直流氩/N_2 微空心阴极放电中转动温度探针的全面多物种比较

Dimitrios Stefas, Belkacem Menacer, Alice Remigy, Nikolaos Chazapis, Guillaume Lombardi, Claudia Lazzaroni, Kristaq Gazeli*

工艺与材料科学实验室 （LSPM – 法国国家科学研究中心），巴黎北索邦大学，维勒塔讷兹，UPR 3407，F-93430，法国

*电子邮箱：kristaq.gazeli@lspm.cnrs.fr

开放研究者与贡献者身份标识符

0000-0003-2390-4603 (D.S)
0009-0006-1224-6683 (B.M)
0000-0003-2743-2981 (A.R)
0009-0001-2307-1106 (N.C.)
0000-0001-6583-0046 (G.L)
0000-0003-0966-560X (C.L)
0000-0002-5479-0373 (K.G.)

摘要

准确测定微等离子体中的气体温度（T_{Gas}）对优化其应用至关重要，但孤立的诊断方法可能会得出误导性结果，尤其是在强非平衡条件下。本文记录了直流氩/N_2微空心阴极放电（MHCD）等离子体射流产生的 N_2(C)、OH(A)、NH(A) 和 NO(A) 的高分辨率转动光谱，并对其对应的转动温度（T_{rot}）进行了交叉比较。我们对转动光谱进行了详细的实验分析和稳健拟合，从而可靠地估算 T_{Gas}。此外，还探究了这些物种的主要形成机制及其对转动布居分布的相应影响。特别是，我们的研究结果表明，N_2(C) 的 T_{rot} 显著受到氩亚稳态原子（Ar^m）能量传递以及 NH(A) 光谱干扰的影响。因此，除非采用复杂的分析方法，否则 N_2(C) 不适合作为富氩 MHCD 中的测温探针。相比之下，在不同放电电流和压力下，OH(A) 的转动布居分布似乎较少受到氩引发的扰动，因而能够提供更直接的测量结果。对于所考察的所有分子，本研究揭示了在何种条件下，所有测得的 T_{rot} 都可可靠地视为与 T_{Gas}处于平衡状态。这凸显了交叉验证多种测温探针并研究相关激发动力学的重要性，有助于测量反应性微等离子体中的 T_{rot} 。

关键词

微空心阴极放电、光发射光谱、转动温度、非平衡等离子体、等离子体诊断、氮氩等离子体

引言

自20世纪90年代首次开展调查以来，微型空心阴极放电（MHCDs）已成为等离子体物理学及其应用领域中颇具前景的研究课题 [1]。由于至少有一个空间维度处于微米尺度，它们属于微等离子体的一类。人们已提出多种MHCD结构，以在不同气体中产生放电，并采用不同类型的高压波形驱动 [1–8]。其中，一种独特的设计采用三层结构，由两块电极和夹在其间的介电材料组成，通常由直流高压驱动 [1, 2, 9]。一个直径为数百微米的中心孔贯穿全部三层。该设计的另一特点是介电材料的厚度很小（<1 毫米）。此外，这种组件还可置于两个隔离腔室的连接处；两个腔室通过该孔连通，并可具有相同或不同的压力 [6, 7, 10]。在前一种情况下，等离子体被限制在孔内，并覆盖部分阴极表面；而在后一种情况下，由于两个腔室之间存在压差，低压腔室内会形成发光等离子体射流。这些MHCD消耗的电功率极低（通常仅几瓦），并可在从中等压力（几毫巴）到高压力（数百毫巴）的范围内运行。此外，由于孔的直径很小，沉积功率密度可达到很高的数值（kW/cm^3），从而

有利于在相对较低的工作直流电压（~1 kV）下产生高电子密度（最高可达10^{15} cm^{-3}）[11]。

此外，微型中空阴极放电的电子温度（T_e）显著高于中性气体温度（T_{gas}），因此处于非热力学平衡状态。这使能量能够高效传递给原子和分子，从而诱发各种电离、激发和解离过程，并在不过度加热整体气体的情况下增强其化学反应活性。这对于分子氮解离尤为重要，因为将氮分子拆分需要大量能量（9.8 eV）[12–14]。得益于这种非平衡特性，微型中空阴极放电可在相对较低的气体温度（T_{gas}<1000 K）下用作活性氮原子的来源，因此在合成各种氮化物（如非晶或六方氮化硼，分别记为 a-BN 和 h-BN）时具有较高的能效[15, 16]。与传统的氮化硼高温合成方法相比，这是其一大优势。一个典型例子是，使用纳秒脉冲微型中空阴极放电在 2 英寸硅基底上合成氮化硼薄膜，其能耗低于传统高温合成方法[15]。微型中空阴极放电的气体温度相对较低，也有利于其与热敏基底相互作用。在薄膜合成应用中，T_{gas} 会影响前驱体分解为活性物种的效率，以及这些物种在不同基底表面上的迁移能力。此外，由于 T_{gas} 代表等离子体中中性粒子的平动能，它决定了不同物种之间的碰撞频率，进而影响关键化学反应发生的可能性。因此，了解 T_{gas} 对于开发和改进基于微型中空阴极放电的工艺，以及验证相关动力学模型[17, 18]至关重要。

然而，准确测定 MHCDs 中的 T_{gas} 并非易事。在许多实际情况下，光发射光谱（OES）是一种可靠的非侵入式诊断方法，可用于估算 T_{gas} 。例如，常用于此目的的分子发射包括 NO(A–X)、OH(A–X)、N_2(C–B)、N_2^+(B–X)、N_2(B–A)、NH(A–X)，以及根据混合气体和放电条件可能存在的其他双原子分子（和/或原子）[19–23]。具体而言，激发分子态的转动温度（T_{rot}）可通过将实验记录的高分辨率分子谱带与相应的合成光谱进行拟合来获得 [19, 24–28]。该方法要求基态与激发态具有相同的转动分布，因此，激发态的 T_{rot} 与中性粒子的平动温度（T_{gas}）处于热平衡状态。 consequently，转动分布可以简单地用单一转动温度描述。在非热等离子体中尤其如此，此时 T_e 显著高于 T_{gas} ，且碰撞频率足够高，能够使基态与激发态之间建立转动布居平衡。然而，根据分子及其激发机制，仅基于单一 T_{rot} 的分析可能不足以描述激发态的转动分布布居。在这种情况下，使用单一 T_{rot} 拟合光谱只能得到较高值与较低值之间的平均温度，而该温度并不对应实际的 T_{gas}。因此，该 T_{rot} 只能给出实际 T_{gas} 的上限，若要实现准确评估，则需要采用更复杂的分析方法[19]。

本研究聚焦于由直流高压驱动的氩/氮（Ar/N_2）MHCD。这种微等离子体源为研究所形成的不同分子带（NO(A)、OH(A)、N_2(C)）激发态的 T_{rot} 变化提供了理想的反应性环境。对这些分子带进行详细分析，有助于探究上能级的不同形成机制，并更准确地估算 T_{gas}。通过在具有代表性的实验条件下，对提取出的不同 T_{rot} 进行稳健的交叉比较，即可实现这一目标。第二节介绍微等离子体源、实验装置、放电诊断以及所采用的数据分析方法。第三节呈现主要结果，第四节则进行相应讨论。第五节总结主要结论。

实验装置：MHCD 描述

本研究所考察的微空心阴极放电是一种阳极-介电质-阴极堆叠结构，由两层厚度为 100 µm 的钼（Mo）电极和一层厚度为 750 µm 的氧化铝（Al_2O_3)组成。三层结构通过环氧胶粘合在一起。堆叠结构中心以激光钻出一个直径为 400 µm、贯穿全部三层的孔。微空心阴极放电堆叠结构如图1a所示。

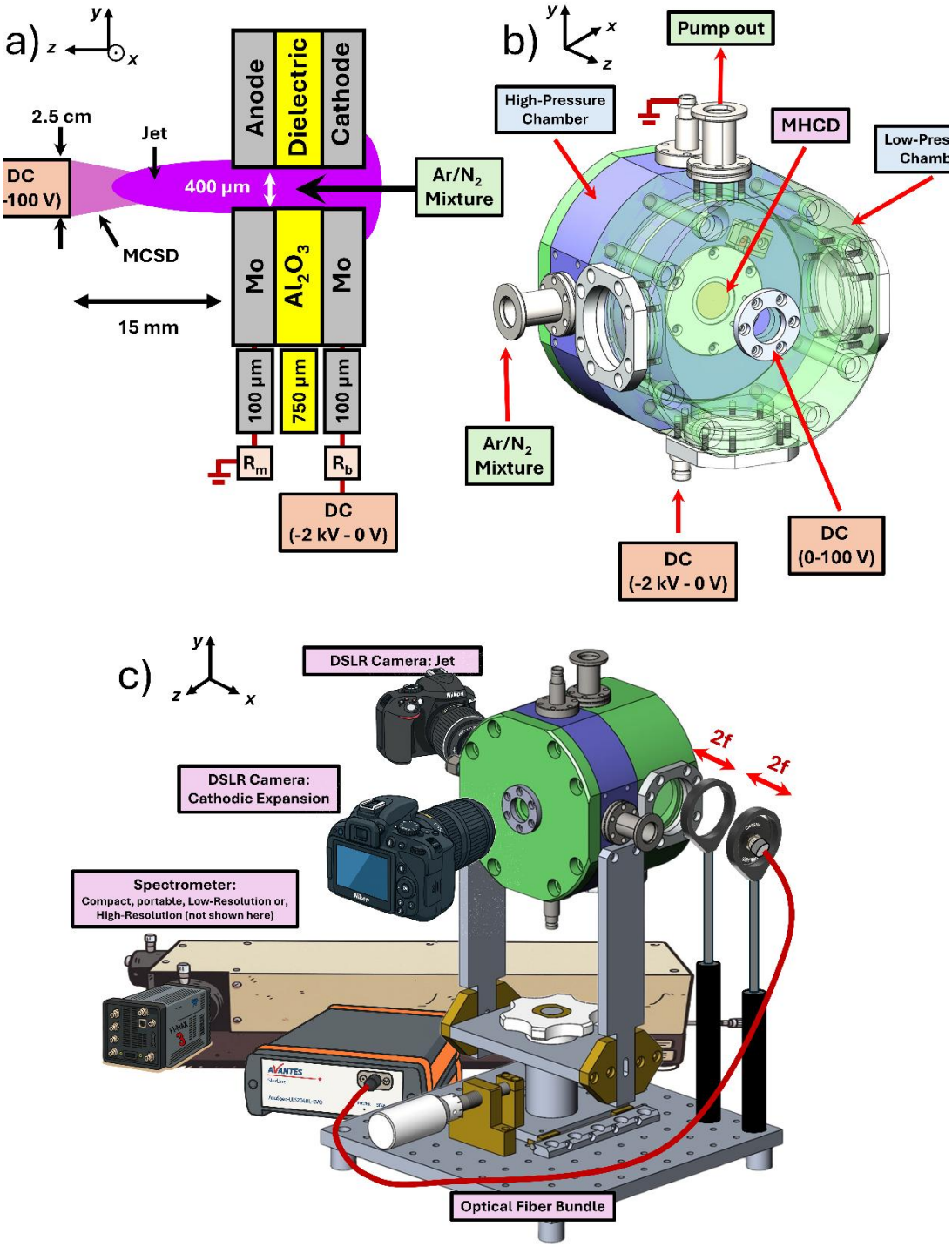

图.1. a) 面向基片托架的微空心阴极放电组件示意图（未按比例绘制）。b) 微空心阴极放电反应器（为清晰起见，图中未显示基片托架）。c) 用于光发射光谱和宽带常规成像测量的实验装置。

