

文章编号: 0253-2239(2008)11-2232-05

氮气交流放电光谱强度和电压及气压的关系

孙殿平 李 炯 杨晓华 刘煜炎 陈扬骏

(华东师范大学物理系精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

摘要 利用浓度调制光谱技术, 测量了玻璃管中放电频率 20 kHz 时 N_2 的介质阻挡放电光谱。实验记录了 N_2 的 $C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g$ 357.7 nm 和 N_2^+ 的 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ 391.4 nm 的跃迁谱线光谱强度随不同电压和气体压强变化规律。实验数据显示, 保持气体压强 $p=130$ Pa 不变, 在电压较低时, 光谱强度随电压增长较快, 在电压较高时, 光谱强度增长较慢; 保持放电电压 $U=6.4$ kV 不变, 光谱强度随气压增长逐渐变小。根据电子和分子碰撞激发函数和电离函数, 建立光强随放电参数变化的物理理论模型和公式, 并对实验数据进行数学拟合, 拟合曲线与实验结果符合较好, 相关系数 $R>0.9$ 。进一步明确了等离子体发射光谱强度随不同电压和气体压强变化的机理。

关键词 光谱学; 交流放电; 浓度调制光谱学; 激发函数; 电离函数

中图分类号 O561.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082811.2232

Emission Spectral Intensity Variation with Discharge Voltage and Pressure in AC Discharge of N_2

Sun Dianping Li Jiong Yang Xiaohua Liu Yuyan Chen Yangqin

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract N_2 spectral in glass capillary by dielectrical barrier discharge at discharge frequency of 20 kHz are measured via concentration modulation spectroscopy. The spectral lines at 357.7 nm of $N_2 C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g$ and at 391.4 nm $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ are recorded to study the effect of discharge voltage and gas pressure. The measurement results show that the intensity increases rapidly with discharge voltage at a lower voltage range, but the speed slows at the higher voltage range, for constant gas pressure of 130 Pa; and the intensity increases backwardly with gas pressure at constant discharge voltage of 6.4 kV. Furthermore, a theoretical model is proposed according to electronic excitation function and ionization function, which can basically interpret the relation between spectral intensity and discharge parameters, fit the experimental data well, and the correlation coefficient is over 0.9. The mechanism of the dependence of the emission spectral intensity on discharge voltage and gas pressure in the plasma discharge was revealed further.

Key words spectroscopy; AC discharge; concentration modulation spectroscopy; excitation function; ionization function

1 引 言

介质阻挡放电 (Dielectric barrier discharge, DBD), 是一种典型的非平衡态的交流气体放电。与其他气体放电最显著的区别在于其至少要有一个电极覆盖着电介质。由于 DBD 可以实现大气压条件下的放电, 因而在很多工业领域诸如等离子体加工、臭氧制造、照明以及等离子体显示等有着广泛的应用^[1~5]。为了提高发光的转化效率, 弄清其中的

动力学过程, 许多文献^[6~12]测得一些等离子体发射光谱强度、电子温度、电子密度等参数, 以及这些参数随实验条件(如放电电压、气体气压、电极间距等)的变化, 但没有对其变化规律和机制进行理论研究和进一步的探讨。本文采用浓度调制光谱, 测量了 N_2 DBD 中的激发态的 N 分子和 N 分子离子的发射光谱强度随氮气压强和外加放电电压的变化, 并根据电子与分子碰撞规律, 建立数学模型, 从理论上

