

# 大气压空气脉冲流光放电等离子体发射光谱分析

党 伟 张连水 王百荣 刘凤良

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 河北省 071002)

**摘要** 在大气压条件下采用尖-尖电极放电系统得到了稳定的放电等离子体, 并应用发射光谱方法对放电等离子体进行了实验研究。等离子体发射光谱呈现连续谱背景迭加分立谱的形式。连续谱背景来源于放电等离子体内轫致辐射和复合辐射过程; 分立谱归属为  $N_2 C^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g, N^+, N, O$  的荧光辐射。 $N^+$  荧光辐射对应的上能级电子组态为  $2s^2 2p(^2P^0)3p$  和  $2s^2 2p(^2P^0)3d$ , 能级高度介于 20 eV 和 23.6 eV 之间。实验还结合时间分辨光谱技术, 对放电等离子体中  $N_2$  (336.8 nm)、 $N^+$  (500.5 nm)、 $N^+$  (399.7 nm) 荧光信号进行时间分辨测量。结果表明,  $N_2$  (336.8 nm) 荧光首先出现,  $N^+$  (500.5 nm, 399.7 nm) 荧光同时产生, 且滞后  $N_2$  (336.8 nm) 荧光约 25 ns。根据时间分辨测量结果和相关参考文献, 文章对放电等离子体中  $N^+$  的生成通道进行了分析。

**关键词** 发射光谱; 脉冲流光放电; 时间分辨光谱;  $N^+$

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS200828s2.0012

## Emission Spectrum Analysis for Air Plasma by Pulsed Streamer Discharge in Atmospheric Pressure

Dang Wei Zhang Lianshui Wang Bairong Liu Fengliang

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

**Abstract** The paper presented an experimental study on air plasma, which was produced in atmospheric pressure discharge system with two needle electrodes, by using emission spectrum method. The emission spectrum consisted of continuous spectrum background and discrete spectrum above the background. The continuous spectrum resulted from bremsstrahlung and recombination emission in the plasma. The discrete spectrum were assigned to fluorescence emission of  $N_2 C^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g, N^+, N, O$ . The upper electron configurations corresponding to  $N^+$  fluorescence were  $2s^2 2p(^2P^0)3p$  and  $2s^2 2p(^2P^0)3d$ , respectively and their energy levels located between 20 eV and 23.6 eV. Time resolved spectroscopy of  $N_2$  (336.8 nm),  $N^+$  (500.5 nm),  $N^+$  (399.7 nm) fluorescence signals were also acquired. The results show that  $N_2$  (336.8 nm) fluorescence appeared firstly, then  $N^+$  (500.5 nm, 399.7 nm) fluorescence showed up at the same time with about 25 ns delay. Based on time resolved measurement and related references, the paper analyzed  $N^+$  production channels.

**Key words** emission spectrum; pulsed streamer discharge; time resolved spectroscopy;  $N^+$

### 1 引 言

纯氮等离子体以及含氮等离子体(如  $N_2-H_2$ 、 $N_2-Ar$  等离子体)是污染气体脱除、材料改性、以及薄膜沉积等领域<sup>[1~3]</sup> 广泛应用的等离子体源。等离子体源中各种粒子之间进行着激烈的碰撞, 产生有益的活性物种(包括原子、自由基等)并引发需要的

物理-化学反应, 并且这些过程以能量的转换和传递为主要特征。如在氮气辅助 NO 气体脱除过程中, 等离子体中产生的氮原子(N), 氮气离子( $N_2^+$ )以及亚稳态氮气分子<sup>[4]</sup> 均是参与脱除的活性物种, 因此活性物种检测以及粒子间的能量传递过程是低温等离子体应用领域动力学过程研究的重要内容。目前

**基金项目:** 国家自然科学基金(10875036)和河北省自然科学基金(A2007000131)资助项目

**作者简介:** 党 伟(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事低温等离子体脱除污染气体方面的研究。

E-mail: dangweione@126.com

**导师简介:** 张连水(1956—), 男, 研究员, 主要从事激光光谱及低温等离子体脱除污染气体方面的研究。

E-mail: zhangls@hbu.cn

等离子体中活性物种检测的技术已经很成熟,常用技术包括发射光谱法、电子自旋共振(ESR)技术、质谱法以及光腔衰荡技术和激光诱导荧光技术,其中发射光谱法具有实时原位、操作方便、设备简单的优势,在等离子体活性物种检测中应用较多。而等离子体中粒子间能量传递机理的研究尚缺少有力的实验技术,人们采用较多的是计算机数值模拟方法并结合物种的物理化学性质作合理的推测<sup>[5,6]</sup>。

