

高压微波氢等离子体 Balmer 线系的实验

翁国峰,湛玉龙,陶利平,付秋明,马志斌

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉工程大学湖北省等离子体化学
与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用压缩波导反应腔结构和热辅助激发的方式产生了可稳定运行于近一个大气压条件下的微波辉光氢等离子体,通过发射光谱诊断技术测量了连续放电过程中氢 Balmer 线系的 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线,并分析了谱线强度随气压的变化趋势及其机理.实验结果表明,氢 Balmer 线系的 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度都随着气压上升先升高后下降的趋势,等离子体的电子激发温度则是随着气压的升高先降低后趋向于稳定.

关键词:微波氢等离子体;发射光谱;Balmer 线系

中图分类号:TL65

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.07.021

0 引 言

微波氢等离子体由于采用无极放电方式,在高质量光学金刚石膜、金刚石同质外延等方面有广泛的应用.氢等离子体的原位在线检测对于研究等离子体中各基团的物理—化学过程、改进薄膜沉积工艺具有重要意义^[1-3].发射光谱诊断技术具有无干扰、灵敏度高等优点,是研究等离子体状态和性能较为理想的诊断方法,如利用氢原子发射光谱的相对强度测量等离子体中的电子参数,利用氢原子发射光谱的展宽测量等离子体中的电场强度等^[4-5].

在实验室条件下,氢等离子体 Balmer 线系的主要谱线为 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} , H_{γ} 和 H_{δ} 谱线相对于 H_{α} 和 H_{β} 谱线较难激发,因此关于氢原子的 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的研究相对较少.但氢原子的较高阶谱线在等离子体诊断中有非常重要的作用,如利用 Stark 效应测量等离子体中的电场强度时, H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的展宽效应明显强于 H_{α} 和 H_{β} 谱线,利用 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线进行测量有利于提高测量精度.

本文在微波氢等离子体中,利用压缩波导反应腔结构和热辅助激发的方式产生了可稳定运行于接近一个大气压下的微波辉光氢等离子体,记录了气压连续上升过程中微波氢等离子体中的 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线,并分析了它们随气压升高的变化趋势及相关机理.

1 实 验

本实验采用压缩波导微波等离子体放电装置,压缩波导反应腔结构如图 1 所示.波导的窄边被压缩到标准尺寸的一半以增强反应腔中的微波电场,同时基片在等离子体的自加热下温度达到 1 370 K,发射热电子有利于高气压下等离子体的稳定维持.

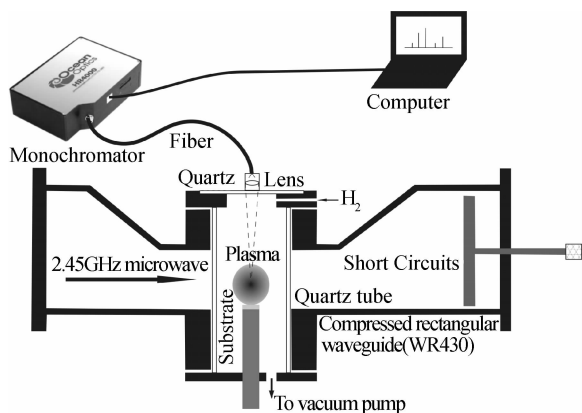


图 1 波导压缩式高压微波等离子体装置图

Fig.1 Schematic diagram of high pressure microwave plasma discharge apparatus with waveguide compressed

光谱测量采用美国海洋光学公司的 HR4000 型高分辨率光谱仪. HR4000 型高分辨率光谱仪采用 Toshiba3648 像素的 CCD 阵列探测器,最佳光学分辨率可达 0.02 nm,实验采用的测量范围分别为 380~470 nm、455~540 nm 和 600~712 nm,

收稿日期:2011-03-21

基金项目:国家自然科学基金(10875093)

作者简介:翁国峰(1986-),男,江苏常州人,硕士研究生.研究方向:等离子体光谱及应用研究.

指导老师:马志斌,男,博士,教授.研究方向:低温等离子体技术及其应用.

这三个测量范围涵盖了氢原子 Balmer 线系的前四条谱线. 聚焦透镜固定在石英观察窗的中心, 聚焦透镜和高分辨率光谱仪用光纤连接.

实验时利用机械泵抽本底真空, 然后关闭隔膜阀与微调阀, 通入高纯 H_2 (纯度为 99.999%), 氢气流量为 10 mL/min, 反应腔内的气压缓慢上升, 上升速率为 1 kPa/min. 微波功率维持在 800 W.

