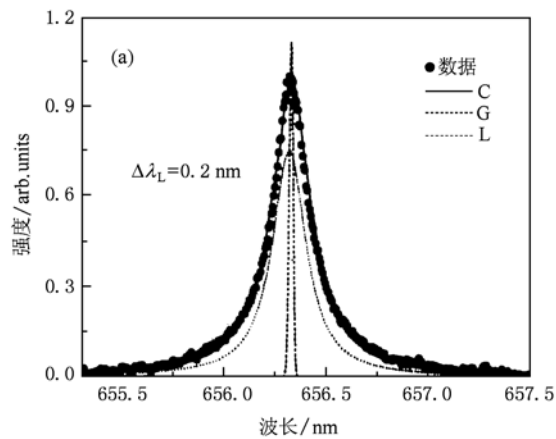
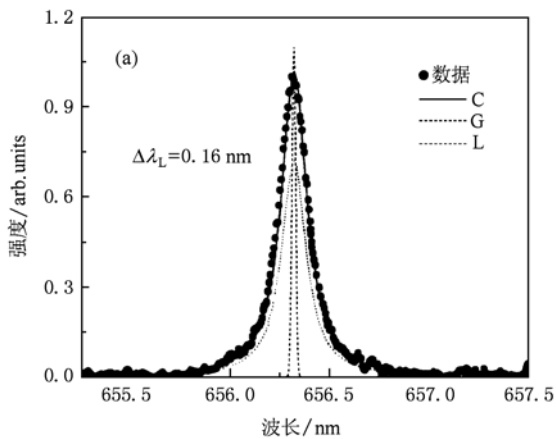


图6 Ar空心针-板放电中的 $H\alpha$ (a)与Ar I 696.54 nm谱线;(b)的反卷积结果.曲线C为卷积线型,G为高斯线型,L为洛伦兹线型

图7 Ar/ H_2O 空心针-板放电中的 $H\alpha$ (a)与Ar I 696.54 nm谱线;(b)的反卷积结果.曲线C为卷积线型,G为高斯线型,L为洛伦兹线型

如果以 $H\alpha$ 谱线的 Stark 展宽计算的电子密度为参考,利用氩谱线(696.54 nm)的 Stark 展宽计算电子密度的误差不超过 15%. 因此,等离子体炬表层及内部的电子密度不同,分别为 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

离子体炬,采用光谱法测量了其内部及表面的电子密度.在不外加 H_2 ,碳氢气体或其他气体的情况下,利用 $H\alpha$ 和 Ar I (696.54 nm)谱线的 Stark 展宽,测量了空心针-板放电装置产生的等离子体炬表层及内部的电子密度,其大小分别为 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.此外,本工作还比较了利用 $H\alpha$ 谱线和氩谱线的 Stark 展宽计算同一电子密度,其计算结果相差小于 15%.

5. 结 论

本工作利用空心针-板放电装置产生大气压等

[1] Nozaki T, Unno Y, Miyazaki Y, Okazaki K 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2504
 [2] Yang J, Xu Y Q, Zhu L M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1788 (in Chinese) [杨涓,许映乔,朱良明 2008 物理学报 **57** 1788]
 [3] Fantz U, Wunderlich D 2006 *New Journal of Physics* **8** 301
 [4] Wang Q, Doll F, Donnelly V, Economou D J, Sadeghi N, Franz G F 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4202

[5] Zhang H C, Lu J, Ni X W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4034 (in Chinese) [张宏超,陆建,倪晓武 2009 物理学报 **58** 4034]
 [6] Zhang X H, Huang J, Liu X D, Peng L, Sun Y, Chen W, Feng K C, Yang S Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1595 (in Chinese) [张先徽,黄骏,刘筱娣,彭磊,孙岳,陈维,冯克成,杨思泽 2009 物理学报 **58** 1595]

