

## 常压氩/氮射频容性放电冷等离子体的发射光谱诊断

李寿哲, 武 启, 徐茂春, 李 宏, 王永兴

大连理工大学物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024

**摘 要** 实验中在大气压下在射频(13.56 MHz)容性耦合的平板形金属电极的构型中实现了氩/氮射频  $\alpha$  模式的辉光放电。首先, 采用发射光谱的方法测量了氮分子( $C^3\Pi_u$ )谱线随氮气含量的变化; 其次, 使用玻耳兹曼斜率法估算了 OH 谱带( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ )的转动温度, 并得到等离子体温度随输入功率的变化规律。最后, 选取氮的第二正带( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ )的三组顺序带组对分子的振动温度进行了研究。实验结果表明: 随着氮气流量的增加, 氮分子谱线强度值先增加后减小, 并在氮气流量为  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  附近达到极大值; 气体温度随着输入功率的增加而增加, 当输入功率从 30 W 增加到 210 W 时, 对应的气体温度从 342 K 增加到 523 K; 随着掺入氮气的流量从  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  增加到  $140 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 振动温度保持在 1 800 K 值附近基本上不受影响。

**关键词** 大气压射频辉光放电; 玻耳兹曼斜率法; 转动温度; 振动温度

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2891-05

### 引 言

由于大气压射频辉光放电冷等离子能够在气体温度较低( $\leq 200^\circ\text{C}$ )的情况下产生大量物理化学活性的粒子<sup>[1]</sup>, 因此, 在薄膜制备、化学刻蚀、杀菌消毒以及各种材料表面改性等领域有着广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。到目前为止, 大多数研究者以氦气为工作气体获得了均匀稳定的辉光放电, 并且适当加入氧气、 $\text{CF}_4$  等气体在材料刻蚀和气相化学沉积等应用方面做了相关研究<sup>[3, 4]</sup>。由于氦气价格昂贵, 并且在大气压放电下氦气消耗量较大, 因此用廉价的氩气取代氦气有着非常重要的意义。在实际的应用中, 放电等离子体中活性粒子的种类及浓度直接影响处理的效率和质量, 人们往往期待在氩气中掺入适量的氧气或氮气来获得更多的活性粒子。Wang 等<sup>[5]</sup>和 Lim 等<sup>[6]</sup>以氩氧混合气体为工作气体(氧氩混合比小于 1%), 在大气压下实现了射频均匀辉光放电。清华大学 Li 等<sup>[7]</sup>实现了大气压纯氮气射频辉光放电, 并且发现在大气压纯氮气只能稳定工作在  $\gamma$  放电模式。由于  $\gamma$  模式放电具有放电面积小、易转化成弧放电等缺点, 在实际应用中人们更希望获得均匀稳定的  $\alpha$  放电模式。因此, 在大气压下实现大面积、均匀稳定的氩/氮射频辉光放电是一项挑战性的研究工作。

本文采用一种新型的等离子体发生器, 在大气压下实现了大面积、均匀稳定氩/氮射频  $\alpha$  模式辉光放电。使用发射光谱的方法测定了等离子体中氮分子( $C^3\Pi_u$ )、气体温度以及振动温度随外界条件的变化规律。

### 1 实验装置

大气压平板形射频放电等离子体实验装置如图 1(a)所示。该装置的主体部分是两个尺寸均为  $6 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$  不锈钢水冷电极, 电极板的间距设置为 1.6 mm, 上极板经过匹配器由 13.56 MHz 的射频电源驱动, 下极板接地构成容性耦合放电形态。反应气体由发生器的一端输入, 其流量由气体质量流量计控制, 等离子体射流从发生器的另一端喷出。图 (b)给出了反应器中电极结构的具体尺寸比例以及外加功率为 90 W, 氮气占氮氩混合气体流量比为 0.75% 时的放电图片。实验过程中, 氩气的流量为  $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 电压信号由 Tektronix 公司型号为 P6015A 高压探头测得, 电流信号则由型号为 Pearson 6585 的电流探头测得。等离子体发出的光由分光计(acton research spectropro-2500i, 光栅  $1200/2400 \text{ 条} \cdot \text{mm}^{-1}$ )分光后, 再由 CCD 探测器( $1340 \times 400 \text{ pixels}$ )输出, 最后经计算机采集处理。

