

文章编号: 1001-3806(2013)05-0642-05

自持体放电的发射光谱研究

杨晨光, 徐勇跃, 左都罗*

(华中科技大学 光学与电子信息学院 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

摘要: 自持体放电又称大气压脉冲放电或脉冲辉光放电, 是一种利用微秒-亚微秒量级脉冲在大气压下获得大体积等离子体的放电形式。为了测量自持体放电过程中气体温度的演化, 采用光谱拟合的方法, 对氮分子第二正带光谱进行了理论分析。并对两套横向激励大气压 (TEA) 气体激光器放电系统 (准分子放电腔快放电系统, TEA CO₂ 激光器放电腔慢放电系统) 的等离子体时域分辨分子光谱进行了测量, 并拟合了气体转动温度, 取得了两种不同放电结构放电过程中气体温度演化的数据。结果表明, 准分子放电腔快放电过程中总的能量注入密度为 $1.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 时, 温度升高 92K, TEA CO₂ 激光器放电腔慢放电过程中总的能量注入密度为 $7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 时, 温度升高约 50K, 两套系统温度升高比对应于总的注入能量密度比。这一结果对研究自持体放电机理提高放电稳定性是有帮助的。

关键词: 光谱学; 自持体放电; 分子光谱; 等离子体发射光谱; 气体温度

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.05.017

Study on emission spectrum of self-sustained volume discharge

YANG Chen-guang, XU Yong-yue, ZUO Du-luo

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to measure the evolution of gas temperature during self-sustained volume discharge, the second positive spectra of nitrogen was analyzed using fitting spectra method. Plasma time-domain resolution molecular spectra of two transversely excited atmospheric (TEA) gas laser discharge systems (excimer laser fast discharge system and TEA CO₂ laser slow discharge system) were measured. Gas rotational temperature was fitted to obtain the data of gas temperature evolution of two discharge structures. The results show that the rising temperature is 92K while the total of inject energy density is $1.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ of excimer laser fast discharge system and the rising temperature is 50K while the total of inject energy density is $7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ of TEA CO₂ laser slow discharge system. The ratio of the rising temperature of these two systems is proportional to the ratio of the inject energy density of these two systems. These results are helpful to study self-sustained volume discharge mechanism and improve discharge stability.

Key words: spectroscopy; self-sustained volume discharge; molecular spectra; plasma emission spectrum; gas temperature

引言

自持体放电又称脉冲辉光放电、大气压脉冲放电, 广泛地应用于横向激励大气压 (transversely excited atmospheric, TEA) CO₂ 激光器、准分子激光器的抽运、等离子体离子注入等领域^[1-2]。在自持体放电等离子体研究中, 除了电子密度、电子温度、离子

能量之外, 中性气体温度也是一个非常重要的参量^[3-4]。特别是在高重频气体激光器的研究中, 气体温度对于放电稳定性、辉光-弧光转化、激光输出功率、激光光束质量都有重要的影响^[1]。另外, 在等离子体增强化学气相沉积、等离子体刻蚀等应用中, 中性气体温度也是重要的参量^[5-7]。

由于 N₂ 与重粒子间的转动平动能交换比它与电子间的交换快, 所以它的转动分布能很快与中性气体达到热平衡。因此, 测量 N₂ 的分子光谱带系的转动温度是测量等离子体中性气体温度的一个便捷的方式。即便是不包含 N₂ 的等离子体, 也可以通过加

作者简介: 杨晨光 (1986-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为气体激光器与放电等离子体。

* 通讯联系人。E-mail: zuoduluo@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2012-11-09; 收到修改稿日期: 2012-12-19

入微量 N_2 的方法对等离子体温度进行测量。由于它的简单性与高度敏感性,发射光谱法(optical emission spectrometry, OES)是最为通用的测量方式。通常 N_2^+ 第一负带、 N_2 第二正带以及 N_2 第一正带都可用于测量等离子体温度。而在高压放电等离子体中,第二正带光谱最为常用^[8-9]。

本文中利用带像增强电荷耦合器(intensified charge-coupled device, ICCD)相机的高分辨光谱仪观测放电过程中的 N_2 第二正带的时间分辨发射光谱,进而拟合出中性粒子温度随时间的演化。并且对比了两种不同放电结构的观测结果。

1 谱线结构

N_2 第二正带光谱是从 $C^3\Pi_u$ 向 $B^3\Pi_g$ 跃迁时发射出的光谱。它是一个三重态的系统,并且随着转动量子数 J 的增加由洪德类型 a 向洪德类型 b 过渡(自旋脱耦)。谱线的波数由上下能级的电子项值 E (最小电子能)、振动项值 G (振动能)、转动项值 F (转动能)三部分差之和决定。最小电子能为定值,振动项值(振动能)计算较为简单:

