

基于发射光谱法的氩等离子体射流诊断研究

张大伟¹, 陈晓颖^{1,2}, 郝莎¹

(1. 沈阳理工大学自动化与电气工程学院, 辽宁 沈阳 110159;

2. 华东光电集成器件研究所, 江苏 苏州 215163)

摘要:利用等离子体进行材料表面处理,其电子温度和电子密度会对材料表面的活性成分产生重要影响。为研究等离子体射流电子温度和电子密度,采用针-环电极结构搭建等离子体放电及光谱诊断试验平台,在大气中实现稳定等离子体射流;利用光谱仪采集氩等离子体的光谱数据,分别采用玻尔兹曼曲线斜率法和斯塔克展宽法计算,并对分析等离子体射流尖端、射流尖端有无铜箔时等离子体射流的不同轴向位置、铜箔到射流喷嘴不同距离时射流作用在铜箔表面的电子温度和电子密度变化规律。结果表明:输入电压升高会导致电子温度升高,电子密度降低;等离子体电子温度随轴向距离增加而降低,电子密度随轴向距离先略微升高然后降低。尖端放置铜箔会在一定范围内对电子温度电子密度数值产生影响。当铜箔到射流喷嘴距离增加时,铜箔表面电子温度先上升后下降,电子密度先下降后上升。且外施电压增加,电子温度达到最大值的位置和电子密度达到最小值的位置到喷嘴距离越来越远。

关键词:氩等离子体; 电子温度; 电子密度; 发射光谱法

中图分类号: TM 89 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2023)05-0021-06

DOI: 10.16527/j.issn.1003-6954.20230504

Diagnostic Study of Argon Plasma Jet Based on Emission Spectroscopy

ZHANG Dawei¹, CHEN Xiaoying^{1,2}, HAO Sha¹

(1. School of Automation and Electrical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159,

Liaoning, China; 2. Huadong Photoelectric Integrated Device Research Institute,

Suzhou 215163, Jiangsu, China)

Abstract: The electron temperature and electron density of plasma for material surface treatment will have an important impact on active components of material surface. In order to study the electronic temperature and electron density of plasma jet, the needle-ring electrode structure is used to build a plasma discharge and spectral diagnosis test platform to achieve stable plasma jet in the atmosphere, and the spectral data of argon plasma are collected by spectrometer, and the Boltzmann curve slope method and Stark broadening method are used respectively to calculate, compare and analyze the electron temperature and electron density change law at the plasma jet tip, the different axial positions of plasma jet when the jet tip has copper foil or not, of the acting on the surface of copper foil, and and the different distances from copper foil to jet nozzle. The results show that the increase of input voltage will lead to an increase in electron temperature and a decrease in electron density. The plasma electron temperature decreases with the increase of axial distance, and the electron density first increases slightly and then decreases with axial distance. The placement of copper foil at the tip has an effect on the electronic temperature and the electron density value within a certain range. When the distance from copper foil to jet nozzle increases, the electron temperature on the surface of copper foil first rises and then decreases, and the electron density first decreases and then increases. And the applied voltage increases, the distance from the position where the electron temperature reaches the maximum value and the position where the electron density reaches the minimum value is getting farther and farther away.

Key words: argon plasma; electronic temperature; electron density; emission spectrometry

0 引言

低温等离子体技术作为一种节能环保、高效可控的技术,具备大面积处理复杂外形试样的能力,已经在生物医学、环境治理、材料加工等领域广泛应用^[1]。研究认为,其在气体绝缘金属封闭开关设备和气体绝缘金属封闭输电线路中,当绝缘材料体积电阻率与表面电阻率呈一定关系时能有效减少表面电荷积聚,改善绝缘子表面电场分布,提升沿面闪络电压。文献[2]采用介质阻挡放电的形式,对环氧树脂试样进行表面等离子体氟化处理,得到了等离子体表面改性的优化建议。大气压等离子体射流(atmospheric pressure plasma jet, APPJ),尤其是以惰性气体为工作气体的 APPJ,因为操作简便、激发电压低、活性粒子丰富、处理效率高的特性得到了较为深入的研究。在低温等离子体对材料表面改性处理过程中,高速运动的电子可使反应的分子激发、电离或断裂成自由基碎片^[3],增加材料表面活性成分,有效提升材料表面改性的效果^[4]。低温等离子体在不同的应用场合,对放电状态参数如电子温度、密度以及活性粒子密度等要求不尽相同^[5]。