收稿日期: 2010-11-30, 修订日期: 2011-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50777004), 教育部留学回国人员科研启动基金项目(20071108)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介: 李寿哲, 1971 年生, 大连理工大学物理与光电工程学院副教授 e-mail: lisz@dlut.edu.cn

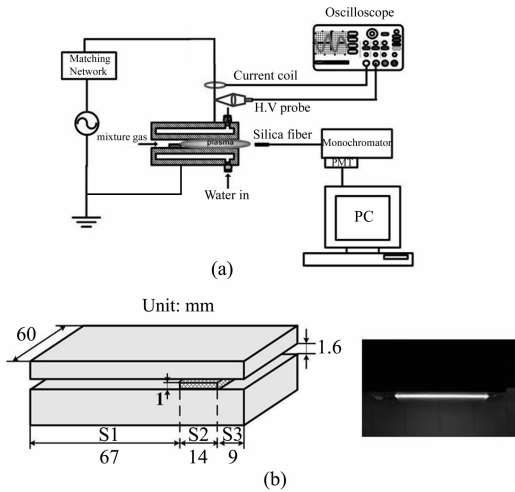


Fig. 1 (a) Schematic of the experimental setup, (b) sketch of the reactor with size labeled in units of mm and the discharge image

## 2 理论基础

### 2.1 玻耳兹曼斜率法测量气体温度

对于大气压冷等离子体而言, 气体分子与离子的频繁碰撞, 使得分子的转动自由度和平动自由度之间很容易达到动态平衡, 与之相应的等离子体温度通常与分子的转动温度相等。在这里由于探测到了很强的 OH(A-X) 的(0-0)谱带, 因此我们通过玻耳兹曼图解法对 300 nm 附近 OH(A-X) 的(0-0)转动谱带进行分析得到分子的转动温度, 从而得到等离子体的气体温度的信息<sup>[8,9]</sup>。

由于电子和分子的质量差别很大, 电子碰撞很难改变分子体系的角动量分布, 所以处在各个转动能级上的粒子数分布反映的是分子和其他重粒子的碰撞达到平衡的状态, 可以认为服从玻耳兹曼分布。对 OH 谱带(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>→X<sup>2</sup>Π)主要支带有 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> 和 P<sub>1</sub>。OH(ν=0, j'=0)的转动温度由 Q<sub>1</sub> 决定<sup>[8]</sup>, 式(1)给出转动谱线的相对强度<sup>[10]</sup>

$$I_{j'j''} = \frac{C_{\text{发}} \nu_{j'j''}^4}{Q_r} S_{j'j''} \exp\left(-\frac{F_{j'}(J)hc}{kT_{\text{rot}}}\right) \quad (1)$$

式中  $h$  是 Planck 常数,  $c$  是真空中光速,  $k$  是玻耳兹曼常数,  $C_{\text{发}}$  是发射系数,  $\nu_{j'j''}$  为跃迁波数,  $S_{j'j''}$  是亨耳-伦敦系数,  $F_{j'}(J)$  是振动态  $\nu$  的转动项; 对 Q 支而言, 相应的有  $S_{j'j''} = (2J'+1)/4$  和  $F_{j'}(J) = B_r J(J+1)$ , 其中  $B_r$  是振动态为  $\nu$  的转动常数, 查表取值 18.15 cm<sup>-1</sup>。对式(1)取自然对数进一步可得到

$$\ln\left(\frac{I}{2J'+1}\right) = A - \frac{B_r J'(J'+1)hc}{kT_{\text{rot}}} \quad (2)$$

其中,  $A$  为常数。以  $J'(J'+1)$  作为横坐标,  $\ln(I/(2J'+1))$  为纵坐标作图, 拟合实验数据可得到相应的拟合直线, 由其斜率便可确定 OH 的转动温度。