本文采用一对针电极放电系统,在空气环境中得到了稳定的脉冲流光放电等离子体。通过对放电等离子体进行发射光谱诊断,发现放电等离子体中荧光粒子主要包括  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N^+$ ,  $N$ ,  $O$ 。实验还进一步对放电等离子体中  $N_2(336.8\text{ nm})$ ,  $N^+(500.5\text{ nm})$ ,  $N^+(399.7\text{ nm})$  荧光信号进行时间分辨测量,从而确定  $N_2(336.8\text{ nm})$ ,  $N^+(500.5\text{ nm})$ ,  $N^+(399.7\text{ nm})$  荧光信号产生的时间先后顺序。实验所得结论为放电等离子体中间能量传递机理和反应动力学过程研究提供了参考。

## 2 实验装置

发射光谱采集装置如图 1 所示,系统由高压电源、放电反应室、信号采集与分析系统三部分组成。实验所用电源为脉冲高压电源,输出峰值电压在  $0\sim 15\text{ kV}$  范围连续调节,频率调节范围  $5\sim 100\text{ Hz}$  (实验中放电频率为  $50\text{ Hz}$ )。反应室为内径  $25\text{ mm}$  的玻璃管,容积约为  $40\text{ mL}$ ,镶嵌两根直径  $1\text{ mm}$ 、间距  $3\text{ mm}$  的钨电极组成尖-尖电极系统,使用前两根钨电极均经过尖化及表面光滑处理。两放电电极分别与高压电源的输出端相连。放电反应室的侧面贴一直径为  $18\text{ mm}$  的石英窗片,作为放电等离子体区的荧光发射窗口。放电反应区的荧光经  $f=120\text{ mm}$  石英透镜会聚后经光纤导入光谱仪(型号:ACTON SP-2758, CCD:  $1340\times 400\text{ pixels}$ ) 的入射狭缝,由计算机完成数据采集和数据处理。高压电源的一路输出与高压探头和数字示波器(型号:TDS3052)相连,

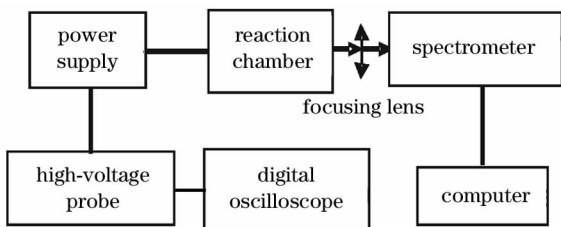


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

荧光信号的时间分辨测量是由光栅单色仪、光电倍增管、数字示波器实现。光栅单色仪(型号:AM-566)和光电倍增管对荧光信号进行分光、放大后,通过数字示波器(型号:TDS3052、 $50\Omega$  输入阻抗)采集。数字示波器在  $50\Omega$  输入阻抗模式下采集到荧光信号相对较弱,因此在时间分辨测量过程中应最大限度降低放电装置的电磁干扰。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 等离子体发射光谱分析

放电等离子体产生时,两电极间贯通光亮的流柱,放电等离子体电子温度约  $0.5\text{ eV}$ ,电子密度在  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$  量级。图 2 为放电峰值电压  $9.5\text{ kV}$  时,放电等离子体的发射光谱。光谱由连续谱背景以及迭加其上的诸多分立谱构成。连续谱背景在  $300\sim 800\text{ nm}$  内并非均匀分布, $400\sim 500\text{ nm}$  之间分布较强。连续光谱形貌分布与李小银等<sup>[7]</sup>获得的  $1.06\text{ }\mu\text{m}$  激光大气等离子体发射光谱的连续背景分布情况相似。两者区别在于后者具有长波带和短波带结构,而本文所得连续光谱没有出现明显的长波带和短波带结构。连续谱背景主要来源于放电等离子体内的韧致辐射和复合辐射过程。韧致辐射是等离子体内自由电子与离子碰撞发生自由态-自由态跃迁而辐射电磁波的过程。韧致辐射过程是等离子体内能量损失的一种主要机制,其结果是使等离子体内自由电子温度迅速降低。复合辐射过程是自由电子与离子的碰撞中被离子俘获而变为束缚电子,多余的能量以电磁辐射的形式释放出来,是等离子体连续光谱产生的又一重要机制。谱线分立谱主要归属为  $N_2C^3\Pi_u\rightarrow B^3\Pi_g$ ,  $N^+$ ,  $N$ ,  $O$  的荧光跃迁。由于空气中含有水蒸气,分立谱在  $308\sim 313\text{ nm}$  出现了 OH 的荧光谱带,在  $656.2\text{ nm}$  处出现  $H_\alpha$  荧光谱线,具体归属见表 1<sup>[7~9]</sup>。发射光谱在  $300\sim 400\text{ nm}$  范围内出现 OH 的荧光谱带和较强的  $N_2C^3\Pi_u\rightarrow B^3\Pi_g$  分立谱分布;在  $400\sim 600\text{ nm}$  范围内中  $N_2C^3\Pi_u\rightarrow B^3\Pi_g$  的荧光谱线相对较弱,而  $N^+$  在此范围内有丰富的荧光谱线,并且谱线强度优于  $300\sim 400\text{ nm}$  的  $N_2$  荧光跃迁,由此说明等离子体内部粒子之间碰撞非常激烈,产生大量的激发态  $N^+$ ,使得  $N^+$  荧光强度优于  $N_2$  的荧光强度。在  $600\sim 700\text{ nm}$  范围内较强的谱线是  $H_\alpha(656.2\text{ nm})$  线;在  $700\sim 800\text{ nm}$  范围内主要是原子谱线分布,即较强的  $O(777.4\text{ nm}, 795.2\text{ nm})$  和  $746\text{ nm}$  附近  $N$  原子线(由  $742.9, 744.5, 747.1\text{ nm}$  三条谱线迭加)。等离