电子温度是等离子体射流中电子能量的关键参量,电子密度是气体放电中最基本的参数之一,它们影响着等离子体射流中其他许多参数,决定了等离子体形成和演化中所涉及的解离、激发和电离等过程的强弱^[6]。文献[7]采用针-板放电装置,分析讨论了等离子体放电的发展速度以及电子激发温度。文献[8]采用朗缪尔探针诊断脉冲火花放电等离子体电子温度和电子密度。文献[9]采用 PLS-800 设备和氩等离子体射流喷枪,证实了氩等离子体射流中的成分。当前,对于等离子体重要参量的测量仍是等离子体光谱诊断中的热点问题,尤其是在材料处理领域,高速运动的电子可以有效提升材料表面改性效果。因此,研究等离子体中的电子温度和电子密度是当前研究的重点。

基于此,下面搭建针-环电极结构下的等离子体发生装置,在 0.1 MPa 开放环境中产生氩等离子体射流,采用发射光谱法对射流过程中的电子温度和电子密度进行计算,并讨论其变化规律。

1 氩等离子体射流实验平台建立

实验平台如图 1 所示,可以分为三部分,分别是驱动电源^[10]、针-环放电电极、光谱采集诊断系统。其中,驱动电源由 0~220 V 可调直流电源、脉宽调制驱动单元、半桥电路和谐振高压变压器组成。输出频率 15~40 kHz 可调,电压幅值 0~15 kV 可调;针-环放电电极^[11]的高压电极是长度为 30 mm、直径为 1 mm 的铜棒,地电极是宽度为 6 mm 的铜环,高压电极距离地电极的长度为 6 mm。绝缘介质是质地均匀的石英玻璃管,长度为 50 mm,内径为 6 mm,外径为 8 mm。工作气体是体积分数为 99.99% 的氩气,实验采集等离子体发射光谱所用的光谱仪型号为 ULS2048-USB2。为排除外界光源对实验结果的影响,实验均在夜间关灯情况下进行。

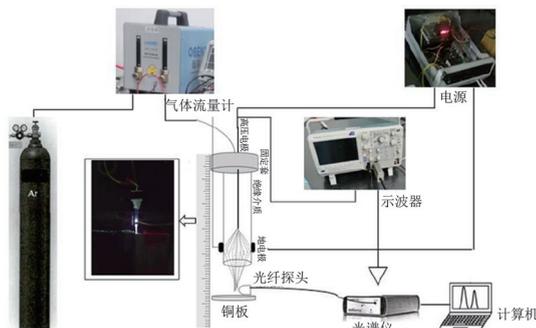


图 1 等离子体的发生及测量装置

1.1 针-环放电电极

所采用的针-环电极放电结构,与其他介质阻挡放电电极结构相比,最大区别是地电极在高压电极上方,这样在针尖处放电产生的电子在气流的带动下更容易向地电极迁移,从而形成等离子体射流。此外,针尖处电场强度比较大,容易放电产生等离子体。因此,该等离子体射流源能在较低电压下将气体击穿,从而形成放电稳定的等离子体射流。

1.2 等离子体光谱采集系统

实验中先将工作气体通入放电装置,接通电源,调整电压值,观察放电喷头是否有等离子体产生,待喷头产生较为稳定的等离子体射流时进行光谱采集。将玻璃管喷口视作起始点记为 0。观察到实验装置在不同输入电压下产生的等离子体自然射流长度不同,最大射流长度为 15 mm。所以这里采用对照实验来研究氩等离子体的电子温度和电子密度变化规律。