### 2.2 振动温度的确定

振动温度反映的是等离子体中分子振动能级的激发状态, 和等离子体内能量的存储和转移等物理过程密切相关。

等离子体内的电子密度以及电子温度直接影响着其分布。有关氮分子振动温度的测量的方法和实验结果有过很多的研究报道<sup>[11-13]</sup>, 根据本实验的放电特点我们选取氮的第二正带(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)的三组顺序带组对氮分子的振动温度进行了测量和分析。

在发射光谱中, 双原子分子带系的谱带强度由下式确定

$$I_{\nu'\nu''} = hc\nu A_{\nu'\nu''} N_{\nu'} \quad (3)$$

其中  $\nu'$  为发射光子的波数,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速,  $\nu'$  和  $\nu''$  分别为上下振量子数,  $A_{\nu'\nu''}$  相应两个量子态间的跃迁几率,  $N_{\nu'}$  为上能级量子态上的分子数。我们认为振动自由度处于平衡状态, 则振量子态上的粒子数分布满足玻耳兹曼分布

$$N_{\nu'} = N_0 e^{-E_{\nu'}/kT} \quad (4)$$

其中, 双原子分子的振动能级  $\nu'$  的振动能量  $E_{\nu'}$  为

$$E_{\nu'} = hc\omega_e\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e\left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e\left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (5)$$

式中,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  和  $\omega_e y_e$  是与双原子分子对应的常数, 就我们实验中的氮分子来说,  $\omega_e = 2035.0$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_e x_e = 17.08$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_e y_e = -2.15$  cm<sup>-1</sup>。由于式(5)后面的高级小项对计算结果的影响可以忽略, 在实际计算过程中我们可以只考虑前两项。

那么, 结合式(3)和(4)进一步可以得到

$$\ln \frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu A_{\nu'\nu''}} = C - \frac{E_{\nu'}}{kT} \quad (6)$$

其中  $C$  为常数, 同样以  $\ln(I_{\nu'\nu''}/\nu A_{\nu'\nu''})$  为纵坐标, 以  $E_{\nu'}$  为横坐标作图, 通过拟合实验数据获得的直线的斜率即可求得振动温度。表 1 中列出下面计算所用的参数<sup>[14]</sup>。

Table 1 The wavelengths and probabilities of N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>→B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) for various transitions<sup>[14]</sup>

$\nu' \rightarrow \nu''$	$\lambda_{\nu'\nu''}$	$A_{\nu'\nu''}/(10^6 \text{ s}^{-1})$
0-1	357.6	7.33
1-2	353.6	4.16
2-3	349.9	1.46
0-2	380.4	2.94
1-3	375.4	4.10
2-4	370.9	3.37
0-3	405.8	0.923
1-4	399.7	2.49
2-5	394.2	2.63

## 3 实验结果与讨论

用光纤获取光信号, 光纤探头垂直放置于窗口侧面, 所选用的光谱仪的光栅为 1200 G·mm<sup>-1</sup>, 采集光信号的入口狭缝宽度设为 30 μm, CCD 积分时间设定为 10 ms。在输入功率为 150 W, 氩气和氮气的流量分别为 10 L·min<sup>-1</sup> 和 160 mL·min<sup>-1</sup> 的条件下, 在 300~900 nm 范围内的全发射光谱

如图 2 所示。从图中可以分辨出强烈的氮分子( $C^3\Pi_u$ )及氩原子(Ar I)的谱线,在 306~310 nm 范围内还可以看出 OH (A-X)谱带,这是由于氩气中含有很少比例的水蒸气,氩等离子体中的亚稳态 Arm 和水蒸气之间反应产生的( $H_2O + Arm \rightarrow OH + H + Ar$ )<sup>[15]</sup>。

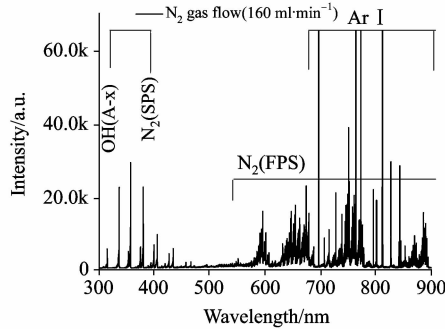


Fig. 2 Typical optical emission spectrum in range of 300~900 nm in Ar/N<sub>2</sub> plasma discharge