- [7] Zhang Y, Gu B, Wang W C, Peng X W, Wang D Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5532 (in Chinese) [张燕、顾彪、王文春、彭许文、王德真 2009 物理学报 **58** 5532]
- [8] Wang C, Fang Z H, Sun J R, Wang W, Xiong J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7770 (in Chinese) [王琛、方智恒、孙今人、王伟、熊俊 2008 物理学报 **57** 7770]
- [9] Ding Z F, Sun J Z, Wang D Z, Wu J, Zhang J, Zhang P Y 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1848
- [10] Moisan M, Ferreira C M, Hajlaoui Y, Henry D, Hubert J, Pantel R, Ricard A, Zakrzewski Z 1982 *Revue Phys. Appl.* **17** 707
- [11] Kunze K, Miclea M, Musa G, Franzke J, Vadla C, Niemax K, 2002 *Spectrochimica Acta B* **57** 137
- [12] Abdellatif G, Imam H. 2002 *Spectrochimica Acta B; Atomic Spectroscopy* **57** 1155
- [13] Griem H R 1964 *Plasma spectroscopy* (New York: McGraw-Hill) p492
- [14] Wujec T, Olchawa W, Halenka J, Musielok J 2002 *Phys. Rev. E* **6** 066403
- [15] Guo Q C, Liu L Y, Wang D Z, Zhang J L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 2653
- [16] Konjevic' N 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 356
- [17] Pellerin S, Musiol K, Pokrzywka B, Chapelle J 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 3911
- [18] Ying M J, Xia Y Y, Sun Y M, Lu Q M, Zhao M W, Liu X D 2003 *Applied Surface Science* **207** 227
- [19] Kiri S, Miyazoe H, Takamine F, Sai M, Choi J H, Tomai T, Terashima K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191502
- [20] Yanguas-Gil A, Focke K, Benedikt J, von Keudella A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103307
- [21] Pellerin S, Musiol K, Pokrzywka B, Chapelle J 1996 *J. Phys. B* **29** 3911
- [22] Potekhin A Y, Chabrier G, Gilles D, 2002 *Phys. Rev. E* **65** 1
- [23] Luque J, Crosley D R 1999 *LIFBASE: Database and spectral simulation* (version 1.5), *SRI International Report No. MP 99-009* (1999)
- [24] Yubero C, García M C, Calzada M D 2006 *Spectrochimica Acta Part B* **61** 540
- [25] Dong L F, Qi Y Y, Liu W Y, Fan W L 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 013301

Spectral diagnostics of electron density of plasma torch at atmospheric pressure*

Dong Li-Fang[†] Liu Wei-Yuan Yang Yu-Jie Wang Shuai Ji Ya-Fei

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 13 May 2010; revised manuscript received 4 June 2010)

Abstract

An atmospheric pressure plasma torch is generated with a hollowneedle-to-plate dielectric barrier discharge and the electron densities in the inside and at the surface of the plasma torch are measured by optical emission spectroscopy (OES). A plasma torch with 1 cm long is generated in atmospheric ambient when argon gas is introduced through the hollowneedle. The Stark broadenings of $H\alpha$ and Ar I (696.54 nm) lines, which are decomposed from the experimental profiles by using deconvolution method, are used to estimate the corresponding electron densities. The electron densities are $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and $3.78 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ corresponding to the Stark broadening of $H\alpha$ and Ar I (696.54 nm) lines, respectively. The electron density calculated from the Stark broadening of $H\alpha$ is the same as that at the surface of the plasma because $H\alpha$ line originates from the dissociation and the excitation of H_2O at the plasma torch surface where argon can meet with atmosphere. While the electron density calculated from the Stark broadening of Ar I (696.54 nm) line is the same as that in the insid of plasma.

Keywords: plasma torch, electron density, gas temperature, Stark broadening

PACS: 52.25.Os, 52.75.Hn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 10975043, 10775037), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2010000185).

[†] E-mail: Donglf@mail.hbu.edu.cn