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 \quad (1)$$

式中, ν 为振动量子数, ω_e 与 $\omega_e x_e$ 分别为振动频率以及它的非谐振子二次项修正。在不考虑 Λ 型分裂的情况下,对任意程度的自旋脱耦转动项值(转动能)由下式决定^[10]:

$$F_1(J) = B_\nu[J(J+1) - \sqrt{Z_1 - 2Z_2}] - D_\nu\left(J - \frac{1}{2}\right)^4 \quad (2)$$

$$F_2(J) = B_\nu[J(J+1) + 4Z_2] - D_\nu(J + 1/2)^4 \quad (3)$$

$$F_3(J) = B_\nu[J(J+1) + \sqrt{Z_1 - 2Z_2}] - D_\nu\left(J + \frac{3}{2}\right)^4 \quad (4)$$

其中,

$$Z_1 = A^2 Y(Y-4) + \frac{3}{4} + 4J(J+1) \quad (5)$$

$$Z_2 = \frac{[A^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} - 2J(J+1)]}{3Z_1} \quad (6)$$

式中, J 和 A 分别为转动量子数与轨道量子数;转动常数 B_ν, D_ν 以及自旋-轨道常数 A_ν 与转动常数 B_ν 的比 Y 在不同的振动态下都有细微的差别。依据洪德类型 a 跃迁定则,同一上能级会存在 $P_{11}, P_{22}, P_{33}, R_{11}, R_{22}, R_{33}$ 6 条强支和 Q_{22}, Q_{33} 两条弱支。如

果依据洪德类型 b,则会出现 19 条谱线,而其中的强支与类型 a 的 6 条相同。

谱线辐射强度 $I_{n\nu'J'}^{n''\nu''J''}$ 等于上能级粒子数密度 $N_{n\nu'J'}$ 、爱因斯坦跃迁几率 $A_{n\nu'J'}^{n''\nu''J''}$ 和单光子能量 hc/λ 的乘积。 n, ν, J 分别为为主量子数,振动量子数和转动量子数,“'”和“''”分别表示上下能级, h 表普朗克常数, c 为光速, λ 为光波波长。上能级粒子数密度为^[3]:

$$N_{n\nu'J'} = N \frac{2\Phi_J(2S+1)(2J'+1)}{Q_e Q_\nu Q_r \sum_{\Sigma=-S}^S \left[-\left(\frac{hc}{k_B T}\right) A_{\nu'} \Lambda \Sigma \right] \exp\left\{ -\left(\frac{hc}{k_B T}\right) [T_e + G_\nu(\nu') + F_r(J')] \right\}} \quad (7)$$

式中, $T_e, G_\nu(\nu'), F_r(J'), Q_e, Q_\nu, Q_r$ 分别为电子、振动、转动的项值与分布函数, N 为上能级总密度,交替因子 Φ_J 是核自旋量子数 I 的函数,氮分子的对称能级 $\Phi_J = \frac{2}{3}$;反对称能级 $\Phi_J = \frac{1}{3}$ 。不考虑 Λ 型分裂^[11],每条谱线实际上是对称能级与反对称能级两个能级的和。 $2S+1$ 为自旋多重态。爱因斯坦跃迁几率的表达式为^[3]:

$$A_{n\nu'J'}^{n''\nu''J''} = \frac{A_{n\nu''J''}^{n'\nu'J'}}{(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S+1)(2J'+1)} \quad (8)$$

式中, $S_{JJ'}$ 为线强因子(亨耳-伦敦因子)。当 $\Lambda=0$ 时, $\delta_{0,\Lambda}=1$,其它取 0。克罗内克符合线强因子 δ 的计算公式非常复杂,这里就不赘述了,图 1 中给出了氮分子第二正带跃迁 6 条强支的线强因子。

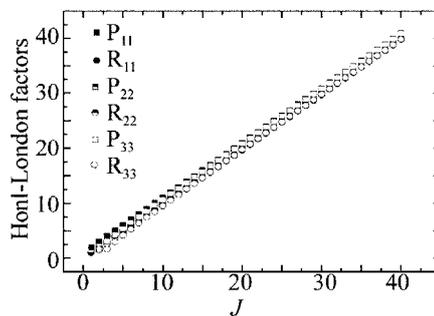


Fig. 1 Honl-London factors of six strong branches of the second positive N_2 system