收稿日期: 2008-01-24; 收到修改稿日期: 2008-02-28

基金项目: 国家自然科学基金(10574045, 10434060)和上海市科委基础重大课题(04DZ14009)资助课题。

作者简介: 孙殿平(1963—), 男, 硕士, 副教授, 主要从事分子光谱方面的研究。E-mail: dpsun@phy.ecnu.edu.cn

分析、解释 DBD 条件下 N_2 光谱强度随电压、气压变化产生的机理。本文的结果对开展交流放电等离子体发光及其应用研究具有一定的指导意义。

2 实验装置与方法

实验装置^[13]如图 1 所示,样品气体采用纯 N_2 , 纯度为 99.99%, 通过玻璃毛细管(内径为 2.5 mm)和放电电极,喷射到不锈钢真空腔内。电极采用圆筒状铜电极密封在玻璃毛细管的前端,电极中心有一直径为 1mm 的小孔作为样品束流的喷口。玻璃毛细管另一端通过微调针阀与 N_2 相连,微调针阀控制毛细管内 N_2 气压(由 Edwards Pirani 1001 真空计监测),其值为 133 Pa 左右。由信号发生器产生的 20 kHz 正弦交流电压,经功率放大器放大后接升压变压器(1:30)形成高压,再连接到放电电极上,对 N_2 放电,同时产生放电产物的浓度调制。真空腔体直接连接 JK-100 型扩散泵真空机组,抽速为 90 l/s。腔内极限真空可达 1.1×10^{-4} Pa,放电时流动气体的动态背景真空小于 0.1 Pa。 N_2 经放电后在毛细管中和电极喷口处产生的辉光可以通过与喷束方向垂直的观察窗口来观测。放电辉光经透镜聚焦到分辨本领为 0.1 nm 的光栅单色仪(71sw301 型)输入狭缝上,经单色仪分光后,由光电倍增管探测,被测信号经锁相放大器检测后送入计算机处理。单色仪经 Hg 灯校正,波长准确度达 ± 0.2 nm。放电电压由高压探头(Tektronix P6015)监测。放电电流可以通过放电回路中 1Ω 电阻上的压降来监测。由于生成的瞬态分子的浓度变化频率为放电频率的二倍,因而利用锁相放大器检测时,采用放电频率的二倍作为参考信号进行解调,即 $2f$ (40 kHz) 检测,这种方法称为浓度调制光谱^[14]。浓度调制光谱测量技术是对被测分子自身特性的调制,属于一种内调制光谱技术,可以在很大程度上抑制来自杂散光的干扰,检测灵敏度高,且无本底噪声,适用于

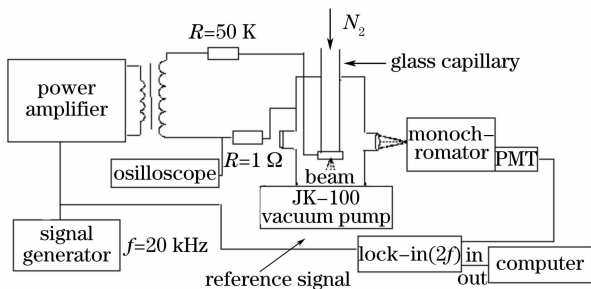


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

放电过程中寿命很短的激发态分子和自由基分子光谱的探测。

3 实验结果与讨论

3.1 发射光谱

当放电峰电压大约为 2.2 kV 左右时,筒状电极和腔体上端盖(见图 1, PMT 为光电倍增管)之间的玻璃管中开始放电。其放电形式类似为介质阻挡放电,颜色为紫色,其光谱如图 2 所示。光谱主要来源于 N_2 分子的 $C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g$ 和 N_2^+ 分子的 $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ 的跃迁谱线^[13,15]。 N_2 的 $C^3 \Pi_u$ 和 N_2^+ 的 $B^2 \Sigma_u^+$ 态主要是电子与 N_2 的直接碰撞激发产生,其过程如下:

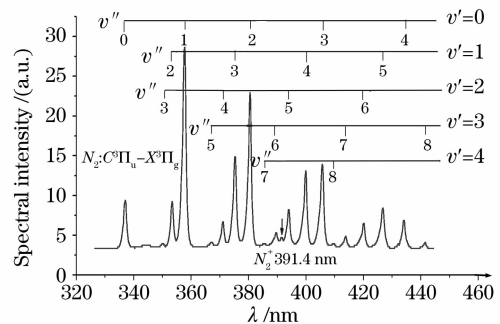
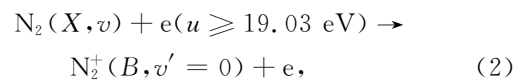
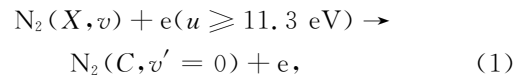


图 2 不同放电电压和气体压强的发射光谱强度的变化规律

Fig. 2 Emission spectral intensity of the discharge production of N_2 in glass capillary for different discharge voltage and gas pressure

适当增加放电电压,当放电稳定后,测量了不同放电电压和不同样品气体压强对谱线强度的影响。图 3 分别给出了 N_2 样品气压和放电频率分别为 130 Pa 和 20 kHz 时, N_2 357.7 nm 和 N_2^+ 391.4 nm 光谱强度在放电电压 3.0~7.5 kV 范围内的变化规律。随着电压的升高,光谱强度逐渐增强,但随着电压的升高,光谱强度的增加量逐渐减少。

受实验条件的限制,压强变化范围较小。图 4 分别仅给出了 N_2 样品 120~220 Pa 范围内的变化规律。随着气压的升高, N_2 的 357 nm 谱线的光谱强度先逐渐增强,到达最高后,再逐渐减小。对于 N_2^+ 391.4 nm 来说,气压较低时,其光谱强度较强,