在氩气/氮气放电中,由于与氩原子的两个亚稳态能级  $1s_5$  (11.5eV) 和  $1s_3$  (11.7 eV) 对应的能量比氮的激发态  $N_2(C^3\Pi_u)$  的电位高,  $N_2$  该激发态的粒子布居数容易受到氩原子在与  $N_2$  碰撞时从亚稳态到基态跃迁时发生的能量转移的影响。因此,在氩气中掺入氮,由于激发态氩原子和氮分子的碰撞导致发生能量转移,使得  $N_2(C^3\Pi_u)$  的粒子布居数随着掺杂比例变化,从而会相应的引起氮的发射谱线强度的变化。有关氩氮混合气体放电中,氮气分子的发射谱线强度随氮气流量的变化的实验结果如图 3 所示。从图中可以看出,输入功率保持一定时,逐渐增加氮气的流量,氮气分子的发射谱线强度首先表现的是增加的趋势,在氮气流量为  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  附近达到一个峰值后减小。图中对应于不同发射谱线的三条曲线的变化趋势大致相同,其中与波长 337.1 nm 对应的谱线峰值强度随着氮气流量的增加,变化幅度较大,受氮气流量影响比较大。

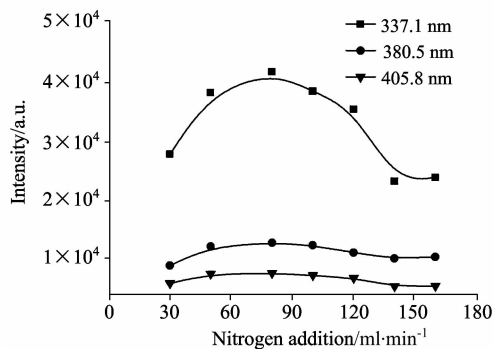


Fig. 3 Variation of emission intensity of N<sub>2</sub> excited state versus nitrogen flow rate at an input power of 150 W

由于在 306~310nm 处可以测到 OH 谱带 ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ),为此采用了玻耳兹曼图解法<sup>[16, 17]</sup>来估算 OH 自由基的转动温度。图 4(a)中给出了电源的输入功率 30 W,氮气占氮氩混合气体流比中为 0.5%时(氩气流量为  $10 \text{ L} \cdot$

$\text{min}^{-1}$ ),采用玻耳兹曼斜率法得到的转动温度值。图中使用玻耳兹曼斜率法估算出气体温度值为 342 K(约  $70^\circ\text{C}$ )。根据此方法,我们得到了不同功率下的气体温度值,如图 4(b)所示。从图中可以看出,气体温度随着输入功率的增加而增加,输入功率从 30 W 增加到 210 W 时,对应的气体温度从 342 K 增加到 523 K,温度变化了 180 K。等离子体的气体温度是表征等离子体内部做无规则运动的粒子平均平动能的量度,等离子体温度越高,说明等离子体内粒子的无规则运动越激烈。相应地,氩/氮放电等离子体内各种粒子参与化学反应就越激烈。

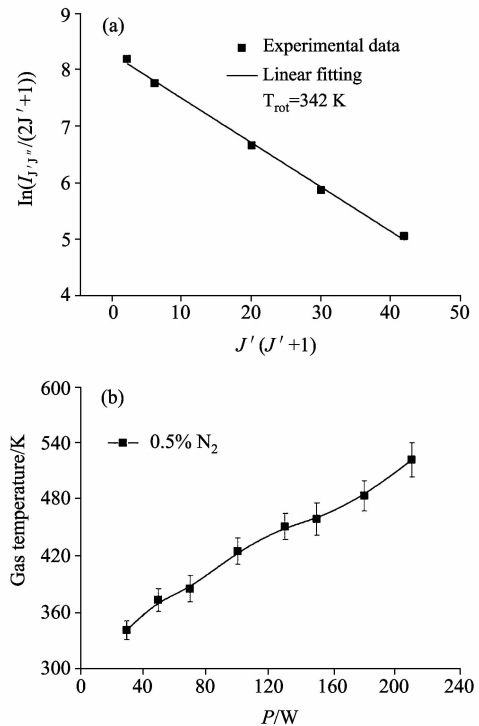


Fig. 4 (a) Estimation of rotational temperature by Boltzmann plotting and (b) plot of the gas temperature versus input power at a nitrogen-to-argon ratio of 0.5%