带系跃迁几率为^[3]:

$$A_{n\nu'}^{n''\nu''} = \frac{64\pi^4}{3h\lambda^3} q_{\nu'\nu''} |R_e|^2 \quad (9)$$

式中, $q_{\nu'\nu''}$ 为弗兰克-康登系数, $|R_e|^2$ 为电子-振动跃迁动量的平方。综合起来,对于某一带系(上下振动能级相同的跃迁),谱线辐射强度的表达式可以写成^[3]:

$$I_{n'v'J'}^{n''v''J''} = \text{constant} \frac{S(\lambda) \Phi_{J'} S_{J''}}{k_B T \lambda^4} \times \exp \left\{ - \left(\frac{hc}{k_B T} \right) [A_{v'} \Delta \Sigma + B_{v'} J'(J' + 1)] \right\} \quad (10)$$

式中, $S(\lambda)$ 为整个光学系统的响应系数, T 为转动温度。值得注意的是, 这里简化的表达式 $A_{v'} \Delta \Sigma + B_{v'} J'(J' + 1)$ 代替前式中转动项值 ($F_r(J')$), 在计算强度值时是一个好的近似, 而在计算谱线位置时不适用。

使用 Pseudo-Voigt 函数模拟光谱展宽^[3]:

$$f(p, w) = p \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \exp \left[- \frac{4 \ln 2}{w^2} (\lambda - \lambda_0)^2 \right] + (1 - p) \frac{2}{\pi} \frac{w}{w^2 + 4(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (11)$$

式中, 第 1 项为高斯展宽函数, 第 2 项为洛伦兹展宽函数, p 与 $1 - p$ 分别为两种展宽的线形比, w 为半峰全宽, λ_0 为中心谱线位置。图 2a 中给出室温 (300K) 下, $p = 0.5, w = 0.02 \text{ nm}$ 时, 0 能级到 2 能级跃迁的光谱带系的拟合光谱; 图 2b 中给出了 6 条强支转动量子数从 1 到 40 每条谱线的位置与强度。

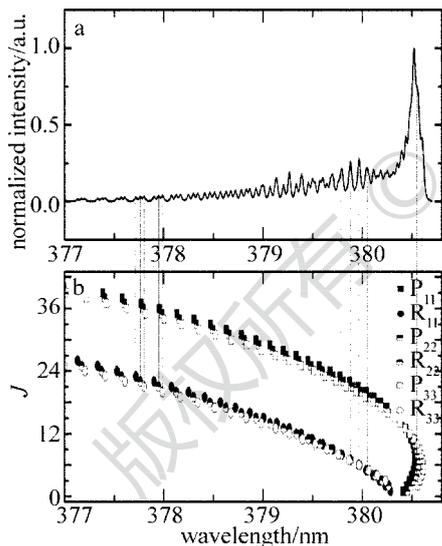


Fig. 2 a—the fitted second positive 0 ~ 2 band N_2 spectrum b—the corresponding wavelength diagram of extension center

2 实验与模拟方法

如图 3 所示, 本文中使用了光栅光谱仪 (PI-750) 搭配 ICCD 相机 (PI-MAX 1300) 测量了实验自制的两种放电装置 (准分子放电腔快放电, TEA CO_2 放电腔慢放电) 的时间分辨氮分子第二正带分子光谱, 并且同时使用高压探头在示波器上记录放电电压波形。准分子放电腔快放电在 $2.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 氙气

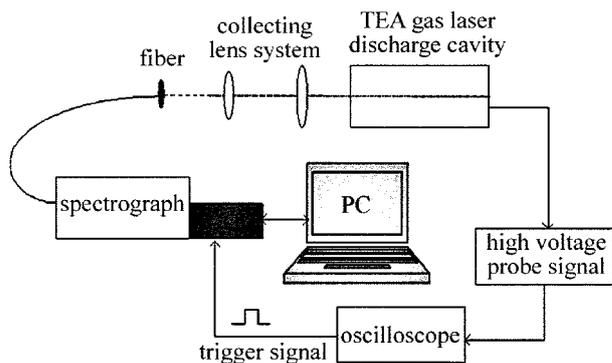


Fig. 3 Schematic diagram of spectrum and discharge waveform

中进行, 放电电压为 700V; TEA CO_2 放电腔慢放电在 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ CO_2 激光器工作气体中进行, 放电电压为 26kV。通过充电电压与储能电容计算, 准分子快放电单次注入能量为 2.4J, TEA CO_2 慢放电单次注入能量为 84.5J。通过等离子体辉光成像观测的方式得到了放电截面的尺寸, 结合电极长度, 得到两者的放电体积: 准分子快放电 $15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$, CO_2 慢放电 $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 。