子体内 N 原子寿命短,很快复合成  $N_2$  分子<sup>[10]</sup>,所以 N 原子的荧光谱线也相对较弱。发射光谱中没有出现  $N_2^+$  ( $391.4 \text{ nm } B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+$ )<sup>[11]</sup>、 $O_2^+$  和  $O^+$  的荧光谱线。

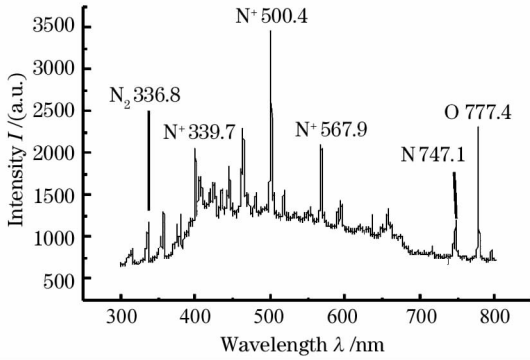


图 2 等离子体发射光谱

Fig. 2 Emitting spectrum of plasma

表 1 谱线谱线归属

Table 1 Assignment for spectrum

Wavelength/(nm) (experimental)	Particles	Spectrum assignment
307.0	OH	$A^2 \Sigma^+ (v'=0) \rightarrow X^2 \Pi (v''=0) R$
309.8	OH	$A^2 \Sigma^+ (v'=0) \rightarrow X^2 \Pi (v''=0) P$
315.8, 336.8, 357.6	$N_2$	$C^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g$
399.7	$N^+$	$3p(^1D) \rightarrow 3s(^1P^0)$
444.9	$N^+$	$3d(^1D^0) \rightarrow 3p(^1P)$
463.3	$N^+$	$3p(^3P) \rightarrow 3s(^3P^0)$
500.5	$N^+$	$3d(^3F^0) \rightarrow 3p(^3D)$
517.8	$N^+$	$3d(^5D) \rightarrow 3p(^5P^0)$
567.9	$N^+$	$3p(^3D) \rightarrow 3s(^3P^0)$
594.3	$N^+$	$3p(^3D) \rightarrow 3s(^3P^0)$
656.8	H	$n = 3 \rightarrow n = 2$
742.9	N	$3p(^4S^0) \rightarrow 3s(^4P)$
744.5	N	$3p(^4S^0) \rightarrow 3s(^4P)$
747.1	N	$3p(^4S^0) \rightarrow 3s(^4P)$
777.4	O	$3p(^5P) \rightarrow 3s(^5S^0)$
795.2	O	$3d(^3F^0) \rightarrow 3s(^3D^0)$

### 3.2 $N_2$ 与 $N^+$ 荧光信号时间分辨测量

放电等离子体中  $N^+$  的荧光辐射对应的上能级电子组态为  $2s^2 2p(^2P^0) 3p$  和  $2s^2 2p(^2P^0) 3d$ , 能级高度介于 20 eV 和 23.6 eV 之间。为了进一步获得放电等离子体中  $N^+$  的时间行为,实验选取  $N_2$  (336.8 nm),  $N^+$  (500.5 nm,  $3d(^3F^0) \rightarrow 3p(^3D)$ ),  $N^+$