微空心阴极放电组件（图1a）置于一个密封反应器内，该反应器由高压腔室和低压腔室组成（见图1b）。将氩/N_2 混合气体（液化空气集团；氩使用 Alphagaz 1，N_2使用 Alphagaz 2）通入高压腔室，两种气体的流量分别由专用质量流量控制器（GF-40，Brooks Instrument）调节。两个腔室之间的压差促使气体经由小孔形成射流，并在低压腔室内膨胀。该腔室设有两个窗口，可对放电开启时形成的等离子体射流进行光学观测（见图1b和1c）。所用气瓶的规格见表1。两个腔室由微空心阴极放电组件隔开，其工作压力设定如下：P_{high}=20–80 毫巴（高压侧）和 P_{low}=10

毫巴（低压侧）。两个腔室中的气体压力由专用压力计测量（低压腔室：CCR 363，Pfeiffer；高压腔室：CCR 361，Pfeiffer）。通过质量流量控制器和真空泵（UNO 6，Pfeiffer）前的手动阀调节气体流量，以控制压力。MHCD 的电极由负直流电源驱动，该电源可提供低至 -2 kV 的高电压（T1070006，T HQ，ISEG）。低压侧的电极接地，作为阳极；高压侧的另一个电极则作为阴极。负直流高压通过镇流电阻（R_b = 480 kΩ）供给，以限制电流、避免电弧放电，从而防止电源受损。紧接在 R_b 之后连接一个电压探头（Teledyne LeCroy HVP120；衰减比 100:1），用于测量放电起始电压（V_d）。通过在另一个电阻器 R_m = 180 Ω 之后连接另一个电压探头（Rohde & Schwarz RT-ZP10；衰减比 10:1），并测量其上的电压降（V_i），即可获得放电电流 I_d。低压腔室内还安装了第三电极（直径 2.5 cm），与 MHCD 阳极相距 15 mm。该电极采用正偏置，可通过另一个直流电源（T1070006，THQ，ISEG）达到最高 +100 V。这有助于使等离子体射流朝偏置电极扩展。这种配置称为微型阴极维持放电（MCSD），模拟了用于氮化物沉积的较大型 MHCD 反应器的运行方式 [15, 16]。

表1。所用气瓶的规格

气瓶	**Gas**	纯度（%）	H_2O（ppm）	C_nH_m（ppm）	O_2（ppm）	一氧化碳₂ (ppm)	一氧化碳 (ppm)	H_2 (ppm)
Alphagaz 1	Ar	99.999	3	0.5	2	-	-	-
Alphagaz 2	N_2	99.9999	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

宽带常规成像与光发射光谱（OES）

使用数码单镜头反光相机（DSLR）（NIKON D5300，搭配 NIKKOR 18-105 mm f/3.5-5.6G ED VR 镜头）拍摄等离子体外观的常规照片，积分时间为 1/15 s，感光度为 ISO 100（见图 1c）。此外，使用 100 mm 平凸透镜（LA4380，Thorlabs）收集波长积分等离子体发射，并采用等离子体与光纤之间的 2f–2f 聚焦配置，将其耦合至石英光纤束（FCUV400–2，Avantes）。在此配置下，等离子体的倒像聚焦在光纤所在平面上，图像尺寸与等离子体相同，从而能够进行空间分辨测量。通过微米平移台沿着等离子体成像轴移动光纤位置，即可实现此操作。光纤另一端与紧凑型便携式光谱仪（AvaSpec–ULS4096CL-EVO，Avantes）的入射狭缝相连。该光谱仪的焦距为 75 mm，狭缝宽度固定为 10 μm。仪器配备 300 lines/mm 衍射光栅和 4096 像素的 CMOS 线性图像传感器，在 200 至 1100 nm 的光谱范围内，分辨率为 ~0.5 nm/pixel。因此，该仪器可记录等离子体射流的宽谱发射光谱，但光谱分辨率较低。此外，还使用高分辨率光谱仪（THR 1000，Jobin Yvon；焦距为 1 m）记录特定分子带，并推断其激发态的 T_{rot}。该仪器配备 1200 lines/mm、500 nm 闪耀光栅。为记录等离子体发射辐射，使用一台 ICCD 相机（PI-MAX 3 1024i，Princeton Instruments），其像素尺寸为 12.8×12.8 μm^2，单色仪的整体分辨率为 ~0.005 nm/pixel（见图 1c）。使用卤素-氘校准灯（DH3-PLUS-CAL，OceanOptics）校正两台光谱仪的光谱响应。校正后的光谱如下：

$$I_{corr}(\lambda) = I_{raw}(\lambda)/R(\lambda) \quad (1)$$

其中，$R(\lambda)$ 为仪器的响应函数。装置示意图如图所示。 **1c**.

为了确定所形成的不同激发分子的 T_{rot}，我们将记录到的转动发射光谱与使用定制代码 [27–29], 生成的模拟/合成光谱进行拟合，同时也使用软件 MassiveOES [24–26] 和 Moose Python 库 [30]进行拟合。MassiveOES 提供 N_2(C-B)、OH(A-X) 和 NH(A-X) 的谱线表，但不提供 NO(A-X) 的谱线表，因此我们使用了 ExoMol [31]提供的谱线表。

这里简要说明合成光谱拟合方法的原理。

对于双原子带，单条转动谱线 $J' \rightarrow J''$（位于固定的振电子带 $v' \rightarrow v''$内，且对于光学薄等离子体）的发射强度为：

$$I_{J'J''}(\lambda) \sim N_{J'} A_{J'J''} h\nu \sim g_{J'} S_{J'J''} \frac{e^{-E_{J'}/(k_B T_{rot})}}{Q_{rot}(T_{rot})} \quad (2)$$

，其中 $N_{J'}$ 是上态转动布居，$A_{J'J''}$ 是爱因斯坦系数，ν 是谱线频率，$g_{J'}=2J'+1$ 是转动简并度（在适用时由自旋–轨道/核自旋因子修正），$S_{J'J''}$ 是相应分支（P、Q 或 R）的洪尔–伦敦因子

，$E_{J'}$ 是上态转动能，Q_{rot} 是转动配分函数。上态转动能为：

$$E_{J'} \simeq hc(B'J'(J'+1) - D'(J'(J'+1))^2) \quad (3)$$

，其中B'和D' 分别是发射上电子–振动态的有效转动常数和离心畸变常数。经过光谱响应校正后，可逐条谱线绘制玻尔兹曼图：

$$ln(\frac{I_{J'J''}}{R(\lambda)S_{J'J''}g_{J'}\nu^4}) = -\frac{E_{J'}}{k_B T_{rot}} \quad (4)$$

，因此斜率为 $-1/(k_B T_{rot})$。在 MassiveOES/Moose 中，通过计算具有正确 $S_{J'J''}$ 和 $E_{J''}$的合成转动光谱，并按试探 T_{rot}下的玻尔兹曼分布进行缩放，再与仪器函数卷积以模拟实验分辨率，从而拟合整个转动谱带：

$$I_{syn}(\lambda; T_{rot}) = \left[\sum_{J',J''} I_{J'J''}\delta(\lambda - \lambda_{J'J''})\right] * G_{inst}(\lambda; FWHM_{inst}) \quad (5)$$

随后，将实验光谱与合成光谱进行比较，并采用最小二乘算法系统地调整合成模型中的 T_{rot}，以最小化模拟光谱与实测光谱之间的残差，从而得到最佳拟合的转动温度：

$$min\left|\left|\sum_{\lambda}(I_{corr}(\lambda) - I_{syn}(\lambda; T_{rot}))^2\right|\right| \quad (6)$$

对于本研究所用的谱带，选择定则给出 P (ΔJ=−1)、Q (ΔJ=0) 和 R (ΔJ=+1) 支等（例如见图4），其对应的洪尔–伦敦因子为 $S_{J'J''}$。研究所涉及发射的正确 $S_{J'J''}$ 表格嵌入在 MassiveOES/Moose 和定制代码所用的线强度文件中，确保各支之间的权重保持一致。MassiveOES 还提供逐态拟合工具，便于直接从转动光谱计算量子转动能级布居数，并且对重叠谱线也相对稳健。使用该工具可以较容易地生成所谓的玻尔兹曼图；而传统上通过转动谱线峰高手动绘制玻尔兹曼图既耗时，又仅适用于不存在重叠谱线的情况。

最后需要指出的是，T_{rot} 作为T_{gas} 估算值的准确性，取决于探针分子上态的激发途径。因此，在后续章节中，我们将比较从 OH(A)、N_2(C)、NH(A) 和 NO(A) 谱带提取的 T_{rot}，以更可靠地估算 T_{gas}。

结果

放电形态：等离子体射流与阴极扩展

图 2a 展示了低压腔室中从微空心阴极放电孔喷出的等离子体射流的典型数码单反相机照片。图中给出了不同氩/N_2 混合气体在放电电流固定为 2.5 mA 时的照片（图中前三行），以及 50% 氩–50% N_2 混合气体在不同电流下的类似照片（第 4 至第 7 行）。需要指出的是，由于相机传感器在紫外波段的响应范围有限，无法捕捉 350 nm 以下的发射，因此这些照片只能提供有关放电结构的定性信息。在纯氩（即 100% 氩–0% N_2）中，射流很短，呈淡紫色，局限于孔口附近。在氩中加入 10% N_2（即 90% 氩–10% N_2）后，可见羽流长度显著增加，并出现一条明显的紫红色尾部，这很可能是由于形成了激发态氮谱带（例如 N_2 第二正带系（SPS）），此外还有 Ar I谱线。直到氩/N_2 混合气体比例达到 50%–50% 时，射流长度似乎保持不变；此时射流颜色略有变化，呈橙紫色。将气体组成维持在 50% 氩–50% N_2，并将放电电流从 2.5 mA 降至 0.5 mA（见图 2a 底部五行），会使射流的长度和发光强度逐渐降低。这一趋势表明，氮气掺混比例和放电电流都是维持微空心阴极放电等离子体射流的关键参数。控制射流的长度和强度对于材料合成应用十分重要，因为在这类应用中，射流流出物需要到达较远处的基底，同时实现分子前体的高效解离 [15, 32]。