由于 TEA 气体激光器特有的横向大体积放电抽运方式以及复杂的气体循环冷却系统, 气体放电的发光只能通过输出窗收集。本文中利用 ZEMAX 光学设计软件设计了一个双透镜光束收集系统。该双透镜光束收集系统相对于单透镜收集光强提高了 3 倍, 相对于直接用光纤接收光强提高了 15 倍。

实验中测量的光谱首先通过光谱仪响应校准, 再输入自主编写的温度拟合软件中, 拟合出转动温度, 计算出相应的波长漂移、拟合方差。本文中未使用原子灯标定的方法事先确定拟合时使用的线形比 p 与半峰全宽 w , 而是设定一个合理的参量范围, 以方差最小为原则得到拟合的参量值, 并返回拟合的方差 χ^2 与波长漂移 $\Delta \lambda$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 准分子放电腔实验

首先测量了实验室自制的准分子放电腔中纯氙气的放电实验。如图 4 所示, 整个放电主脉冲下降沿持续时间约为 55ns (874ns 至 929ns), 而可探测的发光时间约为 30ns (从 870ns 到 900ns)。由于 ICCD 相机最短曝光时间为 8ns, 这里设定的曝光时间为 10ns, 依次采集了 3 帧光谱。图 5 中给出了经过光谱仪响应校准后归一化的实验光谱与拟合光谱曲线。由于不同振动带跃迁的辐射强

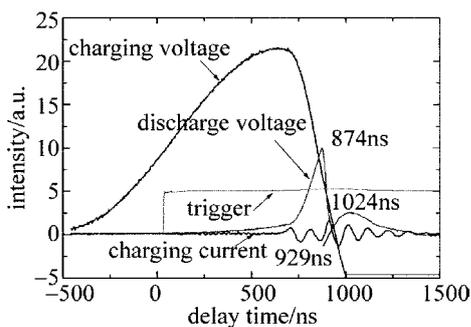


Fig. 4 Fast discharge pulse waveform of excimer laser

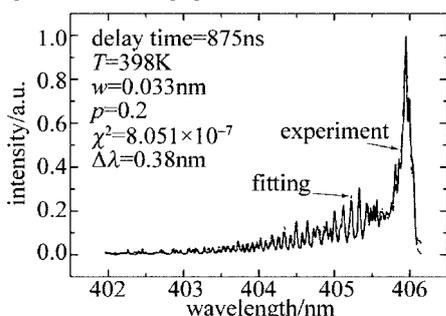


Fig. 5 N_2 spectra of second positive 0~3 band at 875ns

度不同,造成不同带系的拟合方差也不同,这里选取了拟合方差最小的 0 能级到 3 能级振动带跃迁拟合温度结果,如表 1 所示。可以看出,随着放电的发展短时间内气体温度迅速上升了 92K。正是由于气体放电过程中温度的迅速上升,造成了放电后的激波发展。

Table 1 Gas rotational temperatures in the main pulse of excimer laser fast discharge

delay time/ns	875	885	895
rotational temperature/K	398	444	490

3.2 TEA CO_2 激光器放电腔实验

与准分子快放电不同,如图 6 所示,实验室自制的 TEA CO_2 激光器放电主脉冲持续时间更长,下降沿约 110 ns,而且二次脉冲更加明显。从发光强度也可以看出,准分子快放电二次脉冲光谱无法分辨,而 TEA CO_2 激光器慢放电二次发光则不同。

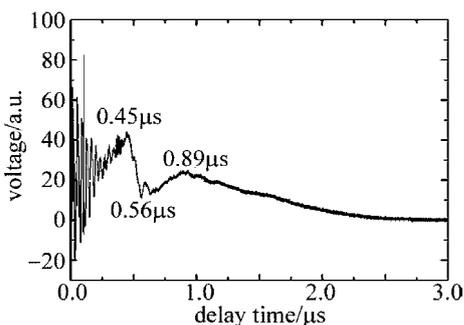


Fig. 6 Pulse waveform of TEA CO_2 laser slow discharge

同样拟合后选取了方差最小的 0~3 振动带的

拟合转动温度。从图 7 中可以看出,在主脉冲过程中,气体温度有所上升(约 50K)小于快放电过程中温度的升高。在二次放电过程中,气体温度下降明显。由于二次放电发光远小于主脉冲,所以采集曝光时间扩大到 50ns。