第一组实验为不同电压下氩等离子体射流尖端电子温度、电子密度诊断;第二组实验为氩等离子体射流不同轴向位置电子温度、电子密度诊断;第三组实验为氩等离子体射流作用在铜箔表面电子温度、电子密度诊断。实验过程中始终保证光纤探头与针-环放电装置的玻璃管管口在同一水平线上,且光纤探头和铜箔的距离始终保持 2 mm。实验至少重复做 10 次,且每个位置在相同实验条件下都保存 3 组光谱数据以保证实验结果的准确性,减小实验偶然因素对实验结果的影响。

1.3 等离子体光谱诊断系统

发射光谱是指在高能级激发态的原子或分子向低能级跃迁的过程形成的光谱^[9]。当等离子体体系受到电场等外界因素影响,激发态的粒子数密度会增加。但是激发态粒子本身极不稳定,寿命也很短,它们会通过自发辐射和受激辐射向低能级跃迁并释放光子,此过程就形成了发射光谱。不同种粒子对应发射光谱谱线的波长不同,故通过发射光谱可以诊断出等离子体放电体系中的粒子种类。

此外通过对发射光谱分析还可以得到其他等离子体的参量,这里采用发射光谱法采集等离子体射流过程中的光谱。通过 Avasoft 软件可以直观地观察到等离子体中各个粒子谱线的辐照度变化,生成的 Excel 表格更是包含了等离子体各个粒子波长辐照度的准确值,通过对辐照度的分析可以得到电子温度和电子密度等重要参量。

2 氩等离子体射流电子温度诊断

电子是气体放电体系中最活跃的组成部分,它影响着等离子体的大部分物理化学过程^[1],电子温度诊断方法有很多,其中多谱线斜率法是目前等离子体电子温度测量技术中采用最为广泛的方法^[12]。

从原子发射光谱原理^[13]知,在热力学平衡状态或局部热力学平衡状态下,谱线强度满足:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) = -\frac{1}{kT_e}E_i + C' \quad (1)$$

式中: I_{ij} 为原子从高能级 i 向低能级 j 跃迁时发射光谱谱线强度; λ_{ij} 为谱线波长, nm; g_i 为处于第 i 能级上的统计权重,无量纲; A_{ij} 为高能级 i 向低能级 j 自发辐射的跃迁概率, s^{-1} ; E_i 为处于第 i 能级上激发态的能量, eV; k 为玻尔兹曼常数, $8.617\ 333\times 10^{-5}$ eV/K;

T_e 为等离子体电子温度; C 为常数。

以 $\ln(I_{ij}\lambda_{ij}/A_{ij}g_i)$ 为拟合纵坐标、高能级激发能为拟合横坐标画图,参数 I_{ij} 、 λ_{ij} 由软件 Avasoft 测得,参数 g_i 、 E_i 和 A_{ij} 取值见表 1,需要说明的是带入参数 g_i 和 E_i 的值是高能级对应的值,通过 origin 线性拟合,得出直线斜率经过计算求出电子温度。

表 1 选取谱线相关参数

中心波长/ mm	低能级 E_j/eV	高能级 E_i/eV	统计权重 g_i	跃迁概率 $A_{ij}/(10^{-6}\text{ s}^{-1})$
810.67	11.72	13.15	3	25.0
842.79	11.72	13.09	5	21.5
852.34	11.55	13.28	3	13.9
912.79	11.83	12.91	3	18.9
922.82	11.55	13.17	5	5.0

实验经光谱仪采集粒子波长和辐照度数据分析得到 22 条氩原子谱线。结合谱线选取原则^[9],一是所选谱线信号应该远远大于实验干扰噪音信号;二是所选谱线应轮廓清晰,且跃迁概率必须是可以查到的准确值;三是谱线尽量选取相互靠近的,以减少系统测量误差;四是选取的谱线上能级激发能差值尽可能大且不相同,以提高测量的准确度。最终实验选取谱线波长为 810.37 nm、842.47 nm、852.14 nm、912.30 nm、922.45 nm 来计算分析电子温度。

2.1 射流尖端电子温度诊断

在保证其他因素不变的情况下,分别改变电压幅值为 5.4 kV、6.4 kV、8.2 kV、9.4 kV、10.6 kV、11.6 kV、13.0 kV,依次采集等离子体射流尖端发射光谱辐照度。文献[10]证实给放电体系施加不同电压时等离子体射流长度不同,故所做实验采集的等离子体尖端如图 2 所示。