随着气压的升高,光谱强度逐渐减小。

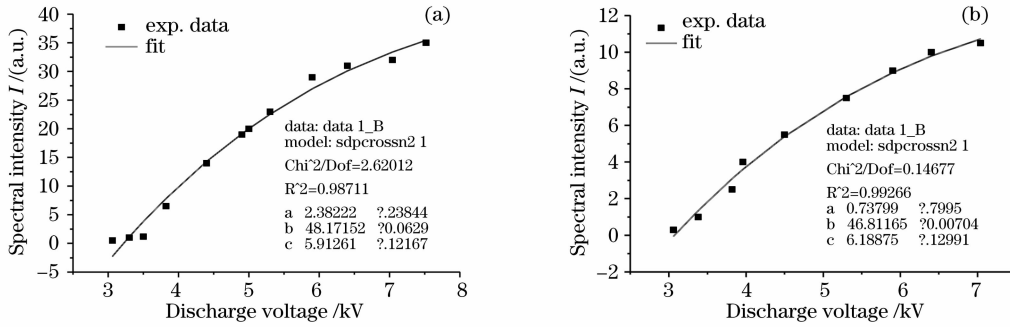


图 3 N₂ 的 357 nm(a), 394.1 nm (b) 的谱线强度随放电电压变化的关系

Fig. 3 Spectral intensity of N₂ at 357 nm (a), 391.4 nm (b) as the function of discharge voltage

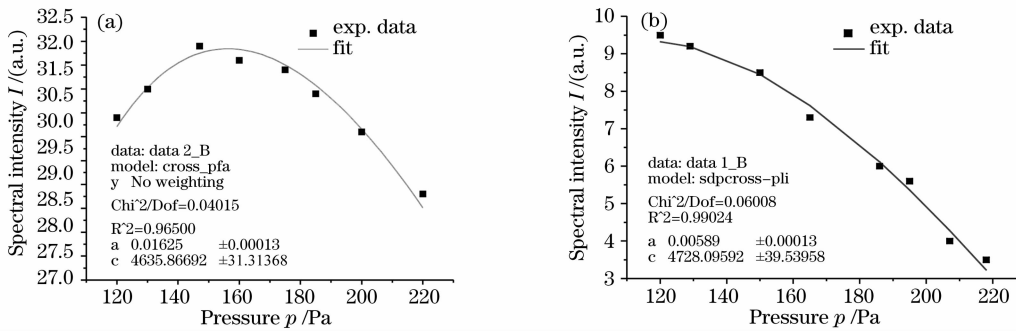


图 4 N₂ 的 357 nm (a), 391.4 nm (b) 的谱线强度随气体压强变化的关系

Fig. 4 Spectral intensity of N₂ at 357 nm (a), 391.4 nm (b) as the function of gas pressure

3.2 电压、压强变化的理论研究

当电子与气体碰撞产生气体分子的激发或电离时,其几率有相同的函数形式。以下以电子激发氮分子电离为例,推导氮离子分子发射光谱强度随放电电压和气体压强的变化规律。从而进一步研究放电电压和气体压强对 N₂ 发射光谱强度的影响机制。

设一个电子与一个分子(原子)发生碰撞的截面为 q_e (单位为 cm^2), 气体密度为 n , 电子的平均自由程为 $\bar{\lambda}_e$ 。

则电子在气体中经单位路程发生碰撞的几率^[16]为

$$Q_e = q_e n, \tag{3}$$

$$Q_e = \frac{1}{\bar{\lambda}_e} = \pi r^2 n = \frac{\pi r^2 p}{kT}, \tag{4}$$

式中 Q_e 的单位为 cm^{-1} , P 为气体分子的压强, T 为气体温度, r 为气体分子的半径, k 为玻尔兹曼常数。

电子在电场中受力加速, 在一个平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 中, 电子从电场中获得的能量^[17]为

$$U = E \bar{\lambda}_e = \frac{V}{d} \bar{\lambda}_e, \tag{5}$$

式中 d 为电极的间距, V 为放电电压。将(4)式代入(5)式得

$$U = E \bar{\lambda}_e = \frac{kTV}{\pi r^2 p d}, \tag{6}$$

电子碰撞分子过程中, 使分子电离的电离撞截面^[15]为

$$q_{ei} = f_i q_e, \tag{7}$$

式中 f_i 为电离几率。电离几率与电子能量有关, 是电子的能量的函数。当电子能量从 eU_i (U_i 为分子的电离电位) 增加到大约电离能的几倍或十几倍时, 电离几率一直增加, 随后缓慢下降。在 N₂ 的电离函数曲线中, 最大电离几率发生在电子能量为 5~10 倍电离能的范围内。电离函数从开始电离至最大值的一段, 电离函数可表示为^[14,15]