如图 2.2 节所述振动温度是表征大气压射频辉光放电等离子体特性的重要参数之一。为了得到较好分辨效果的氮分子谱线,我们测氮气分子的第二正带发射谱线时选用了光谱仪中  $2400 \text{ G} \cdot \text{mm}^{-1}$  的光栅来测量,在输入功率为 150 W 和氮气流量为  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下的实验结果如图 5(a)所示。可以清晰地分辨出三组顺序带组:  $\Delta\nu = -1(0-1, 1-2)$ ,  $\Delta\nu = -2(0-2, 1-3, 2-4)$  和  $\Delta\nu = -3(0-3, 1-4, 2-5)$ ,表 1 给出计算所用的参数。根据图 5(a)中和表 1 中数据可得出计算所用的参量  $E_{v'}$ ,  $\ln(I_{v'v''}/\nu A_{v'v''})$ 。并以它们作为坐标轴作图并标记相应的实验结果,如图 5(b)所示,图中  $\ln B = \ln(I_{v'v''}/\nu A_{v'v''})$ 。由此可以做出  $\Delta\nu = -1(0-1, 1-2)$ ,  $\Delta\nu = -2(0-2, 1-3)$  和  $\Delta\nu = -3(0-3, 1-4)$  的拟合直线,通过确定其斜率即可求得振动温度,经过如此计算得到的振动温度为 1 811 K。

图 6 给出了输入功率为 150 W 条件下等离子体的振动

温度随着掺入氮气含量的变化规律。图中实验结果显示,在输入功率一定时,当掺入氮气的流量从  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  增加到  $140 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时,振动温度在  $1\ 738$  到  $1\ 850 \text{ K}$  的范围内波动,变化幅度大大小于确定振动温度时的误差范围(在  $150 \text{ K}$  左右),因此我们认为振动温度随氮气含量的增加几

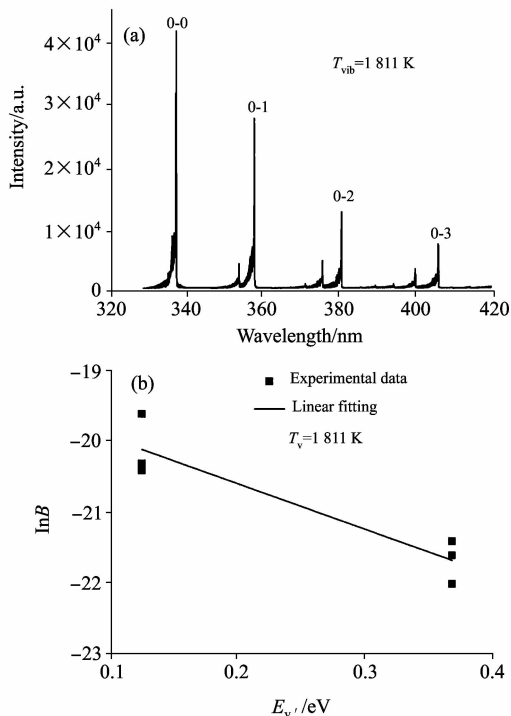


Fig. 5 (a) The spectrum of the second positive system of  $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  and (b) Typical Boltzmann plot for vibration temperature fitting

乎不变。可以推测出随着氮气含量的增加,对氮气分子的振动态能级上粒子数布居分布的影响很小。

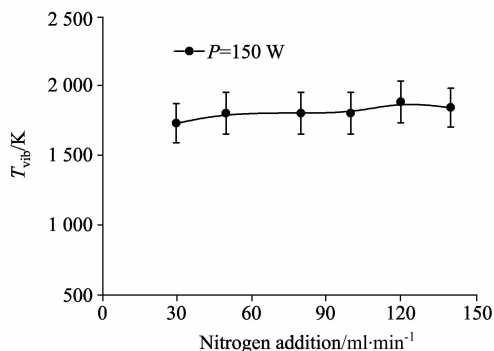


Fig. 6 Plot of vibration temperature versus the flow rate of nitrogen under the conditions of total gas flow rate of  $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  and input power of  $150 \text{ W}$