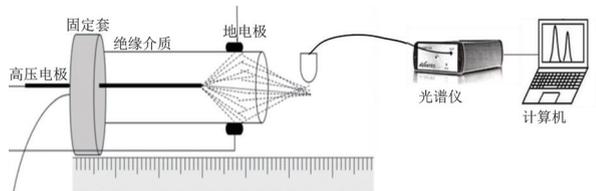


图 2 采集等离子体射流尖端

由多谱线斜率法计算不同放电电压下氩等离子体射流电子温度,变化趋势如图 3 所示。

从图 3 可以看出,电子温度随着放电电压的升高整体呈上升趋势,当电压从 5.4 kV 增加到 13.0 kV 时,电子温度从 3106 K 增加到 3429 K。因此可以认为输入电压的升高会导致电子温度升高。因为电子温度只和电子动能有关,当等离子体放电体系中电

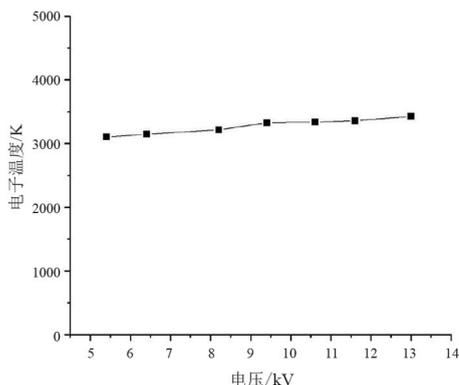


图 3 不同电压下氩等离子体射流电子温度变化趋势

压增加时,电场能量增大,放电区域内各个粒子的运动速度加快,粒子之间碰撞会更加频繁,导致电子温度升高。

2.2 射流不同轴向位置电子温度诊断

为探究等离子体射流不同轴向位置电子温度变化规律,实验将铜箔放在 15 mm 处不动,使光纤探头沿着等离子体射流轴向移动,距离玻璃管喷口的位置分别为 3 mm、6 mm、9 mm、12 mm、15 mm,采集等离子体光谱数据,计算得到放电电压为 11.8 kV、12.8 kV、13.0 kV 时电子温度变化趋势,如图 4 所示。由于未知铜箔材料对本装置产生的射流影响有多大,故采集一组射流尖端不放铜箔的数据与射流尖端放置铜箔对比,图 4 中红色曲线是放电电压为 11.8 kV 时 15 mm 处不加铜箔的电子温度变化趋势。

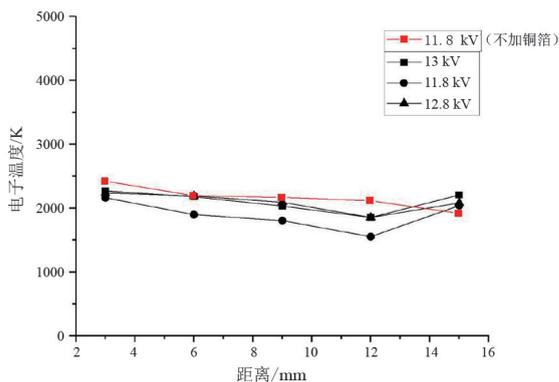


图 4 不同轴向距离电子温度变化

从图 4 可以看出,电子温度随轴向距离变化趋势较为平缓,在 3 mm 到 12 mm 的过程中整体呈现逐渐降低趋势。这是因为等离子体从产生到运动至射流尖端(15 mm)的过程中,各粒子数目减少,粒子之间碰撞减少,使得电子温度随着轴向距离的增加而呈现下降趋势。在 12 mm 到 15 mm 曲线会上升是因为射流尖端放置了铜箔,使得尖端电子运动加快,电子温度上升。

观察放置铜箔对等离子体电子温度产生影响:放置铜箔时,电子温度在不同放电电压下轴向距离从 12 mm 到 15 mm 时都会增加;但不加铜箔时,以放电电压 11.8 kV 实验时,电子温度在轴向距离 12 mm 到 15 mm 时会下降。说明铜箔会对等离子体在一定范围内产生影响,使电子运动加快电子温度升高。