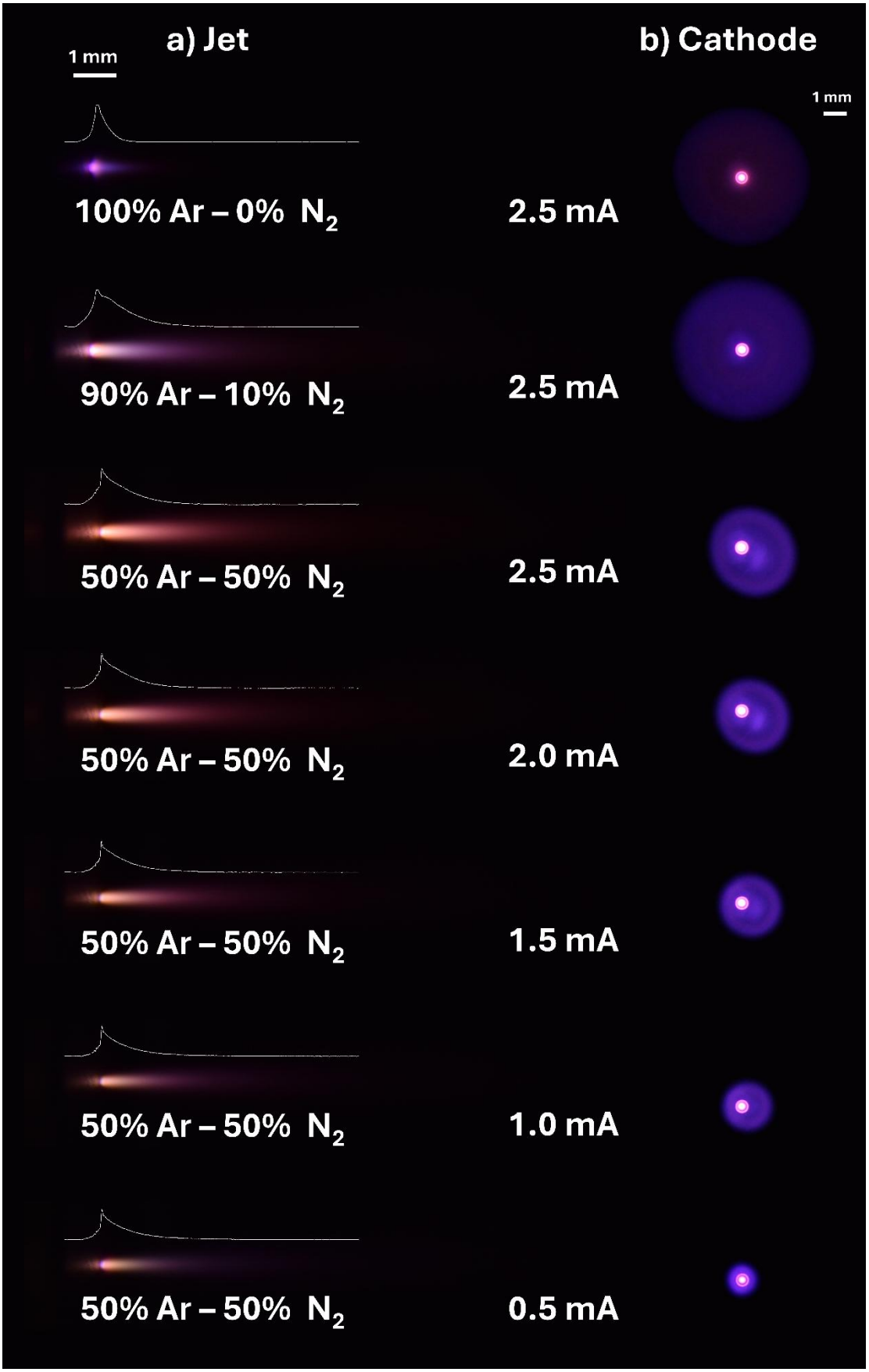

图2. 不同运行条件下放电的代表性数码单反相机图像（积分时间：1/15秒，感光度：100），展示混合气体和电流对 a) 等离子体射流和 b) 阴极扩展的影响。P_{high}=30 毫巴和 P_{low}=10 毫巴。

图2b展示了与图2a相同实验条件下的阴极扩展形态。在100%氩和放电电流为$_d$=2.5 mA时，阴极辉光呈现为一个小而明亮的中心光斑（即微空心阴极放电孔），周围环绕着微弱、均匀且对称的紫色光晕，从孔中心向外延伸约~2 mm。仅在混合气体中加入10%的氮，便会使孔内的放电变得更明亮，周围还出现弥散的圆形光晕，表明氮分子发射也有贡献，与射流的情况相同。在放电电流为$_d$=2.5 mA的50%/50%氩/氮混合气体中，孔周围的扩展区域变小，略显不对称，并呈椭圆形，清晰的环状图案破坏了强度的均匀性。即使电流进一步减小至0.5 mA，这种发射图案的不均匀性和椭圆形状仍然存在。电流减小也会导致阴极扩展区域收缩。随着电流降低，阴极扩展的尺寸和强度均持续减小，这与射流的变化趋势一致。在氩/氮混合气体中加入较高浓度的氮（>10%氮），会破坏图2a前两行中观察到的对称辉光轮廓。这种畸变的成因尚不完全清楚。不过，我们认为，富氮氩/氮混合气体中的畸变形状很可能是放电收缩与阴极表面不均匀性共同作用的结果。在纯氩以及少量氮（最高10%）的混合气体中，电子很可能与氩原子发生弹性碰撞。因此，在与氩原子和氮分子（后者所占比例很小）碰撞时，电子损失的能量不多，直至获得足够能量使氩原子电离。这使放电更容易沿阴极表面扩展。然而，在氮含量较高时，可供碰撞的氮分子数量会达到一个临界水平。这些分子很可能与电子发生反应，使电子损失大量能量，并转化为氮的振动激发态。因此，微空心阴极放电的电离效率会降低。为了维持放电，放电区域会自行收缩至较小范围，以保持足够高的电流密度和温度，使气体能够电离。此外，氩离子质量大且惰性。当它们轰击阴极时，会通过物理溅射去除阴极表面的杂质，且过程相对均匀，从而维持有利于电子发射的均匀表面。相反，氮离子和自由基具有反应活性，与阴极的相互作用相对不均匀，会生成金属氮化物或吸附氮层。这会形成二次电子发射系数不同的阴极区域。因此，放电会流经更容易提取电子的区域，从而引发不对称扩展。这也是微空心阴极放电在富氮混合气体中运行时，相较于在纯氩中运行会更快退化的原因，正如此前相关研究所报告的那样。

不同微空心阴极放电运行条件下的辐射物种检测与变化

图3展示了在微空心阴极放电射流的紫外至近红外光发射光谱中检测到的发射物种。图3a和图3b分别展示了230–480 nm和600–930 nm光谱范围内的发射。这些光谱是在气体混合比为50%氩和50%氮气、P_2，mbar、P_{high} = 30 mbar及I_{low} = 10 .5 mA的条件下获得的。由于放电是在氩/氮气混合气体中产生的，显著的发射主要来自不同的含氮分子带，即NO(A_d=2−X_2)、$N^2\Sigma^+(C^2\Pi-B_2)$（$N^3\Pi_u$(SPS)）和$N^3\Pi_g(B_2-A_2)$（$N^3\Pi_u$(FPS)），以及大量的Ar I谱线。此外，仔细检查发射光谱后，还观察到OH($A^3\Sigma^+_u$–X_2)和$N^2\Sigma^+(B^2\Pi-X_2^+)$（$N^2\Sigma^+$(FNS)）的发射；前者与$N^2\Sigma$(SPS)重叠，后者的相对强度较低。光谱中NO和OH分子的形成强烈表明放电过程中氮气发生了解离，这可能是由于微空心阴极放电反应器中存在水杂质所致，而这些杂质可能来自气瓶（见表1）和/或积聚在腔室壁上的湿度。N_2^+的上、下电子态中各种振动态能级（v'$_2$、v''$_2$ ）的布居均可辨识（A态最多至#6、B态最多至#9、C态最多至#3）；NO的上、下电子态中也可辨识（A态最多至#2、X态最多至#7）。值得注意的是，在所研究的所有运行条件下，480至600 nm之间均未观察到辐射跃迁。

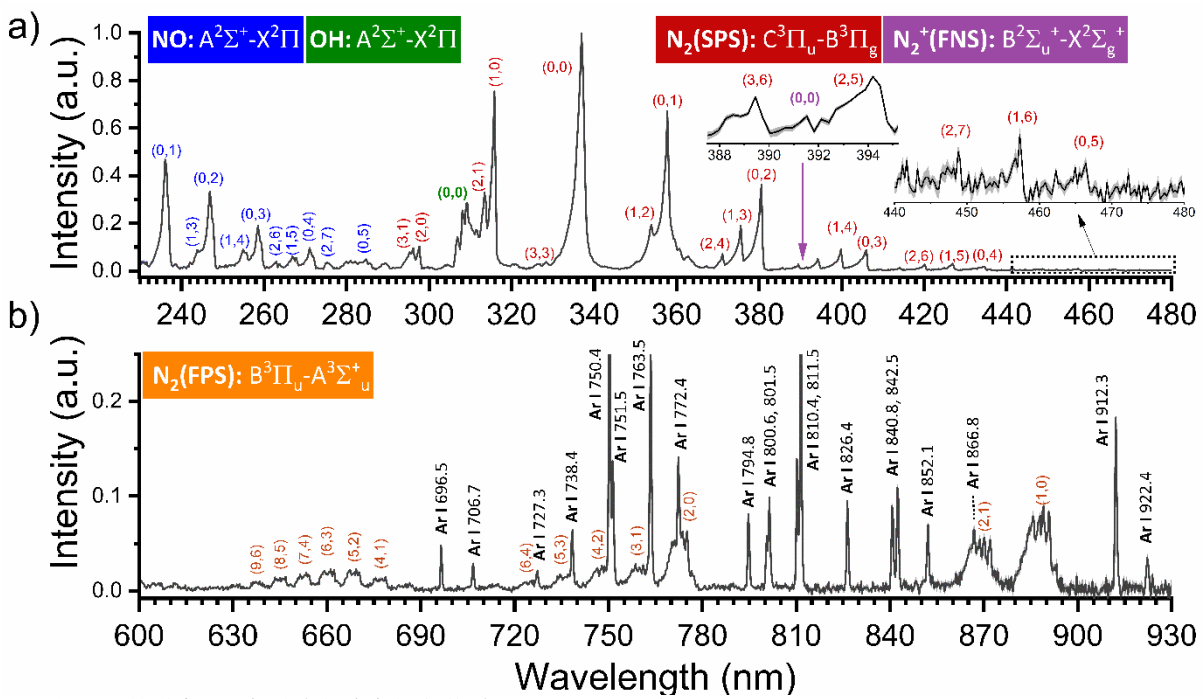

图3. 归一化的微空心阴极放电射流发射光谱（z=0 mm，50% 氩 – 50% N_2, P_{high}=30 mbar，P_{low}=10 mbar，I_d=2 .5 mA），处于光 谱范围：a）230–480 nm，b）600–930 nm。

图4给出了图3宽带光谱中选定分子带的高分辨率转动光谱，并详细标识了每个谱带中检测到的不同转动谱线跃迁，这对于确定相应的转动温度至关重要。图4a展示了中心位于约309 nm处的OH($A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$)（v'=0、v''=0）带头发射。同样，图4b展示了中心位于337纳米处的N_2($C^3\Pi_u$–$B^3\Pi_g$)（v'=0、v''=0）带头，图4c则展示了233–237 nm范围内的NO($A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$)（v'=0、v''=1）带头。与宽带光谱相比，此处采用的高光谱分辨率能够清晰区分振动带中的各条转动谱线。图中标出了选定的不同转动支（例如，OH的P、Q、R支；N2的P、R支；NO的P、O支）。此外，高分辨率记录这些精细结构对于应用光发射光谱诊断至关重要，尤其是通过将合成光谱拟合到实验数据来确定T_{rot}。