$$f_i = a(U - U_i) \exp[-(U - U_i)/b], \tag{8}$$

式中 a, b 是经验常数, U_i 是气体分子的电离电位, U 是以 V 为单位的电子能量。

所以单位长度内电子直接碰撞分子电离的粒子数为

$$n_i = q_{ei} n = f_i q_e n = f_i / \bar{\lambda}_e = a(U - U_i) \exp[-(U - U_i)/b] \frac{\pi r^2 p}{kT}, \tag{9}$$

即,

$$n_i = acp \left(c \frac{V}{pd} - U_i \right) \exp \left[- \left(c \frac{V}{pd} - U_i \right) / b \right], \tag{10}$$

式中 $c = kT/(\pi r^2)$ 。激发态的离子分子的辐射光谱强度为

$$I = A_{mr} h \nu_{mr} a c p \left(c \frac{V}{pd} - U_i \right) \exp \left[- \left(c \frac{V}{pd} - U_i \right) / b \right], \quad (11)$$

$$I = A (CV - U_i) \exp \left(- \frac{CV - U_i}{b} \right), \quad (12)$$

其中

$$A = A_{mr} h \nu_{mr} a c p, \quad (13)$$

A_{mr} 和 ν_{mr} 分别为 m 能级跃迁至 r 能级的自发跃迁几率和光频率。

$$C = c/(pd), \quad (14)$$

或

$$I = A' p \left(\frac{C'}{p} - U_i \right) \exp \left[- \left(\frac{C'}{p} - U_i \right) / b \right], \quad (15)$$

其中 $A' = A_{mr} h \nu_{mr} a c$, $C' = cV/d$ 。

对于电子与 N_2 碰撞使 N_2 跃迁到激发态的激发函数也有类似(7)式和(8)式的形式只是 a 、 b 、 c 和 U_i 取值不一样^[15], 所以(12)式和(15)式也适用于电子碰撞分子使其激发的激发态分子的发射光谱强度随电压和气体压强变化的规律。

根据过程(1)式, 利用(13)式对图 3(a) 数据拟合(采用 Oringin7.0), 其中 U_i 取 11.3 eV (为 N_2 $C^3 \prod_u$ 振动量子数 $\nu = 0$ 的能量值), 得到 $A = 2.36$, $b = 48$, $C = 5.9$, $R = 0.99$ 。结合(9)式和(14)式, 实验条件下, 取 $T = 375$ K, $P = 130$ Pa, 将得到放电电极间距 $d = 8.1$ cm 与实际值 $d = 7.5$ cm (喷束电极与腔体上盖之间的距离)较接近。说明本文建立的模型和实验数据相符。

同样, 利用(2)式和(12)式对图 4(a) 数据进行拟合, U_i 取 19.03 eV (为 $N_2^+ B^2 \sum_u^+$ 振动量子数 $\nu = 0$ 的能量值), 得到电子与氮分子碰撞的激发函数的参数: $A = 0.738$, $b = 48.8$, $C = 6.19$, $R = 0.99$ 。A 的数值是相对的, 由 C 值计算的 $d = 8.5$ cm, 与实际值也较相近。因此, 放电电压较高时, 发射光谱强度增加减小, 是因为电子能量太大, 使电子碰撞激发几率或电离几率的变化趋于缓慢。

为了进一步研究电子能量对 N_2 发射光谱强度的影响, 利用(15)式对不同样品气体压强的谱线强度图 3(b) 和图 4(b) 数据进行拟合。这里 b 分别取 48 和 48.8, 得到相关系数为 $R = 0.98$ 和 0.99, 说明(15)式与实验数据符合很好, 进一步说明本文建立的电子碰撞模型较符合发射光谱强度随电压和气体压强变化的规律实际情况。因此本模型可为研究放

电参数对气体放电发射光谱影响规律提供一定的理论根据。

4 结 论

利用浓度调制光谱, 测量了玻璃管中 N_2 的介质阻挡放电光谱, 得到光谱强度随不同电压和气体压强变化规律。根据电子和分子碰撞激发函数和电离函数, 建立光强随放电参数变化的物理模型和公式, 并对实验数据进行数学拟合, 相关系数大于 0.9。通过拟合得到电子与氮分子碰撞的激发函数和电离函数的参数, 以及得到的放电电极间距参数与实际值较接近。