根据以上分析得出:随着光纤探头到玻璃管喷口轴向距离的增加,电子温度呈现逐渐降低的趋势;铜箔对等离子体会产生影响,一定范围内会加快电子动能使得电子温度上升。

2.3 射流作用在铜箔表面电子温度诊断

以铜箔到玻璃管喷口的距离为自变量,考虑实验操作性选取 3 mm 为间隔,即铜箔和玻璃管喷口距离分别为 3 mm、6 mm、9 mm、12 mm、15 mm,采集等离子体射流作用在铜箔表面的光谱数据。计算得到等离子体放电体系输入电压为 10.6 kV、11.8 kV、13.0 kV 时,电子温度在不同铜箔到玻璃管喷口距离的变化趋势如图 5 所示。

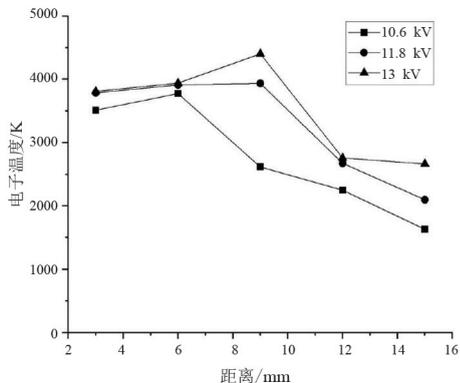


图 5 不同电压下电子温度随铜箔到喷口距离变化

从图 5 中可以看出:1)在放电电压为 10.6 kV、11.8 kV、13.0 kV 时,随着铜箔到玻璃管喷口距离的增加,电子温度呈现先上升后降低的变化趋势。这是由于电子温度只和电子动能有关,等离子体从产生到运动至射流尖端(15 mm)的过程中,各粒子数目减少,粒子之间碰撞减少,电子温度随着轴向距离的增加呈现下降的趋势。当等离子体射流作用在铜箔上时,金属铜箔会加剧电子的动能使电子碰撞更加剧烈,使得电子温度会出现短暂上升。随铜箔到玻璃管喷口距离的增加,等离子体射流作用到铜箔表面各粒子总数大大减少,虽然铜箔仍加剧粒子碰撞,但这种加剧程度远远小于等离子体粒子总数的减少,所以当铜箔到玻璃管喷口距离更远时,电子温

度会下降。

2)在不同放电电压下,电子温度达到最大值时铜箔的位置不同,经过计算分析发现随着输入电压升高,电子温度达到最大值的位置到喷口距离越来越远。基于当输入电压升高时,发射光谱各粒子辐射度增强的事实,分析认为输入电压升高更多粒子从基态被激发至激发态,放电体系中各种粒子的碰撞会更加频繁,致使粒子的漂移运动速度加快,距离变远,从而使得电子温度达到最大值的点到喷口距离越来越远。

3)在铜箔到玻璃管喷口距离相同时,放电电压从 10.6 kV 升高到 13.0 kV 的过程中,电子温度增加。当输入电压升高时,等离子体放电体系中电压也随之增大,导致放电体系中电流增大、电场能量增加,放电区域内的各个粒子运动会更加频繁,碰撞也更加剧烈使电子动能增加,致使电子温度升高。

3 氩等离子体射流电子密度诊断

发射光谱技术诊断电子密度主要采用斯塔克展宽法。这里使用中性氩原子谱线来诊断电子密度^[14],一方面氩原子谱线不容易受到分子谱线和周围谱线的影响,且容易找到辐射度很强的孤立谱线;另一方面它容易在谱线很宽的范围内被激发且比较稳定。斯塔克效应引发的谱线半峰全宽和电子密度之间存在函数关系^[15],表达式为

$$\Delta\lambda_{\text{stark}} = 2 \times 10^{-16} \omega n_e \times [1 + 1.75 \times 10^{-4} \sqrt[4]{n_e} \alpha (1 - 0.068 \sqrt[6]{n_e} / \sqrt{T_e})] \quad (2)$$

式中: $\Delta\lambda_{\text{stark}}$ 为谱线斯塔克半峰全宽, nm; ω 为电子碰撞参数; n_e 为电子密度, cm^{-3} ; α 为离子碰撞参数。