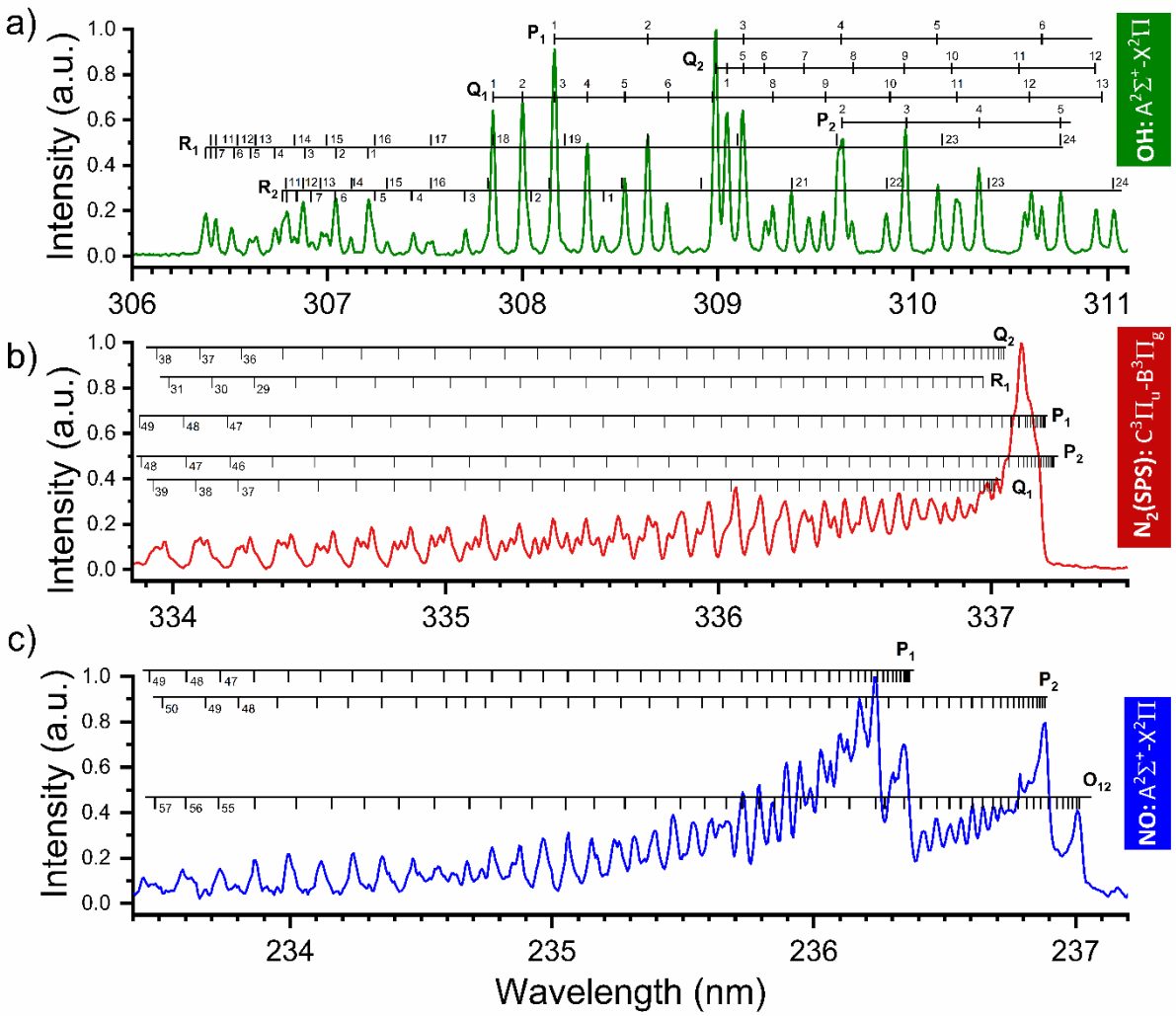

图4. 微空心阴极放电射流的高分辨率发射光谱（z=0 mm，P_{high}=30 mbar，P_{low}=10 mbar，I_d=2.5 mA），展示了以下特征转动结构：a) 100% 氩时的 OH($A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$)，b) 100% 氩时的 N_2($C^3\Pi_u$–$B^3\Pi_g$)，以及 c) 90% 氩–10% N_2时的 NO($A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$)。

图5显示了不同第三电极偏置电压下，各种激发态物种的发射强度（以各辐射跃迁下方的积分面积表示）随沿射流轴向距离的变化情况（其他条件与图3相同）。每幅图（图5a–f）对应一种辐射物种：a) NO(A–X)，230–240 nm；b) OH(A-X)，306–311 nm；c) N_2(C–B，Δv=0)，329–343 nm；d) N_2(B–A，Δv=3)，640–680 nm；e) 772.4 nm附近的 Ar I ($2p_7$–$1s_5$ and $2p_2$–$1s_3$)（紧凑型光谱仪无法区分这两条谱线），二者均向亚稳态跃迁；f) 696.5 nm附近的 Ar I ($2p_2$-$1s_5$)，也会产生亚稳态粒子。不同颜色表示第三电极偏置电压的不同取值（0 V 为白色，最高 100 V 为红色）。

在 50% 氩–50% N_2 且 I_d=2.5 mA 的条件下，图 5 中所有物种的强度均呈现轴向分布，在 z=0 mm 附近达到峰值，随后在接下来的 8–10 mm 内衰减一个数量级，并在 ~12 mm 之后接近背景水平。第三电极的偏置电压主要是增强这些分布，而不会使峰值位置发生偏移或改变分布形状。具体而言，当偏置电压从 0 V 增至 100 V 时，NO(A–X)（图 5a）的峰值强度增加 ~20–30%，OH(A–X)（图 5b）增加 ~50–70%，N_2(C–B)（图 5c）的峰值强度几乎增至三倍，而 N_2(B–A)（图 5d）则约增至两倍。对于 Ar I谱线（图 5e 中的 772 nm 和图 5f 中的 696.5 nm），这种影响更为明显，峰值约增至两倍，尽管它们的峰值强度低于其他谱线。50 V 的偏置电压对分子带影响较小，但已能使氩谱线明显增强；而 80–100 V 的偏置则会均匀增强所有发射。综合来看，这些数据表明，偏置电压增强了低压腔室中的气体激发，其中电子碰撞驱动的通道（氩谱线和 N_2(C–B)）最为显著。

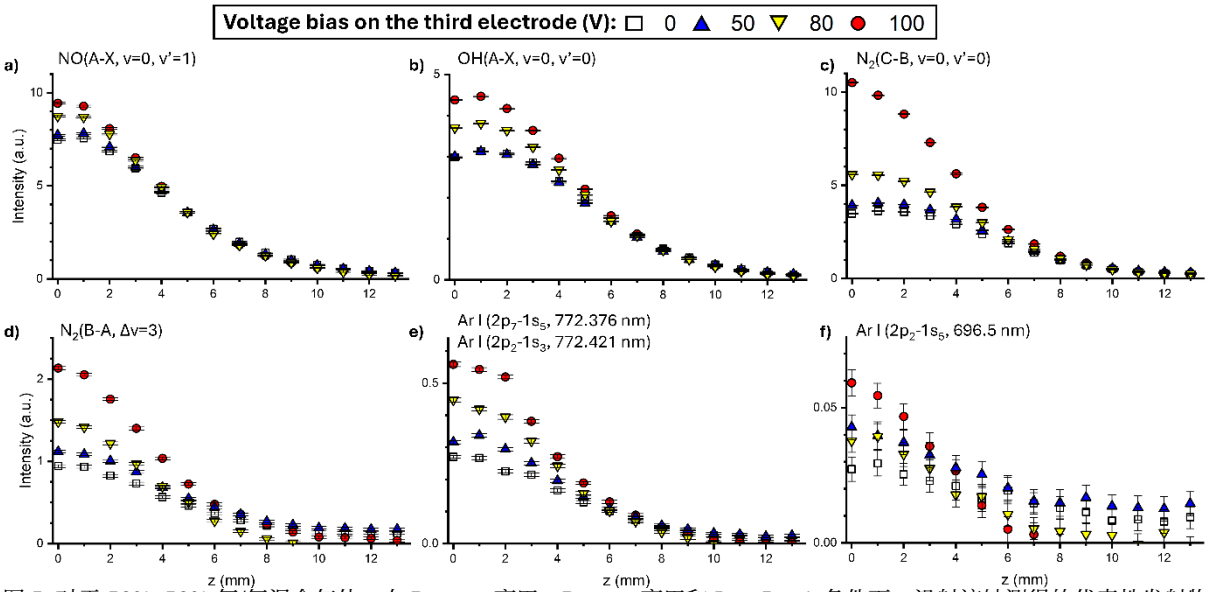

图 5. 对于 50%–50% 氩/氮混合气体，在 P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴和 I_d=2.5 mA 条件下，沿射流轴测得的代表性发射物种空间分辨强度随第三电极偏置电压的变化：a) NO(A–X, Δv=–1)，b) OH(A–X, Δv=0)，c) N_2(C–B, Δv=0)，d) N_2(B–A, Δv=3)，e) Ar I ($2p_7$–$1s_5$ and $2p_2$–$1s_3$)，f) Ar I ($2p_2$–$1s_5$)。每项测量均重复进行三次，误差条表示这三次重复测量的结果。

图 6 显示了上述激发态物种（位于 z=0 mm 处）的相对发射强度随放电电流（横轴）的变化情况，其中 Ar/N_2 混合气体具有不同的氩比例（P_{high} = 30 mbar，P_{low} = 10 mbar）。图中不同颜色/符号表示不同的氩百分比（从黄色的 40% 氩到红色的 100% 氩）。氩含量和放电电流通常都会影响所生成物种的发射强度。在 z =0 mm 处，图 6 中所有发射强度均随电流增大而增强，但不同物种对 Ar/N_2 比例的响应各异，反映了各自的生成和猝灭途径。图 6a 中，NO(A–X) 强度随电流几乎单调上升，并且在富含 N_2的混合气体中（40–60% 氩）显著增强；在 ≥3 mA 时，其强度比纯氩中的高出一个数量级。这表明，与在纯氩中运行相比，随着 N_2 百分比升高，可获得更多的氮原子和/或氧原子前体。图 6b 中，OH(A–X) 的强度在所有混合气体中也随电流增大而上升，但气体组成的影响较小。在纯氩中，约 ~1–1.5 mA 附近出现轻微的阈值/陡增；而在 90% 氩中，约 ~2–2.5 mA 附近出现宽峰，表明较高电流有利于水解离并产生更多 OH自由基。

图6c展示了 N_2(C–B) 谱带发射的变化。对于 100% Ar，在约 1 mA 处可以观察到一个拐点，之后斜率暂时变缓（例如从 0.75 增至 1.25 mA 时仅增加了 10%，表明出现了早期饱和）。超过 ~1.5 mA 后，强度再次开始快速上升，在 1.5 至 3 mA 之间几乎翻倍。这种分阶段行为（先出现平台，随后再度增长）暗示激发动力学发生了变化，可能是氩亚稳态粒子产生达到某一临界水平，使更多 N_2 得以激发。相比之下，在 90% Ar（混合气体中仅含 10% N_2 ）时，N_2(C–B) 强度在约 2–2.5 mA 处达到最大值，为所有物种记录到的最高强度。随后，在 3.5 mA 时强度下降了 ~20%。这表明，在 90% Ar/10% N_2 混合气体中，激发 N_2(C) 存在一个最佳电流（~2–2.5 mA）；超过该值后，继续增大电流会降低发射强度，这可能是过热或猝灭所致（例如，气体温度升高导致碰撞退激发增强，或放电结构发生变化）。Ar 含量较低的混合气体（50–80% Ar）在 0–3.5 mA 范围内没有出现明显的峰值。相反，N_2(C–B) 强度往往随电流单调增加。在图6d中，N_2(B–A) 谱带呈现相同的总体趋势，但变化更加平缓。在图6e、f中，纯 Ar 中的 Ar I 谱线（772 nm 和 696.5 nm）强度更高，即使加入少量 N_2 也会使其急剧减弱；在富含 N_2的混合气体中，其强度随电流增加而增长缓慢或趋于饱和，这表明 Ar(2p)态发生了有效的碰撞猝灭，电子能量则重新分配至分子通道。这与图2中观察到的阴极扩展收缩、变形现象一致，该图所示混合气体中的 N_2>10占比为 %。总的来说，这些现象符合亚稳态辅助激发与碰撞猝灭/能量分配之间的平衡关系（在富含 N_2或温度较高的等离子体中更为显著）；这一平衡分别解释了 N_2(C–B) 在 90% Ar 时达到最佳值、OH 响应对组分不敏感但受电流驱动、NO 偏好富含 N_2的进气，以及 Ar 谱线随 N_2 占比增加而受到抑制。下一节将进一步讨论关键物种的形成机制。