从气压 8 kPa 开始记录氢等离子的谱线, 然后每隔 1 kPa 记录一次光谱数据, 直到气压缓慢上升到 85 kPa. 整个等离子体放电过程中隔膜阀与微调阀始终关闭, 腔体内的气压只与通入的氢气量相关.

2 结果与讨论

2.1 氢原子 Balmer 线系谱线

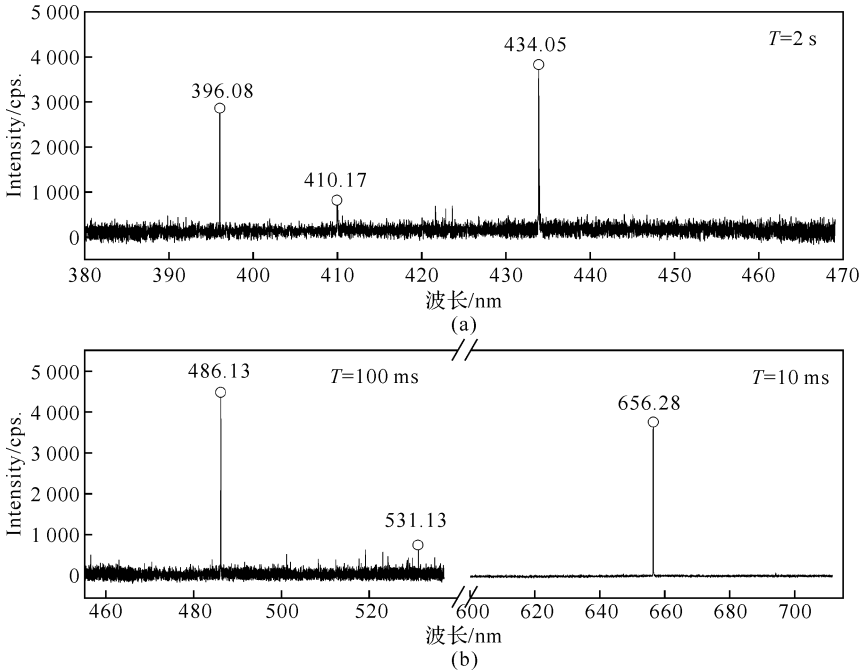
氢原子的 Balmer 线系是研究最为广泛且唯一存在于可见光区的线系, 主要有 H_α 、 H_β 、 H_γ 和 H_δ 四条谱线, 他们分别是主量子数 $n=3, 4, 5, 6$ 向 $n=2$ 的跃迁, 表 1 列出了这四条谱线的相关参数^[6]. 由表 1 可见, 随着跃迁级数的增加, 发射光谱中心波长和跃迁几率减小, 统计权重和激发能量增加.

表 1 Balmer 线系的常数

Table 1 Constant of Balmer series

Balmer 线系	波长/ nm	跃迁系数/ μs^{-1}	统计 权重	激发能量/ eV
$\text{H}_\alpha(3\rightarrow2)$	656.28	44.10	18	12.087 5
$\text{H}_\beta(4\rightarrow2)$	486.13	8.419	32	12.748 5
$\text{H}_\gamma(5\rightarrow2)$	434.05	2.530	50	13.054 5
$\text{H}_\delta(6\rightarrow2)$	410.17	0.973	72	13.220 7

在相同的气压条件下, 由于不同的谱线的激发能不同, 跃迁级数越高, 谱线的激发能越高, 相应的谱线强度越弱. 对于跃迁级数高的谱线的测量, 可以采取延长 HR4000 型高分辨率光谱仪的积分时间来实现. 图 2 所示为相同气压下测得的氢 Balmer 线系主要的四条谱线, 图 2(a)为积分时间 2 s 测得的波长为 410.17 nm 的 H_δ 谱线和波长为 434.05 nm 的 H_γ 谱线; 图 2(b)为积分时间 100 ms 测得的波长为 486.13 nm 的 H_β 谱线和积分时间 10 ms 测得的波长为 656.28 nm 的 H_α 谱线. 图 2 中还出现了 396.08 nm、531.13 nm 的谱峰, 这可能是杂质原子的谱线或者由于增加积分时间而引起的背底噪音.



(a)积分时间 2 s 测得波长为 410.17 nm 的 H_δ 谱线和波长为 434.05 nm 的 H_γ 谱线;
(b)积分时间 100 ms 测得波长为 486.13 nm 的 H_β 谱线和积分时间 10 ms 测得波长为 656.28 nm 的 H_α 谱线

图 2 相同气压条件下测得的氢 Balmer 线系的谱线

Fig. 2 Hydrogen Balmer lines measured under same pressure

2.2 谱线强度

不同谱线的强度表征光谱仪获取的特定能量光子数的多少, 特定能量的光子数越多, 对应的谱线的强度越强. 图 3 所示为 H_α 、 H_β 、 H_γ 和 H_δ 谱线

的强度随气压升高的变化, 其中 H_α 谱线的积分时间为 10 ms, H_β 谱线的积分时间为 100 ms, H_γ 和 H_δ 谱线的积分时间为 2 s. 由于增加光谱仪的积分时间只是增加了进入到光谱仪内的光子数, 因此

可以认为增加光谱仪的积分时间对不同谱线的变化趋势没有影响.