(399.7 nm,  $3p(^1D) \rightarrow 3s(^1P^0)$ ) 荧光信号作时间分辨测量。

实验选取下降沿比较陡峭的放电电流波形作为数字示波器的触发信号,并将该下降沿 10% 处的起始时刻定为时间基准的零时刻,得到  $N_2$  (336.8 nm),  $N^+$  (500.5 nm),  $N^+$  (399.7 nm) 荧光信号的时间分辨谱如图 3 示。从图可以看出放电等离子体中  $N_2$  (336.8 nm) 荧光信号首先出现,  $N^+$  (500.5 nm, 399.7 nm) 荧光信号较  $N_2$  (336.8 nm) 荧光信号有一定的延迟,几乎同时产生。扣除光栅单色仪以及光电倍增管引起的时间延迟约 30 ns, 计算上述粒子荧光信号出现时刻与电流信号下降沿的时间差约为: 26 ns ( $N_2$  336.8 nm)、51 ns ( $N^+$  399.7 nm)、49 ns ( $N^+$  500.5 nm)。图 3 中  $N^+$  荧光信号出现前的振荡是由电磁干扰引起,当没有荧光信号进入单色仪时,  $N^+$  荧光信号消失,电磁干扰信号仍存在;当有荧光进入单色仪时,  $N^+$  荧光信号出现,通过这种方法能够确认  $N^+$  荧光信号及其起始时刻。实验时间分辨测量精度约为 1 ns。

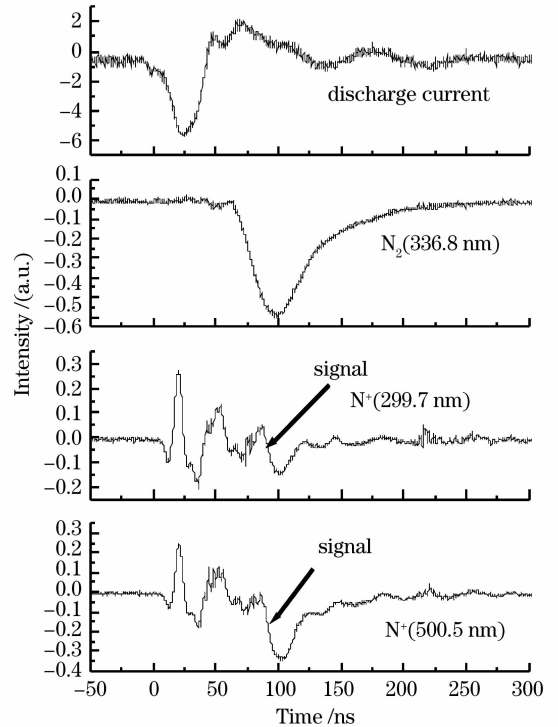


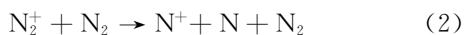
图 3 时间分辨光谱

Fig. 3 Time resolved spectroscopy

在每个放电周期内,等离子体的形成总是首先以快电子与  $N_2$  分子、 $O_2$  分子发生非弹性碰撞开始。碰撞使  $N_2$  分子、 $O_2$  分子跃迁到激发态,甚至电离、分解,产  $N_2^+$ 、 $O_2^+$  和 N、O。激发态的  $N_2$  ( $C^3 \Pi_u$ ) 分子跃迁至  $N_2$  ( $B^3 \Pi_g$ ) 态产生  $N_2$  第二正带系,其中包

括  $N_2$  336.8 nm 荧光信号。因此荧光信号时间分辨测量中  $N_2$  (336.8 nm) 荧光信号首先出现。 $N^+$  (399.7 nm)、 $N^+$  (500.5 nm) 荧光信号起始时刻仅相差 2 ns, 可以推断放电等离子体内两荧光信号几乎同时出现, 即  $2s^2 2p(^2P^0) 3p$  和  $2s^2 2p(^2P^0) 3d$  两电子组态的  $N^+$  在同一过程中产生。放电等离子体中  $N^+$  荧光信号相对  $N_2$  荧光信号延迟约 25 ns, 由此可知激发态的  $N^+$  是在激发态  $N_2(C^3 \Pi_u)$  产生后 25 ns 出现。

放电等离子体内  $N^+$  主要有两条产生通道<sup>[5,12,13]</sup>:  $e-N_2$  的离解反应(1)式;  $N_2^+-N_2$  电荷交换离解反应(2)式。