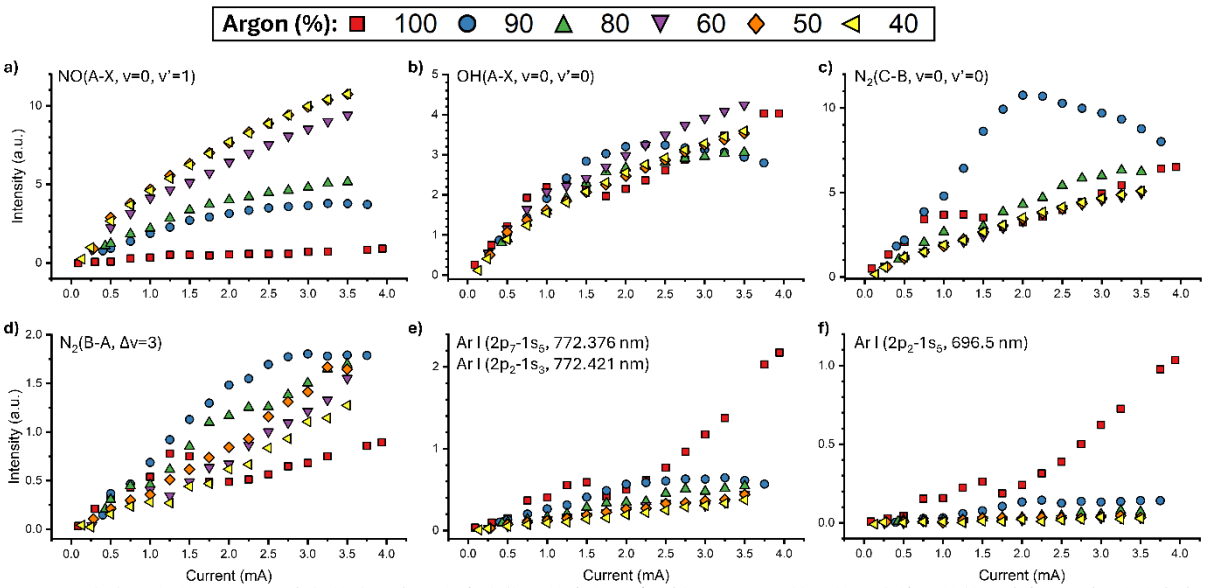

图 6. 不同氩气比例的 Ar/N_2 混合气体中，各种激发态物种的发射强度（在 z=0 mm 处、使用未偏置的第三电极记录）随放电电流的变化：a) NO(A–X, Δv=–1)，b) OH(A–X, Δv=0)，c) N_2(C–B, Δv=0)，d) N_2 (B–A, Δv=3)，e) Ar I ($2p_7$-$1s_5$ 和 $2p_2$-$1s_3$)，f) Ar I ($2p_2$-$1s_5$)。P_{high} = 30 毫巴，P_{low} = 10 毫巴。

基于分子光谱测定转动温度

1. N_2 (C-B) 谱带

N_2(C-B) 发射带是最常用于根据 N_2(C) 态的转动温度估算 T_{gas} 的谱带之一。在我们的实验条件下，这是微空心阴极放电光谱中观测到的最显著发射之一（图 3、4）。即使在氩气比例为 100% 时仍可观测到该发射，这是由于反应器中存在一些残余杂质。N_2(C) 态可通过电子直接碰撞 N_2(X)、N_2(A) 和 N_2(B) 态而形成，如下所示：

$$e + N_2(X) \rightarrow e + N_2(C), \quad k=1.3 \times 10^{-19}–2.7 \times 10^{-16}\ m^3s^{-1},\ T_e = 1–3\ eV\ (\mathbf{R1})\ [19]$$

$$e + N_2(A) \rightarrow e + N_2(C), \quad k=5.6 \times 10^{-16}–2.7 \times 10^{-14}\ m^3s^{-1},\ T_e = 1–3\ eV\ (\mathbf{R2})\ [19]$$

$$e + N_2(B) \rightarrow e + N_2(C), \quad k\approx10^{-15}\ m^3s^{-1},\ T_e = 1\ eV\ (\mathbf{R3})\ [33]$$

其他生成机制可能也会导致微空心阴极放电射流中 N_2(C) 态的布居，例如来自 Ar($1s_3$)/Ar($1s_5$) 亚稳态粒子的能量传递，以及 N_2(A) 的池化反应：

$$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X), \quad k=1.5 \times 10^{-16}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R4})\ [19, 21]$$

$$Ar^m + N_2\ (X) \rightarrow N_2(C) + Ar, \quad k = 3.6 \times 10^{-17}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R5})\ [19, 21, 34]$$

N_2(C) 态的能量为 11.03 eV，而 Ar($1s_3$)/Ar($1s_5$) 和 N_2(A) 的能量分别为 11.55/11.72 eV 和 6.17 eV。因此，上述反应可有效激发 N_2(C) 至不同的转动-振动态能级，导致转动布居分布未与 T

$_{gas}$ [19，达到平衡。21]

^{m} $_2$

在我们的实验条件下形成 Ar 和 N (A) 的现象，可由图 3 发射光谱中所示的各种辐射跃迁证实（例如，630 至 690 nm 之间的 N_2(FPS) 谱带，以及位于 763.5、772.4、794.8 和 811.5 nm 的 Ar I 谱线）。此外，先前一项针对同一微空心阴极放电 [17] 的研究已直接测量 Ar^m 的密度。因此，N_2(C) 态的转动分布很可能由不同的转动温度描述，这些温度代表了涉及电子和亚稳态粒子的激发态不同激发途径。

图 7a 显示了在微空心阴极放电的选定运行条件下，N_2(C-B，Δv=0) 光谱及其位于 337.14 nm 的带头（详细鉴定见图 4）：在 P_{high}=80 毫巴、P_{low}=10 毫巴和 I_d=2.5 mA 下，采用不同的 Ar-N_2 混合气体（10%-90%、50%-50%、90%-10% 和 100%-0%）。如插图所示，当混合气体中的氩比例较高时，在 333–335 nm 范围内会出现大量转动谱线，这些谱线对应较高范围的转动量子数（另见图 4）。当氩比例较低（低于 10%Ar）时，这些谱线几乎不可见，表明氩含量对 N_2(C) 能级转动布居具有重要作用。事实上，实验测得的 T_{rot} （此处通过采用单温度 T_{rot}进行拟合获得）从

564 K 增加至 1542 K，即混合气体中的 %Ar 从 10%Ar 变为 100%Ar。导致 T_{rot} 升高的主要反应是（R5）。这一结果表明，单温度拟合只能得到一个“平均 T_{rot}”，其数值介于分别对应不同激发途径的较小值和较大值之间。在前一种情况下，N_2(C) 激发主要由电子主导（反应（R1-R3）），基态的转动分布布居在激发态中也得以保持 [33, 35]。因此，上态的转动温度可以很好地估算基态的转动温度，而基态与平动温度处于平衡状态，即 T_{Gas}。然而，在后一种情况下，由 Ar^m 或 N_2(A) 引起的激发会导致激发态的转动分布过度布居，因此其 T_{rot} 偏离基态的相应值。在态分辨余辉实验中，Nguyen 和 Sadeghi [34] 通过光抽运使 Ar($1s_3$) 和 Ar($1s_5$) 态发生去布居，并监测 N_2(C-B) 辐射。他们明确显示，N_2(C, v′=0) 具有双组分转动分布，由“冷”组分和“热”尾部组成；后者由 Ar^m 能量转移动力学形成。这解释了为什么在我们的条件下，增加氩含量（从而增加氩^m 密度）会使 N_2/Ar 混合气体中通过单温度拟合获得的平均 N_2(C) 转动温度值系统性升高。从方法论角度看，当 N_2(C) 激发主要由 Ar^m 能量转移主导时，N_2(C) 的 T_{rot} 应被解释为对 T_{Gas} 的高估。因此，在此类条件下推断 T_{Gas} 的良好做法是对转振带进行双温度拟合，或与其他对这类扰动不太敏感的探针物种的 T_{rot} 进行交叉验证。在本研究中，我们尤其旨在对放电中形成的不同分子的 T_{rot} 进行交叉验证。

另一个值得注意的结果是，在约 336 nm 处形成了 NH($A^3\Pi$-$X^3\Sigma^-$, Δv=0) 三重态系统，在某些条件下，它会与 N_2(C-B) 谱带重叠。具体而言，当混合气体中的氮含量较高时，这一发射带十分显著，且其强度会随着 P_{high} 降低而增加（图7b）。该谱带会严重扭曲实际的 N_2(SPS) 发射光谱，因此在拟合转动谱带并提取任何 T_{rot} 之前，应先从原始实验轮廓中将其解卷积。如果不考虑这一点，在我们的情况下还可能导致转动温度被高估。

基态 NH(X) 可通过涉及 H2 O 杂质和氮原子的反应形成，如下所示:

$$N(^2D/^2P) + H_2O \rightarrow NH(X) + OH,\ k = 2.4\times10^{-18}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R6})\ [36–38]$$

NH(A) 由 NH(X) 形成所需的能量相对较低（3.72 eV），电子碰撞即可提供这一能量。H2 O 作为杂质来自气瓶（见表1），或来自腔室壁上可能残留的湿气。此外，正如先前研究所示[6, 17]，该微空心阴极放电能够高效解离 N_2，并产生高密度的氮原子（根据运行条件，密度介于 10^{13} 和 10^{15} cm^{-3} 之间）。因此，在我们的条件下，反应 (R6) 具有重要意义。

氮原子的生成可通过 N_2(A) 亚稳态粒子之间、Ar^m 与 N_2 分子之间的池化反应发生，甚至还可通过 N_2^+ 的解离复合发生（该过程已在我们的光谱中得到确认；见图 3）[17]。这些过程可用以下反应式描述[19]:

$$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N + N,\ k = 3\times10^{-17}\ m^3s^{-1}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R7})$$

$$Ar^m + N_2(A/B/C, v) \rightarrow N + N + Ar,\ k = 3.6\times10^{-17}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R8})$$

$$e + N_2^+ \rightarrow N + N,\ k = 4.8\times10^{-13}\times(T_e(K)/300)^{0.5}\ m^3s^{-1}\ (\mathbf{R9})$$

尽管对 NH(A-X)发射进行详细分析并非本研究的重点，但其与 N_2(C-B)谱带的重叠凸显了必须考虑微量物种潜在重叠发射对 T_{rot} 的影响。为减轻该问题在本研究条件下的影响，采用解卷积程序分离 NH(A-X)和 N_2(C-B)谱带。为此，使用了 Moose Python 库[30]，，该库基于 MassiveOES [24–26] 软件，可通过拼接各物种的线强度文件，同时拟合多个物种（包括相互重叠的物种）。图 8a 展示了 NH(A-X) 和 N_2(C-B)跃迁的卷积拟合结果，所对应的情况中 NH(A-X)强度清晰可辨（P_{high}=20 毫巴，P_{low}=10 毫巴，I_d=2.5 mA 电流，50% 氩–50% N_2），而各自独立的解卷积拟合结果如图 8b 所示。