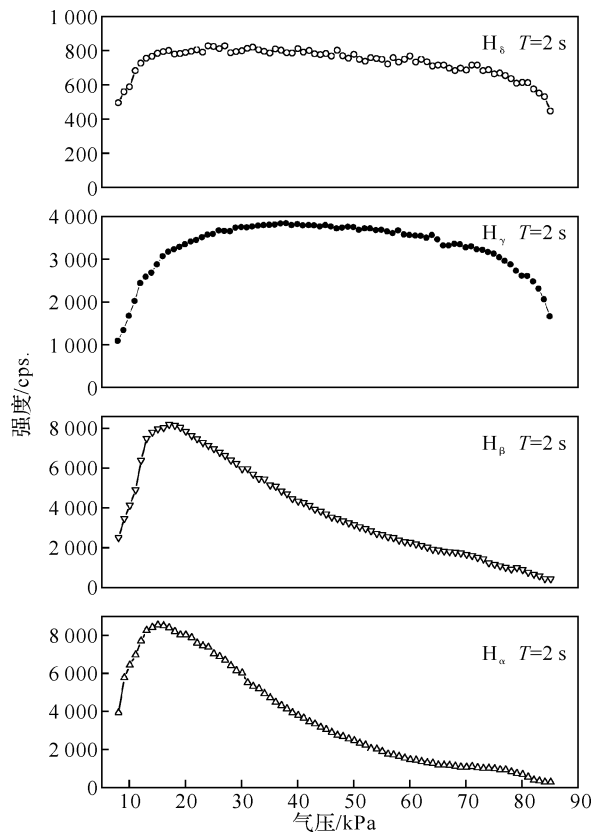


图 3 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度随气压的变化

Fig. 3 Variation of the intensity of H_{α} , H_{β} , H_{γ} and H_{δ} with pressure

由图 3 所示,氢 Balmer 线系 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度在较低气压到接近一个大气压的条件下都具有先上升后下降的趋势.

H_{α} 和 H_{β} 谱线的强度从 8 kPa 开始快速上升,在 15 kPa 附近达到最大值后快速下降.这说明对于 H_{α} 和 H_{β} 谱线存在一个最佳的气压条件,使得 H_{α} 和 H_{β} 的激发达到最大值,此气压条件在 15 kPa 附近.

H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度在 8~15 kPa 具有与 H_{α} 和 H_{β} 谱线相同的上升趋势,当气压超过 15 kPa 后, H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的下降趋势远小于 H_{α} 和 H_{β} 谱线的下降趋势.

文献[9]采用与本实验相同的装置,实验过程中微调阀为开启状态,气压达到 45 kPa 时等离子体熄灭,本实验中微波氢等离子体的放电可以接近一个大气压,由此可见,降低腔体内气体的流速可以减少能量的损失,有助于等离子体的激发和维持.

本实验中,在气压上升的初始阶段,氢 Balmer

线系的四条谱线的强度都具有较快的上升趋势,这个过程是等离子体由稀薄汇聚成等离子体球的过程,等离子体内部的碰撞截面增加.当气压超过 15 kPa 时, H_{α} 和 H_{β} 谱线的强度呈现快速下降的趋势,而 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度先趋向于饱和然后缓慢降低.气压超过 15 kPa,等离子体内部低能粒子减少的速度远大于高能粒子减少的速度,这可能是由于能量分布函数的最可几能量在向更低的能级偏移过程中对 H_{α} 和 H_{β} 谱线强度的影响远大于 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线.

在金刚石膜沉积过程中,氢原子对非金刚石相的选择性刻蚀起着决定性的作用,考察等离子体中氢原子的谱线强度随气压的变化有助于最优沉积气压的选择.