利用斯塔克展宽法选取氩原子的 696.54 nm 谱线,因为它是氩原子谱线中强而良好的孤立谱线,所以在 696.54 nm 处 4p-4s 线是诊断电子密度最佳过渡线^[15]。这里利用 origin 对光谱数据进行洛伦兹单峰拟合得到谱线的半峰全宽,不同电子温度下 696.54 nm 斯塔克加宽参数从文献^[16]中查阅得到。

3.1 射流尖端电子密度诊断

采用第 2.1 节实验方法,由斯塔克展宽法计算不同电压下氩等离子体射流的电子密度,绘制如图 6 所示变化趋势图。

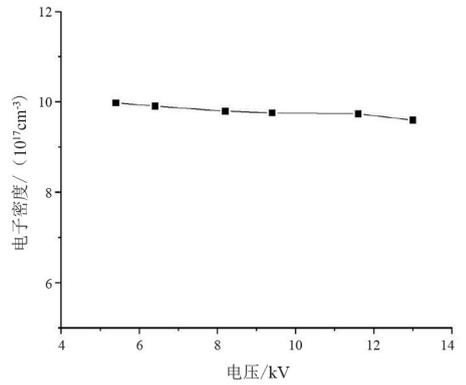


图 6 不同电压下氩等离子体射流电子密度变化趋势

从图 6 可以看出,随着放电电压的增加,电子密度总体呈现下降趋势。这是由于随着放电电压的升高,等离子体的体积增长趋势较快,而等离子体电子密度为整个体积的平均电子密度,因此电子密度下降;同时,随着放电电压增加等离子体射流长度逐渐增加,使等离子体鞘层越远离电极尖端,射流尖端电场降低,电子密度下降。综上所述,随着放电电压的增加,电子密度总体呈现下降的规律。

3.2 射流不同轴向位置电子密度诊断

为探究等离子体射流不同轴向位置电子密度变化规律,采用第 2.2 节实验采集的离子体光谱数据,计算得到如图 7 所示的电子密度变化趋势图。同样,图 7 中红色曲线是 15 mm 处不加铜箔在电压为 11.8 kV 时的电子密度变化趋势。

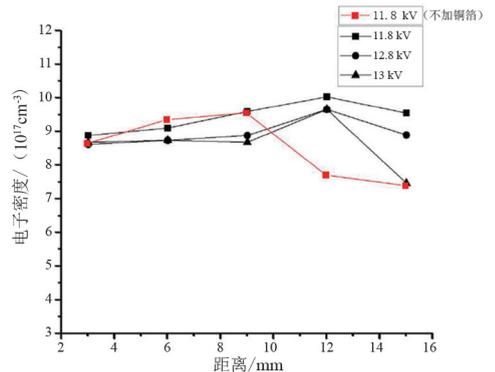


图 7 不同轴向距离电子密度变化

由图 7 可以看出,在同一电压下,从 3 mm 到 12 mm 电子密度略微上升,在 12 mm 到 15 mm 之间电子密度逐渐减小。分析可能是等离子体喷口处,电子在气流作用下,其轴向迁移速度较大,因此在 3~12 mm 之间碰撞电离反应使电子密度略微上升;而在距离喷口较远处,电子温度较小,电子动能较小,不足以支撑碰撞电离产生新的电子,因此在 12~15 mm 之间电子密度逐渐减小。

观察到在放电电压为 11.8 kV, 当不加铜箔时, 电子密度在 9~12 mm 处会下降; 而添加铜箔时, 电子密度在 9~12 mm 处会增加。说明铜箔会对等离子体在一定范围内产生影响, 使得电子密度升高。

综上, 同一放电电压下, 电子密度随着轴向距离增加略微上升, 当距离较远时电子密度逐渐降低; 相同轴向距离处, 电子密度随着放电电压的增加而降低; 铜箔会对等离子体在一定范围内产生影响, 使得电子密度增加。