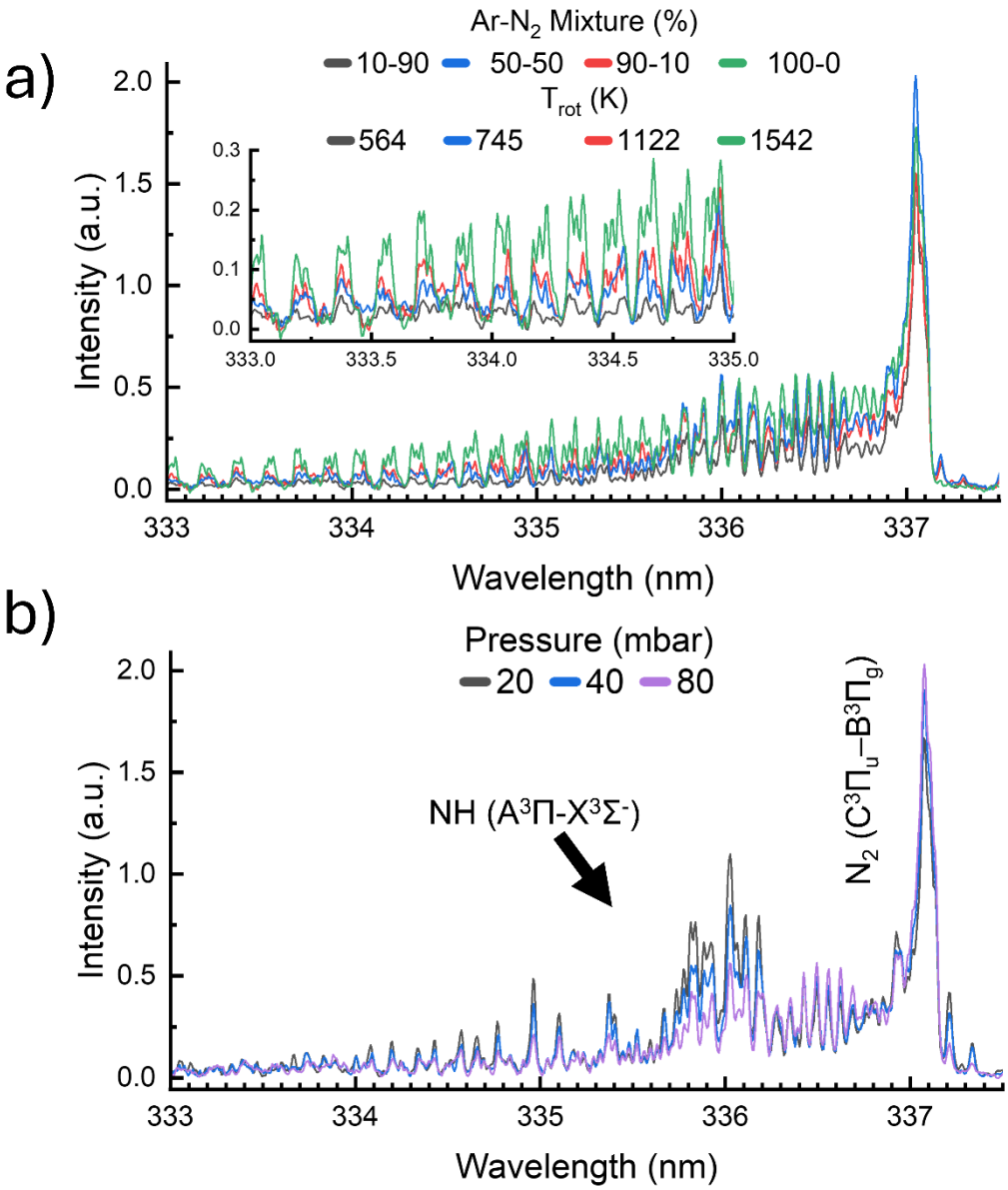

图7. a) 在压力分别为 P_{high}=80 毫巴、P_{low}=10 毫巴且电流为 I_d=2.5 mA 时，不同氩-N_2 混合气体的 N_2(C-B, Δv=0) 发射光谱。b) 在氩-N_2 混合气体比例为 50%-50%、电流为 I_d=2.5 mA 时，不同 P_{high} 下的 N_2(C-B, Δv=0) 和 NH(A-X, Δv=0) 发射光谱。

基于该程序，可以获得两种激发态的 T_{rot} （图 8）。图 8c 展示了在 P_{high}=30 毫巴和 50%-50% 氩-N_2 混合气体条件下，N_2(C)和 NH(A)的 T_{rot} 随放电电流的变化。如果拟合时不考虑 NH(A-X)发射，则原始光谱的平均 T_{rot} 很容易被高估至约 1000 K 或更高，而且不会随电流发生变化。相反，在解卷积并分别拟合每个谱带后，发现 N_2(C)的 T_{rot} 约小两倍，并且表现出对电流的依赖性（在 0.5 和 3 mA 下分别为 450 至 550 K）。此外，NH(A)的 T_{rot} 被发现会在相同电流值下于 280 至 360 K 之间变化，略低于 N_2(A)的 T_{rot}。这一发现凸显了这样做的重要性：在放电中形成了预期之外（或未预测到的）分子发射时，应对转振发射进行严格分析。图 3 中还识别出了其他强烈的 N_2(SPS)发射，例如位于约 357 nm 和 380 nm 处的发射。这些发射不受任何其他发射的影响，也用于估算 N_2(C)的 T_{rot}，以进行交叉比较和更稳健的分析。

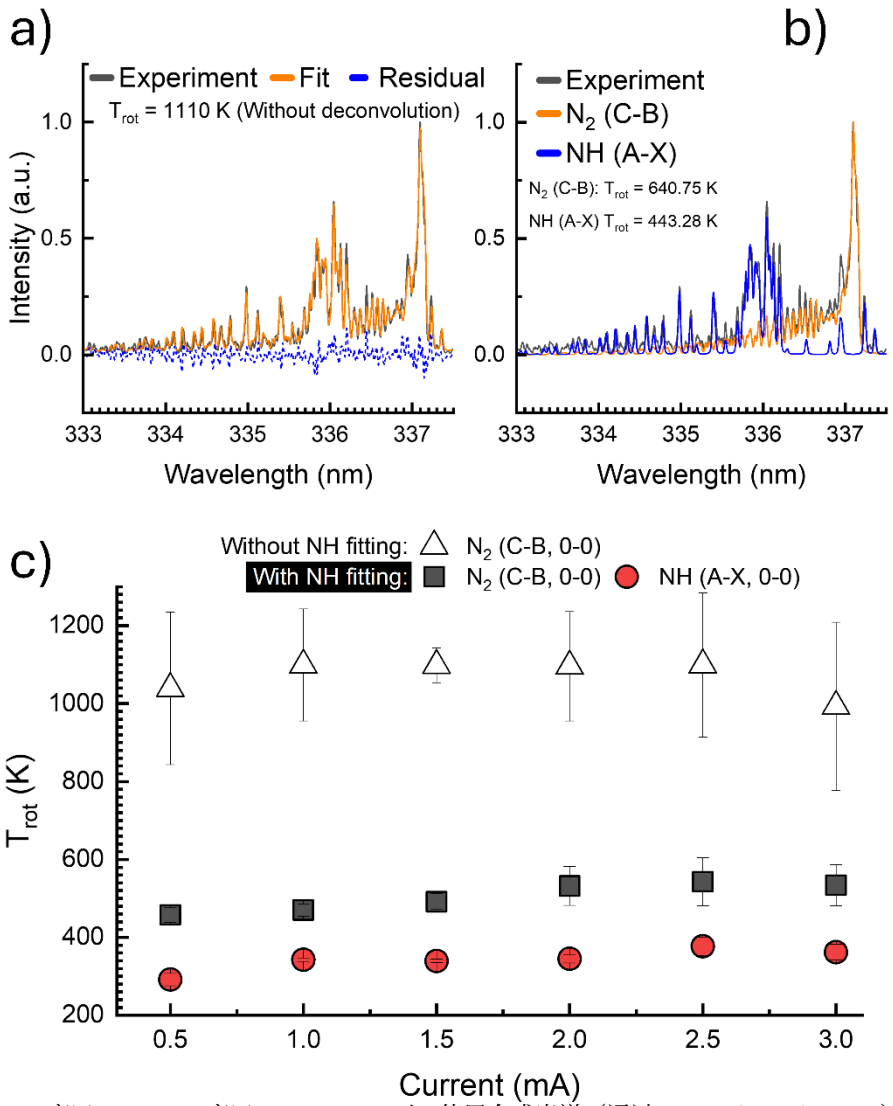

图8. a) 在 P_{high}=20 毫巴、P_{low}=10 毫巴、I_d=2.5 mA 下，使用合成光谱（通过 Moose/MassiveOES）拟合实验光谱，并同时测定 N_2(C) 和 NH(A) 的 T_{rot}。b) 从总实验轮廓中解卷积 NH(A-X) 和 N_2(C-B) 的发射，并测定 NH(A) 和 N_2 (C) 的 T_{rot}。误差值来自拟合不确定性。c) N_2(C) 和 NH(A) 的 T_{rot} 值随 I_d 的变化（P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴，50%-50% 氩-N_2）。这些测量均进行了三次，误差条表示这三次测量的结果。

图9总结了微空心阴极放电射流中 N_2(C–B) 的振动温度测定结果。图9a中，实验记录的 SPS (Δv=−2) 谱带与使用 MassiveOES 生成的合成光谱吻合良好，得到的平均振动温度为 $T_{vib,mean}$=4480±120K，这证实观测到的谱带系统可用单一 T_{vib} 描述。图9b进一步验证了这一点：振动态布居数的玻尔兹曼图（手动数据处理/绘图）在误差范围内呈现明显的线性关系；线性拟合的斜率给出相近的 $T_{vib,mean}$=4400±150K，表明这两种方法的结果具有内在一致性。图9c显示了在 P_{high}=30 毫巴和 P_{low}=10 毫巴下，两种具有代表性的混合气体（100% 氩和 50% 氩–50% N_2）中 T_{vib} 随放电电流的变化情况。对于 100% 氩，T_{vib} 随电流略有升高，这可能是由于氩亚稳态原子的生成增加，继而促进了 N_2(C) 的激发。此外，与纯氩相比，氩/N_2 混合等离子体的振动温度始终较高（最高达 ~5000 K），这表明一定含量的 N_2 有利于氮的振动激发。在这种条件下，振动温度随电流的变化可以忽略。这可能是因为导致激发态形成的反应已达到某种平衡状态，受氩亚稳态原子控制，而 N_2(C) 的激发不再受电流增加的影响。将这些 T_{vib} 与图8中相应的低得多的 T_{rot} 进行比较，可以发现二者存在显著差异，这是强非平衡等离子体的典型特征。这证实了该放电远离热平衡状态。

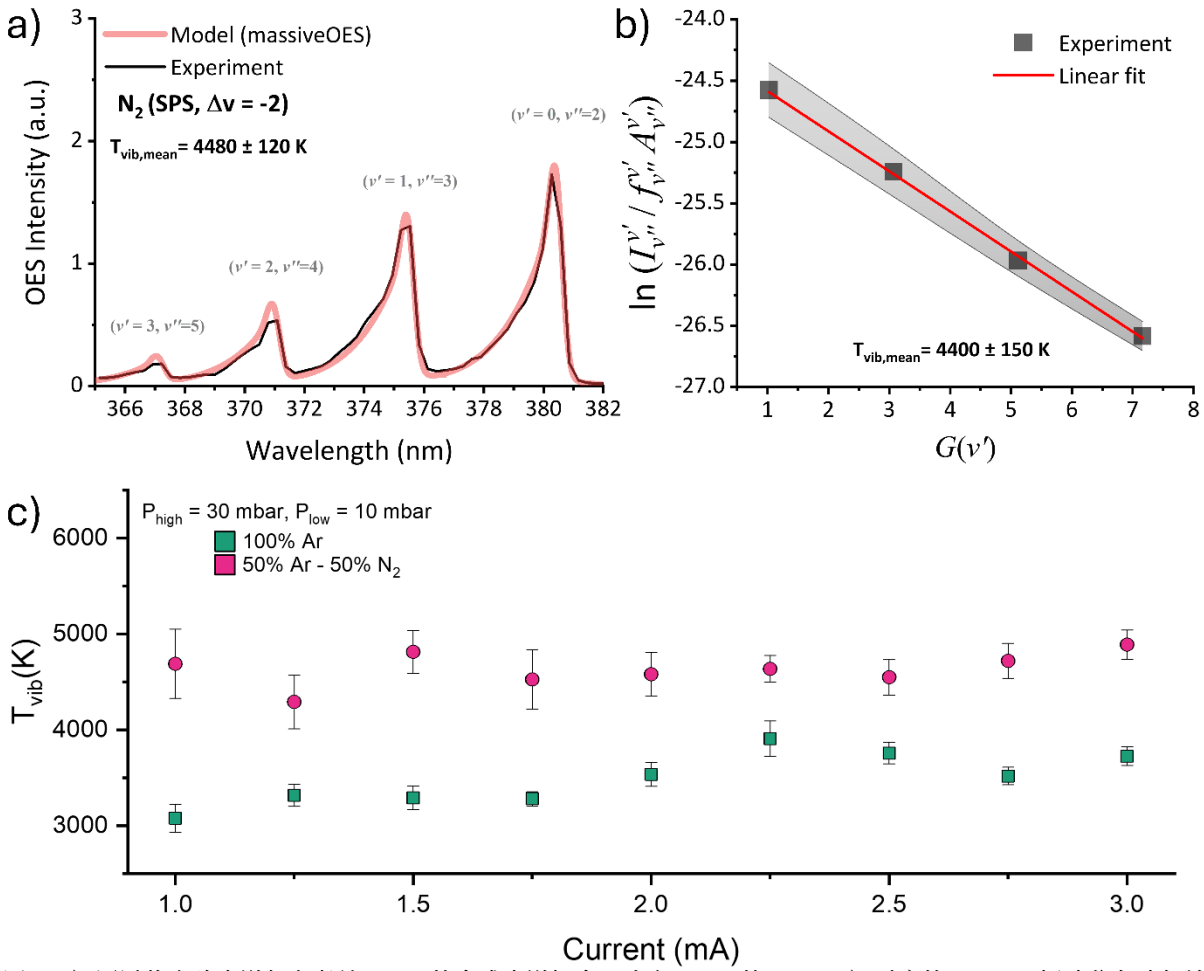

图 9. a）通过将实验光谱与参考单一 T_{vib} 的合成光谱拟合，确定 N_2(C) 的 T_{vib}；b）对应的 N_2(C-B) 振动分布玻尔兹曼图（Δv=−2，P_{high}=30 毫巴，P_{low}=10 毫巴，I_d=2.5 mA，50% 氩 – 50% N_2）。c）不同氩/N_2 混合气体中，N_2(C) 的 T_{vib} （由玻尔兹曼图获得）随 I_d 的变化。误差条源自拟合不确定性。