## 4 结论

本文采用  $13.56 \text{ MHz}$  的射频电源在大气压下实现了氩/氮混合气体的均匀稳定的  $\alpha$  模式辉光放电。并应用发射光谱分析手段测量了  $300 \sim 900 \text{ nm}$  范围内的发射谱线,并分析了激发态  $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$  发射谱线强度随氮气流量的变化规律;采用玻耳兹曼斜率法估算了气体温度随输入功率的变化规律;并使用顺序带组法估算了振动温度随氮气流量的变化规律。在输入功率  $150 \text{ W}$ , 氮气体积分数为  $0.8\%$  时,振动温度约为  $1\ 811 \text{ K}$ 。实验结果对于氩/氮射频辉光放电的实际应用提供了一定的参考价值。

## References

- [1] Schütze A, Jeong J Y, Babayan S E, et al. IEEE Trans. Plasma Sci., 1998, 26: 1685.
- [2] Laroussi M. Plasma Process Polym., 2005, 2: 391.
- [3] Babayan S E, Jeong J Y, Tu V J, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 1998, 7(3): 286.
- [4] Babayan S E, Jeong J Y, Schütze A, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2001, 10(4): 573.
- [5] Wang S, Schulz-vonder G V, Dobele H F. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(16): 3272.
- [6] Lim J P, Uhm H S, Li S Z. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 051504.
- [7] Wang H B, Sun W T, Li H P, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 161504.
- [8] Li Shouzhe, Huang Wentong, Wang Dezhen. Phys. Plasmas, 2009, 16: 093501.
- [9] Pellerin S, Cormier J M, Richard F, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 1996, 29: 726.
- [10] Herzberg G(赫兹堡). Molecular Spectra Molecular Structure, I (分子光谱与分子结构, 第1卷). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1983.
- [11] Kang Zhengde, Pu Yikang. Chin. Phys. Lett., 2002, 19(2): 211.
- [12] Macko P, Martiiovití V, Veis P. Czechoslovak. J. Phys., 2001, 51(5): 491.
- [13] Masoud N, Martus K, Figus M, et al. Contrib. Plasma Phys., 2005, 45(1): 30.
- [14] Shemansky D E, Broadfoot A L. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1971, 11: 1385.
- [15] Peter Bruggeman, Felipe Iza, Peter Guns, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2010, 19: 015016.
- [16] Li Shouzhe, Huang Wentong, Wang Dezhen. Phys. Plasmas, 2009, 16: 093501.
- [17] Laux C O, Spence T G, Kruger C H, et al. Plasma Sources Sci. Technol., 2003, 12: 125.

## Diagnostics of Atmospheric-Pressure Radio-Frequency Capacitively Coupled Ar/N<sub>2</sub> Plasma by Optical Emission Spectroscopy

LI Shou-zhe, WU Qi, XU Mao-chun, LI Hong, WANG Yong-xing

School of Physics & Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

**Abstract** An atmospheric-pressure Ar/N<sub>2</sub> glow discharge was achieved in  $\alpha$  mode stricken between bare metal plate electrodes by radio-frequency power supply at 13.56 MHz. The rotational temperature was determined by using the Boltzmann plot of the OH ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) radical and the variation tendency of the gas temperature versus the input power was obtained. Furthermore, the measurement of the sequences of vibrational bands of N<sub>2</sub> second positive system ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) is made and the vibrational temperature was determined correspondingly. The experiment results showed that the emission peaks of N<sub>2</sub> ( $C^3\Pi_u$ ) reached the maximum at the nitrogen flow rate of 80 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup> with increasing addition of nitrogen, the gas temperature increased from 342 to 523 K when the input power increased from 30 to 210 W, and the vibrational temperature changed slightly when the gas flow rate of nitrogen increased from 30 to 140 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>.

**Keywords** Atmospheric-pressure radio-frequency glow discharge; Boltzmann plot method; Rotational temperature; Vibrational temperature

(Received Nov. 30, 2010; accepted Mar. 12, 2011)