3.3 射流作用在铜箔表面电子密度诊断

为探究等离子体射流作用在铜箔表面电子密度的变化规律, 采用第 2.3 节实验方法采集铜箔表面等离子体光谱数据, 计算得到如图 8 所示的电子密度变化趋势图。

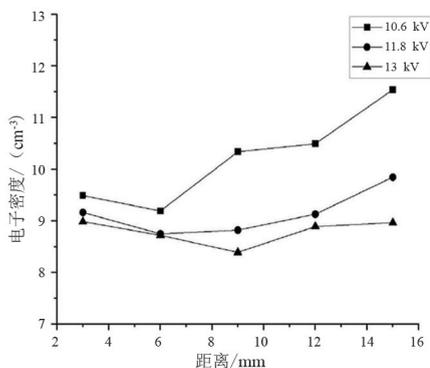


图 8 不同电压下电子密度随铜箔到喷口距离变化

从图 8 中可以看出: 1) 在铜箔到玻璃管喷口距离相同时, 放电电压升高电子密度减小。这是由于电子密度是以整个体积计算的平均电子密度, 当放电电压升高时, 放电喷口喷出的等离子体体积增大, 在铜箔表面形成的等离子体体积也增大, 致使电子密度下降。

2) 在同一放电电压下, 电子密度随着铜箔到玻璃管喷口距离的增加呈现先下降后上升的变化趋势。这是由于当铜箔到玻璃管喷口距离比较近时, 铜箔表面等离子体体积较大, 所以电子密度较小; 随着铜箔到玻璃管喷口距离的增加, 虽然等离子体射流作用到铜箔表面的各粒子总数减少, 但在铜箔表面形成的等离子体体积减少得更快, 反而使电子密度会上升。

3) 在不同放电电压下, 电子密度达到最小值的位置不同。随着放电电压升高, 电子密度达到最小值的位置到喷口距离越来越远。同样基于放电电压升高时, 在铜箔表面形成的等离子体体积增大的事

实, 分析认为输入电压升高, 更多粒子从基态被激发至激发态, 放电体系中各种粒子的碰撞会更加频繁, 致使粒子的漂移运动速度加快、距离变远, 从而使电子密度达到最小值的点到喷口距离越来越远。

4 结 论

上面采用针环式介质阻挡等离子体放电装置, 在大气压条件下产生稳定氩等离子体射流, 并对其光谱数据进行采集和诊断, 研究氩等离子体射流中的电子温度和电子密度变化规律, 得出结论如下:

1) 在等离子体射流的状态下, 电子温度约为 3000~3500 K、电子密度数量级在 10^{17} cm^{-3} 时, 输入电压的升高会导致电子温度升高, 电子密度降低。

2) 在给放电体系施加相同电压时, 随着光纤探头到玻璃管喷口轴向距离的增加, 电子温度呈现逐渐降低的趋势, 电子密度呈现先略微升高然后降低的变化趋势。当射流尖端放置铜箔时, 铜箔不会对等离子体射流电子温度和电子密度随轴向距离增加的整体变化趋势产生影响, 但会对等离子体在一定范围内产生影响, 使得电子温度、电子密度数值略有增加。

3) 当等离子体作用在铜箔上, 随着铜箔到玻璃管喷口距离的增加, 电子温度呈现先上升后降低的变化趋势, 电子密度呈现先下降后上升的变化趋势。且随电压升高, 电子温度达到最大值和电子密度达到最小值的位置到喷口距离越来越远。

参考文献

- [1] 陈传杰, 樊永胜, 方忠庆, 等. 基于连续谱的氩气纳秒脉冲放电中电子温度的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(8): 2337-2342.
- [2] 闫海鸥, 吴星. 等离子体表面氟化处理环氧树脂及其沿面闪络特性研究[J]. 绝缘材料, 2021, 54(12): 52-57.
- [3] ZHANG Haibao, SANG Lijun, WANG Zhengduo, et al. Recent progress on non-thermal plasma technology for high barrier layer fabrication[J]. Plasma Science and Technology, 2018, 20(6): 063001.
- [4] BARSHILIA Harish C, GUPTA Nitant. Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with leaf-like micro-protrusions through Ar + O₂ plasma etching process[J]. Vacuum, 2014, 99: 42-48.