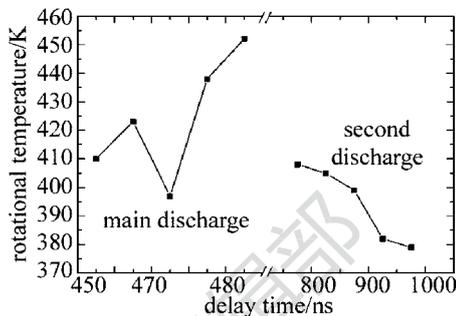


Fig. 7 Gas rotational temperature of TEA CO_2 laser slow discharge

由发电参量推算出两种放电方式单位体积注入能量密度分别为:准分子快放电时为 $1.3 \times 10^5 J/m^3$; TEA CO_2 慢放电时为 $7 \times 10^4 J/m^3$ 。虽然放电注入能量只有一部分转移到中性气体温度升高,但放电注入能量与气体温度升高有粗略的正比对应关系。并且由此可以看出,即使是 TEA CO_2 慢放电,在 100ns 的放电过程中,等离子体中心区域的中性气体与周围环境的热量交换过程也是可以忽略不计的,对于中心气体温度的升高没有产生明显的影响。而在主脉冲后期,气体自身膨胀、边界产生向上下游的激波以及其它热量交换过程使得中心区域温度降低明显。

4 结论

详述了利用氮分子的第二正带光谱拟合出转动温度,进而得到等离子体中性气体温度的拟合方法;对实验室自制的两套 TEA 气体激光器放电系统(准分子放电腔快放电、TEA CO_2 激光器放电腔慢放电)放电等离子体的时域分辨分子光谱进行测量并拟合出放电过程中气体温度的变化。准分子放电腔快放电过程中总的能量注入密度为 $1.3 \times 10^5 J/m^3$ 时,温度升高 92K, TEA CO_2 激光器放电腔慢放电过程中总的能量注入密度为 $7 \times 10^4 J/m^3$ 时,温度升高约 50K,两套系统温度升高比对应于总的注入能量密度比。对于亚微秒脉冲,放电主脉冲的注入能量决定着放电过程中的气体温度升高,而脉冲下降沿持续时间的影响不大。在主脉冲后期,气体自身膨胀以及激波等热交换过程明显,使得气体温度下降明显。

参 考 文 献

- [1] OSIPOV V V. Self-sustained volume discharge[J]. *Physics-Uspekhi*,2000,43(3): 221-241.
- [2] APOLLONOV V V. High-power self-controlled volume-discharge-based molecular lasers[J]. *Optical Engineering*,2004,43(1): 1-18.
- [3] BILOIU C,SUN X,HARVEY Z,*et al.* An alternative method for gas temperature determination in nitrogen plasmas; fits of the bands of the first positive system($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$) [J]. *Journal of Applied Physics*,2007,101(7): 073303.
- [4] YANG Ch G, XU Y Y, ZUO D L. Temperature characteristic of cathode sheath in high-pressure volume discharge derived from emanating shock wave [J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(12):125201.
- [5] BILOIU C,SUN X,HARVEY Z,*et al.* Determination of rotational and vibrational temperatures of a nitrogen helicon plasma[J]. *Review of Scientific Instruments*,2006,77(10): 10F117.
- [6] MARIOTTI D, SANKARAN R M. Perspective on atmospheric-pressure plasmas for nanofabrication [J]. *Journal of Physics*, 2011,44(17):174023.
- [7] MARIOTTI D, SANKARAN R M. Microplasmas for nanofabrication synthesis[J]. *Journal of Physics*,2010, D43(32):323001.
- [8] LAROUCSI M, LU X P. Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications [J]. *Applied Physics Letter*,2005,87(11): 113902.
- [9] SAKAMOTO T, MATSUURA H, AKATSUKA H. Spectroscopic study on the vibrational population of N_2 $C^3\Pi$ and $B^3\Pi$ states in a microwave nitrogen discharge [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007,101(2): 023307.
- [10] HERZBERG G. *Molecular spectra and molecular structure I: spectra of diatomic molecules* [M]. Malabar, India: Krieger, 1989:159.
- [11] ROUX F, MICHAUD F. High-resolution Fourier spectrometry of $14 N_2$: analysis of the (0-0), (0-1), (0-2), (0-3) bands of the $C^3\Pi_u \sim B^3\Pi_g$ system[J]. *Canadian Journal of Physics*,1989,67(1):143.