2.3 电子激发温度

在热力学平衡态(TE)或局部热力学平衡态(LTE)下,处于原子两个不同能态的粒子满足 Boltzmann 分布,不同能态的谱线强度满足以下的关系式^[7-8]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp \left[-\frac{E_1 - E_2}{k T_{\text{exc}}} \right] \quad (1)$$

式中 I_1 和 I_2 分别代表两条谱线的发射光谱强度, A_1 和 A_2 为跃迁几率, g_1 和 g_2 为统计权重, λ_1 和 λ_2 为两条谱线的中心波长, E_1 和 E_2 为两条谱线的激发态能量, k 为 Boltzmann 常数 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T_{exc} 为等离子体的电子激发温度.当等离子体为热力学平衡态(TE)或局部热力学平衡态(LTE)时,等离子体的电子激发温度与等离子体电子温度相同.采用该方法计算等离子体电子温度时,选择波长、强度和轮廓形状相似的谱线可以提高测量的精度^[4].本文所涉及的等离子体为热力学非平衡态等离子体,根据表 1 的数据和谱线的强度比即可计算等离子体内部电子激发瞬间的激发温度 T_{exc} .

本实验采用在相同条件下测得的 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度比值来计算等离子体的电子激发温度,如图 4 所示为等离子体的电子激发温度随着气压的升高的变化.由图 4,在气压较低时,等离子体内部的碰撞较少,电子激发温度较高,随着气压的升高,等离子体内部的碰撞增加,电子与分子频繁的碰撞降低了电子的平均能量,使得电子激发温度快速降低.当气压上升至 20 kPa 后,电子激发温度趋于稳定,这可能是由于降低气体流速引起的能量累积和基片台的热辅助激发抵消了气压升高对电子激发温度的影响.

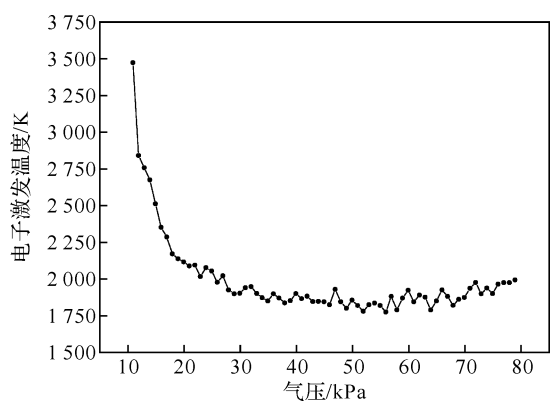


图 4 电子激发温度随气压的变化

Fig. 4 Variation of the electron excitation temperature with pressure

3 结 语

本文采用压缩波导反应腔结构和热辅助激发的方式产生了可稳定运行于一个大气压条件下的微波氢等离子体,观察到了氢 Balmer 线系的 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线及其随气压升高的变化趋势. 实验结果表明,氢 Balmer 线系的 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 和 H_{δ} 谱线的强度都有随着气压上升先升高后下降的趋势,等离子体的电子温度则是随着气压的升高先降低后趋向于稳定.

参考文献:

[1] Elliott M, May P, Petherbridge J, et al. Optical

emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH_4/CO_2 plasmas[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3-6): 311-316.

[2] Torres J, Palomares J M, Sola A, et al. A Stark broadening method to determine simultaneously the electron temperature and density in high - pressure microwave plasmas [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: 5929-5936.

[3] Roth J R. *Industrial Plasma Engineering*. London: Taylor & Francis Group, 2001.

[4] 德列斯文 C B. 低温等离子体物理及技术[M]. 唐福林,陈元明,毛斌,译. 北京:科学出版社,1980:83.

[5] 郑培超,王鸿梅,李建权,等. 大气压直流微等离子体射流研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10): 2224-2227.

[6] Sansonetti J E, Martin W C. *Handbook of basic atomic spectroscopic data* [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2005, 34(5): 1559-2259.

[7] 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.

[8] 陈晓斌,蔡小舒,范学良,等. 原子发射双谱线法测火焰温度的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3177-3180.

[9] 吴利峰,马志斌,翁国峰,等. 高气压微波氢等离子体发射光谱诊断[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(9): 2027-2031.

Emission spectroscopy investigation of hydrogen balmer series in high pressure microwave hydrogen plasma

WENG Guo - feng , ZHAN Yu - long , TAO Li - ping , FU Qiu - ming , MA Zhi - bin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology,

Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this experiment, compressed rectangular waveguide and thermal assisted excitation can be used to produce microwave hydrogen glow plasma under the pressure near an atmospheric pressure. We measured H_{α} , H_{β} , H_{γ} and H_{δ} lines of hydrogen Balmer series during the continuous discharge process using the optical emission spectroscopy and analyzed variation tendency of line intensities with pressure and internal mechanisms. The results indicated that the intensity of H_{α} , H_{β} , H_{γ} and H_{δ} lines increased and then decreased as the gas pressure increased. The plasma excitation temperature decreased and then tended towards stability as the gas pressure increased.

Key words: microwave hydrogen plasma; emission spectroscopy; balmer series

本文编辑: 蔡晓宁