羟基（A-X，Δv=0）谱带

OH(A Σ^+–$X^2\Pi_i$) 在 309 nm 附近具有特征转动光谱，其发射也常用于推断非平衡等离子体中的 T_{Gas} [19, 21, 26, 39]。幸运的是，在我们的实验条件下也会生成这种分子。羟基的形成源于气瓶中的水杂质（见表 1），或源于积聚在反应器壁上的水杂质，前文已提及。具体而言，OH(X) 可通过电子解离生成，如下所示 [19]:

$$e + H_2O \rightarrow OH(X) + H + e, \qquad k = (2.3\times10^{-18} - 8.6\times10^{-16})\ m^3s^{-1} \text{ for } T_e = (1\text{-}3)\ eV \ \textbf{(R10)}$$

随后，OH(A)态可通过电子碰撞激发 [19] 布居：

$$e + OH(X) \rightarrow e + OH(A), \qquad k = (3.2\times10^{-14} - 7.5\times10^{-13})\ m^3s^{-1} \text{ for } T_e = (1\text{-}3)\ eV \ \textbf{(R11)}$$

，也可通过电子诱导水解离激发直接布居 [19]:

$$e + H_2O \rightarrow OH(A) + H + e, \qquad k = (1.6\times10^{-19} - 1.2\times10^{-16})\ m^3s^{-1} \text{ for } T_e = (1\text{-}3)\ eV \ \textbf{(R12)}$$

然而，Ar^m 和 N_2(A) 亚稳态粒子 [19]也可驱动 OH 和 OH(A) 的其他生成机制：

$$N_2(A) + OH(X) \rightarrow N_2(X) + OH(A), \qquad k = 10^{-17}\ m^3s^{-1} \text{ for } T_{Gas} = 300\ K \ \textbf{(R13)}$$

$$Ar^m + H_2O \rightarrow OH + H + Ar, \qquad k = 4.5\times10^{-16}\ m^3s^{-1} \text{ for } T_{Gas} = 300\ K \ \textbf{(R14)}$$

在本研究的微空心阴极放电中，检测到的 306 至 312 nm 范围内的部分 OH(A-X)跃迁受到 310 至 315 nm 范围内 N_2(C-B, Δv=l) 谱带的干扰，如图10a所示。对畸变的原始 OH(A-X)光谱进行拟合可能会导致相应 T_{rot}的不确定性。因此，当 OH(A-X)光谱受到 N_2(SPS) 谱带干扰时，拟合程序仅使用 306–311 nm 光谱区域内的实验光谱。其他研究也采用了这种做法，因此仍可接受 [19]。对于 100%Ar 和混合气体中含量较低的 N_2（<20%），OH(A-X)光谱不会受到 N_2(SPS)的影响，因此可使用完整光谱进行 T_{rot} 分析。

此外，与 N_2(C) 的情况一样，反应（R10）–（R14）对 OH(A) 布居的相对贡献会影响其 T_{rot}。图 10b 展示了一个示例：将合成光谱（黑线）拟合到实验记录的光谱（红线）上，以确定 OH(A) 的 T_{rot} 。尽管避免了相邻 N_2(SPS) 光谱的干扰，所得 T_{rot} 仍会受到亚稳态粒子贡献的影响，导致平均 T_{rot} 约为 620 K。实际上，利用相应的玻尔兹曼图（图10c），可以区分出两组转动布居（黄色和绿色点），由此得到两个温度，二者相差近 8 倍。这表明存在“冷”（黄色点）和“热”两组转动激发分子。“冷”组的线性拟合显示其平均 T_{rot} 约为 530 K，比图10a中得到的温度低约 85 K。预计其布居由反应（R11）和（R12）产生，而“热”组的布居则由反应（R13）和（R14）驱动。因此，“冷”组的 $T_{rot,\ OH}$ 很可能与基态处于平衡，其温度预计接近气体 [19, 39]。

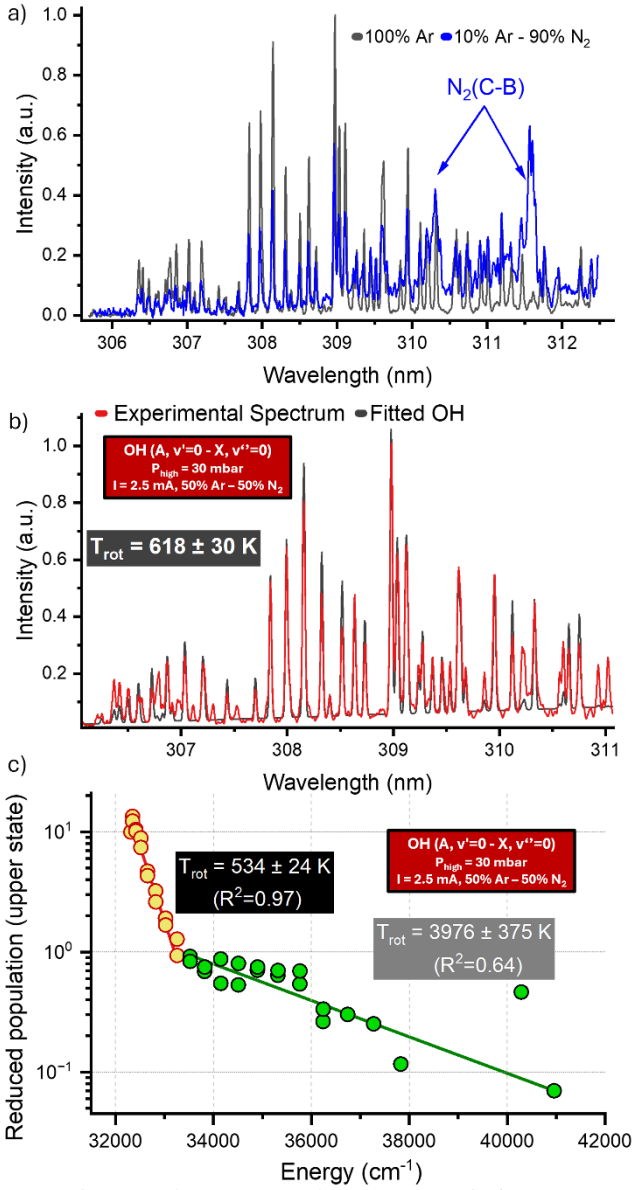

图10。a) 100%氩和10%氩–90%N_2 （P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴、I_d=2.5 mA）条件下的OH(A-X)发射光谱。通过b) 将实验光谱与对应于单一

T_{rot}，以及 c）OH(A-X) 转动分布对应的玻尔兹曼图（P_{high}=30 毫巴，P_{low}=10 毫巴，I_d=2.5 mA，50% 氩 – 50% N_2）。

图11a-c展示了在不同电流、压力和Ar/N2混合气体条件下，通过模拟OH(A-X)光谱（假设单一T_{rot}）得到的T_{rot} 值。图11a展示了在50%-50% Ar-N_2 混合气体中，不同放电电流和压力下T_{rot} 的变化。T_{rot} 从放电点燃时最低放电电流下约350 K，升至较高电流下的600 K。图11a中的插图比较了在30毫巴、1 mA和2.5 mA条件下，采用单温度拟合和玻尔兹曼图法得到的T_{rot} 值。值得注意的是，在这些放电条件下，这两个数值分别对应两种方法所得结果之间的最小差异和最大差异。放电电流增加会使微空心阴极放电中的沉积功率升高，从而影响所研究探针分子的转振激发。此外，较高的压力（P_{high}）似乎会导致较低的转动温度。在所有情况下，电流增加都会使T_{rot}稳步升高。此外，图11b和图11c的等高线图显示，气体组成对T_{rot} 的影响十分明显。这些图还展示了第三电极施加电压不同、射流轴上位置不同情况下T_{rot} 的变化。如图所示，富氮混合气体（图11b）中的OH(A) T_{rot} 值高于贫氮混合气体（图11c），这可能是由亚稳态驱动的激发态布居所致（R13和R14）。总体而言，从图11b和图11c可以看出，第三电极的偏置电压（在本文研究的数值范围内）对根据OH(A)推得的T_{rot} 没有显著影响。OH(A) T_{rot} 沿射流轴也基本保持不变。