参 考 文 献

- Dong Lifang, Ran Junxia, Yin Zengqian *et al.*. Electron excitation temperature of argon dielectric barrier discharge at atmospheric pressure[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(8): 1184~1186
董丽芳, 冉俊霞, 尹增谦等. 大气压氩气介质阻挡放电中的电子激发温度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, **25**(8): 1184~1186
- Wang Jianzhong, Kui Xiaoyun, Xu Jinyong *et al.*. Spectrum measurement and calculation of electron temperature in glow discharge with equivalent electric potential[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2005, **25**(4): 300~305
王建忠, 隗晓云, 徐晋勇等. 等电位辉光放电电子温度的光谱测量与计算[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2005, **25**(4): 300~305
- Hu Wenbo, Wang Jianqi, Cao Yan *et al.*. Infrared radiation spectrum of alternating current plasma display panels[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1285~1289
胡文波, 王建琪, 曹艳等. 交流等离子体显示器的红外辐射光谱[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1285~1289
- Ke Changjun, Tan Rongqing, Zheng Yijun *et al.*. 100 J TE CO₂ Laser with side-sliding discharge preionization [J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(8): 1009~1012
柯常军, 谭荣清, 郑义军等. 100 J 侧面滑闪预电离 TE CO₂ 激光器[J]. *中国激光*, 2006, **33**(8): 1009~1012
- Wang Yunfei, Wu Jin, Liu Shiming *et al.*. Tunable long pulse TE CO₂ laser with pulser/sustainer excitation [J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1185~1189
王云飞, 吴谨, 刘世明等. 基于 Pulser/Sustainer 技术的可调谐长脉冲 TE CO₂ 激光器[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1185~1189
- Wang Xiamin, Yang Saidan, Chen Yangqin *et al.*. Dependence of CH molecular beam intensity on ratio of CH₄ buffering in helium and vibration and rotation temperatures calculation of CH(A~2Δ)[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(12): 1866~1870
王霞敏, 杨赛丹, 陈扬旻等. CH 分子束的强度与 CH₄/He 混合配比的关系及 CH(A~2Δ) 振转温度的计算[J]. *光学学报*, 2006, **26**(12): 1866~1870
- E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels. Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials[J]. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2002, **11**(2): 383~388
- Tang Shukai, Wang Wenchun, Xu Yong *et al.*. Diagnosis of high voltage pulsed corona discharge induced N₂ + O₂ plasma by molecular beam mass spectrometry[J]. *J. Vacuum Science and Technology*, 2002, **22**(2): 131~134
唐书凯, 王文春, 徐勇等. 氮氧混合气体高压脉冲放电电等

- 离子体的分子束质谱诊断研究[J]. 真空科学与技术, 2002, **22**(2): 131~134
- 9 Wenchun Wang, Jialiang Zhang, Feng Liu *et al.*. Study on density distribution of high-energy electrons in pulsed corona discharge [J]. *Vacuum*, 2004, **73**(3~4): 333~339
- 10 Santhosh Kumar, P. K. Ghosh. Dissociation of nitrogen in flowing DC glow plasmas[J]. *J. Phys. D*, 1993, **26**(9): 1419~1426
- 11 M. Christova, V. Gagov, I. Koleva. Analysis of the profiles of the ArI 696.5 nm spectral line excited in nonstationary discharges [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**(7): 815~822
- 12 K. T. Rie, E. Menthe, J. Wöhle. Optimization and control of a plasma carburizing process by means of optical emission spectroscopy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **98**(1~3): 1192~1198
- 13 Sun Dianping, Zhu Yi, Yang Xiaohua *et al.*. Study on concentration modulation spectra of the molecular ion beam by AC glow discharge [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(9): 1594~1597
- 孙殿平,朱 轶,杨晓华等. 离子分子束源的浓度调制光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(9): 1594~1597
- 14 Chriseophers Gudeman, Richard J. Saykally. Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**(10): 387~418
- 15 S. De Benedictis, G. Dilecce. Vibrational relaxation of $N_2(C, v)$ state in N_2 pulsed rf discharges; electron impact and pooling reactions [J]. *Chem. Phys.*, 1995, **192**(1): 149~162
- 16 Hu Hanqiang, Zhen Hansheng, Shi Yingnan. *Gaseous Electronics* [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1985. 18~22
- 胡志强,甄汉生,施迎难. 气体电子学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1985. 18~22
- 17 Gao Shuxiang, Chen Zongzhu. *Gaseous Conduction* [M]. Nanjing: Engineering Institute Press, 1988. 61~69
- 高树香,陈宗柱. 气体导电[M]. 南京: 南京工学院出版社, 1988. 61~69