电子与  $N_2$  分子的直接离解反应(1)式能量阈值为 24.29 eV, 电子平均能量( $kT_e$ )为 3.3 eV 时, 碰撞过程反应速率常数  $k = 2.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。 $N_2^+ - N_2$  电荷交换离解反应(2)式能量阈值约为 18 eV。当  $E_{\text{coll}} > 17.4 \text{ eV}$  时(2)式反应速率常数  $k \geq 7.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。目前实验尚不能确认两种反应中哪一种作为  $N^+$  产生的主要通道。

## 4 结 论

本文采用针-针电极, 在大气压条件下得到了稳定的脉冲流光放电等离子体。等离子体的发射光谱分析表明, 等离子体发射光谱具有连续谱带和分立谱叠加的结构, 分立谱主要归属为等离子体内  $N_2 C^3 \Pi_u \rightarrow B^3 \Pi_g$ 、 $N^+$ 、 $N$ 、 $O$  的荧光跃迁。实验还对  $N_2$  (336.8 nm)、 $N^+$  (500.5 nm)、 $N^+$  (399.7 nm) 荧光信号作了时间分辨测量, 结果表明,  $N^+$  荧光信号相对  $N_2$  荧光信号延迟约 25 ns。实验所得脉冲流光放电等离子体中  $N^+$  的主要产生通道包括  $e-N_2$  的离解反应和  $N_2^+-N_2$  电荷交换离解反应。

## 参 考 文 献

1 Takeshi Sakamoto, Haruaki Matsuura, Hiroshi Akatsuka. Spectroscopic study on the vibrational populations of  $N_2 C^3 \Pi$  and  $B^3 \Pi$  states in a microwave nitrogen discharge[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(023307): 1~7

2 Liu Liying, Zhang Jialiang, Ma Tengcai *et al.*. Measurement of rotational temperature in  $N_2$  DC glow discharge by optical emission spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(6): 1013~1018  
刘莉莹, 张家良, 马腾才等. 用发射光谱法测量氮气直流辉光放电的转动温度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(6): 1013~1018

3 I. Nagao, M. Nishida, K. Ukimura *et al.*.  $NO_x$  removal using nitrogen gas activated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure[J]. *Vacuum*, 2002, **65**: 481~487

4 F. Leipold, A. Fateev, Y. Kusano *et al.*. Reduction of NO in the exhaust gas by reaction with N radicals[J]. *Fuel*, 2006, **85**: 1383~1388

5 O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad *et al.*. Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(10): 4781~4794

6 Zhang Jing, Lü Fugong, Xu Yong *et al.*. Chemical kinetics of the removal of formaldehyde in dielectric barrier discharges[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 1425~1431  
张静, 吕福功, 徐勇等. 介质阻挡放电脱除甲醛的化学动力学[J]. *物理化学学报*, 2007, 1425~1431

7 Li Xiaoyin, Lin Zhaoxiang, Liu Yuyan *et al.*. Spectroscopic study on the behaviors of the laser induced air plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1051~1056  
李小银, 林兆祥, 刘煜炎等. 激光大气等离子体光谱特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1051~1056

8 Wang Wenchun, Liu Feng, Zhang Jialiang *et al.*. Study of radicals in pulsed corona discharge by emission spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(11): 1288~1292  
王文春, 刘峰, 张家良等. 利用发射光谱研究脉冲电晕放电中的自由基[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(11): 1288~1292

9 Costel Bilouiu. Nitrogen dissociation degree in the diffusion region of a helicon plasma source obtained by atomic lines to molecular band intensities ratio[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(053303): 1~11

10 Zhao Huaqiao. Plasma Chemistry and Processing[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1993. 67~68  
赵化桥. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993. 67~68

11 A. P. Yalin, R. N. Zare, C. O. Laux *et al.*. Temporally resolved cavity ring-down spectroscopy in a pulsed nitrogen plasma [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(8): 1408~1410

12 Tang Shukai, Wang Wenchun, Liu Jiahong *et al.*. Diagnosis of nitrogen plasma generated by High voltage pulsed Corona discharge via molecular mass spectroscopy[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2000, **20**(5): 322~325  
唐书凯, 王文春, 刘佳宏等. 高压脉冲电晕放电氮等离子体的分子束质谱诊断研究[J]. *真空科学与技术*, 2000, **20**(5): 322~325

13 Zhang Liangzhu. The role of ions ( $N^+$ ) in the dissociation of nitrogen in a direct-current glow discharge[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(4): 920~924