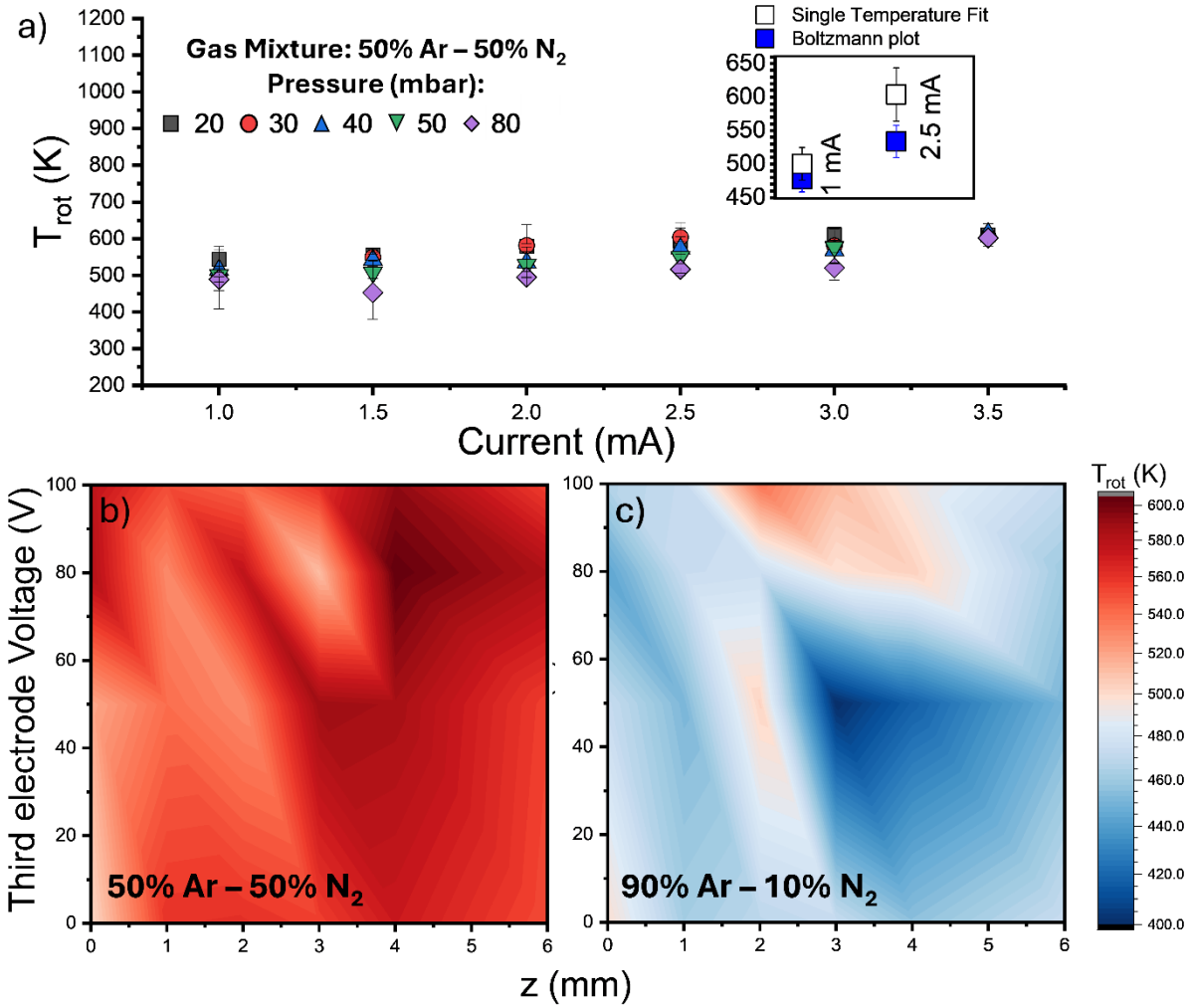

图 11. a) 不同 P_{high} 下，OH(A) 的 T_{rot} 随 I_d 的变化（通过单 T_{rot} 拟合得到，如图10a所示）。这些测量进行了三次重复，误差条表示重复测量的结果。插图比较了在两个有代表性的 I_d值下，通过单温度拟合和玻尔兹曼图法获得的 T_{rot} 值（如图10b所示）。在 P_{high}=30 毫巴下，对于 b) 50% 氩–50% N_2 和 c) 90% 氩–10% N_2的气体混合物，OH(A) 的 T_{rot} 沿射流轴的分布随第三电极施加电压的变化。

一氧化氮 (A-**X**, **Δv=-1**) 谱带

在当前条件下，也可以观察到NO($A^2\Sigma^+$–$X^2\Pi$)发射，也称为NOγ 系统。由于存在微量含OH杂质（例如来自

水蒸气）与N原子（R15）反应而生成基态NO(X)；这些N原子由N_2 解离（R7-R9）产生，或者由氧原子与N_2(A)亚稳态（R16）反应生成。

$$N + OH \rightarrow NO + H, \qquad k \approx 4\exp(85/T_{Gas}) \times 10^{-17}\ m^3 s^{-1}\ (\mathbf{R15})\ [21, 40]$$

$$N_2(A) + O \rightarrow NO + N(^2D), \qquad k = 7 \times 10^{-12}\ cm^3\ s^{-1}\ (\mathbf{R16})\ [41]$$

NO(A)态可通过对 NO(X) 的电子碰撞激发（R17）布居，也可能由涉及亚稳态 N_2(A) 分子的能量转移反应产生（R18）。

$$NO(X) + e \rightarrow NO(A), \qquad k=f(E/N)\ (\mathbf{R17})\ [42, 43]$$

$$N_2(A)+NO(X)\rightarrow NO(A)+N_2(X), \qquad k=(6.5–7.8)\times10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}\ (\mathbf{R18})\ [21, 41–43]$$

图12a展示了在喷流轴上（z=0 毫米）记录的 NO(A–X, Δv = –1) 发射光谱示例，气体混合物为 90% 氩 – 10% 氮气，压力为 P_{high}=30 毫巴，电流为 I_d = 2.5 毫安。利用 MassiveOES 根据 ExoMol 数据[31] 生成的合成光谱（黑线）拟合实验数据（红线），得到单一转动温度 850±30 K，这一数值相对较高。不过，不能排除非平衡激发通道的潜在影响；如先前所述，推断出的 T_{rot} 可能高估真实气体温度。图12b展示了两种气体混合物下，NO(A) 的 T_{rot} 沿喷流轴的空间演化：90% 氩 – 10% 氮气$_2$ 和 50% 氩 – 50% 氮气$_2$, ，两者的记录条件均为 I_d=2.5 毫安、P_{high}=30 毫巴和 P_{low}=10 毫巴。在两种情况下，T_{rot} 沿喷流轴几乎保持恒定，变化处于实验不确定度范围内。从微空心阴极放电孔起至 z=10 毫米处，均未观察到明显的下降或上升，这表明 NO(A) 的转动分布要么在孔附近迅速建立，要么在整个喷流长度上由相似的激发和弛豫条件维持。氩含量较高的混合气体得到更高的 T_{rot} 值，这可能反映了能量从 N_2(A) 亚稳态粒子更有效地传递，从而促进 NO(A) 的生成（R18）。其依据是，在 90% 氩–10% 氮气$_2$, 条件下，N_2(FPS) 发射增强，因而 N_2(A) 态的布居增大（图6）；这些态参与了（R18）。图12b中 50% 氩–50% 氮气$_2$ 条件下，由 NO(A) 发射得出的实测 T_{rot} 值与 OH(A) 和 N_2(C) 得出的 T_{rot} 较为吻合。此外，这与介质阻挡放电中的多物种研究 [44], 相一致；这些研究证实，NO 可作为非平衡环境中的有效补充 T_{Gas} 探针。不过，解释 NO 转动温度时仍须谨慎，因为 N_2(A) 亚稳态粒子的激发可能导致非热转动分布 [21, 42]。既往研究表明，NO(A) 转动温度可能高估 T_{Gas} [19, , 尤 45]
其是在其通过初始生成或亚稳态粒子驱动机制形成时。因此，在本研究的某些运行条件下，NO(A–X) 发射或可为 T_{Gas} 提供合理估值，但理想情况下应使用其他测温物种（如 N_2 和 OH）进行交叉验证。

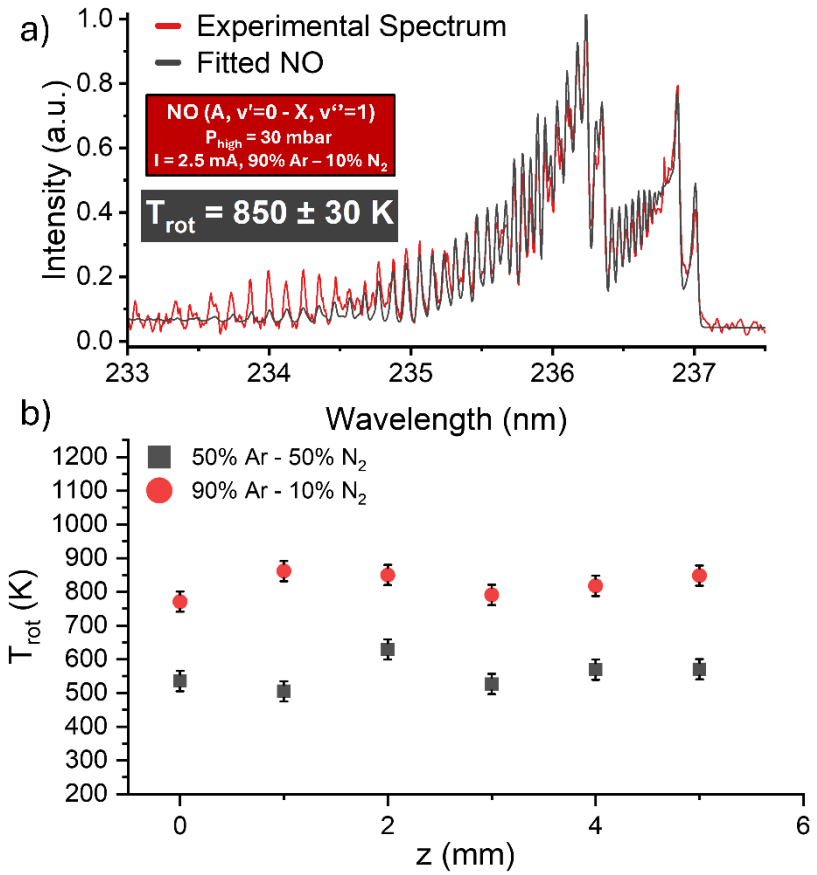

图 12. NO(A) 的 T_{rot} 的确定：a）通过参照单一 T_{rot} 的合成光谱拟合实验光谱。b）在 I_d=2.5 mA、P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴条件下，沿射流轴的 NO(A) T_{rot} 分布；对应的混合气体分别为 50% 氩 – 50% N_2 和 90% 氩 – 10% N_2。误差条来自拟合不确定性。

不同分子的 T_{rot} 交叉比较

图13a展示了在 P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴以及 50% 氩–50% 氮气$_2$ 混合气体条件下，OH(A) 与 N_2(C) 的 T_{rot} 值随放电电流的变化对比。OH(A) 的 T_{rot} 通过玻尔兹曼图拟合程序得出，而 N_2(C) 的 T_{rot} 则通过拟合并解卷积 NH(A-X) 系统确定，如图8所示。对于这两种分子，T_{rot} 均随放电电流增加而升高，这反映了放电中沉积功率增加所导致的气体逐渐升温，符合预期。重要的是，在实验不确定度范围内，两种分子给出的温度相同。这种一致性表明，在当前运行条件下，这些分子测得的转动温度很可能代表微空心阴极放电射流中的 T_{Gas}。此外，图13b对比了 OH(A)（分别采用单一 T_{rot} 拟合法和玻尔兹曼图法得到）、NO(A)、NH(A) 以及 N_2(C)（解卷积 NH(A-X) 发射后得到）的 T_{rot}；这些结果是通过拟合 237、336 和 337 纳米附近的跃迁得出的。为避免数据点重叠，对其施加了人为的 z 偏移，这仅用于可视化，并非真实的 z 偏移；不同 z 位置的测量值均由图中坐标轴刻度准确表示。图中显示了 T_{rot} 沿喷流轴（z=0-5 毫米）的空间演化，并突显了气体混合物对不同受测分子所得转动温度的影响。对于 50% 氩–50% 氮气$_2$ 混合物（方形标记），NH(A) 和 OH(A) 得出的温度较为吻合，沿喷流在 450 K 至 550 K 之间变化；而 N_2(C) 温度明显较高（~650 K），表明受到氩亚稳态原子的影响。然而，在富氩混合物（90% 氩–10 % 氮气$_2$, ，圆形标记）中，两者出现了显著差异。OH(A) 温度仍与平衡混合物中得到的数值一致（~500 K），而 N_2(C) 和 NO(A) 的 T_{rot} 则急剧升高，分别超过 1100 K 和 800 K。这种差异证实，在富氩条件下，N_2(C) 和 NO(A) 的转动布居受到来自氩亚稳态原子^{m}和/或 N_2(A) 的非热能量转移的强烈驱动，从而高估气体温度。虽然 NO(A) 并非由氩亚稳态原子^{m}直接布居，但其激发可能由 N_2(A) 亚稳态粒子通过（R18）进行的能量传递主导。在富氩条件下，N_2(A) 布居可能充当能量储库，其能量由 N_2(C) 的辐射级联补充；而 N_2(C) 可通过与氩亚稳态原子^m 碰撞，经由（R5）高效激发。相反，不同混合物中 OH(A) 和 NH(A) 温度的稳定性表明，这些物种受亚稳态粒子泵浦的影响较小，因此是该等离子体电源中反映真实 T_{Gas} 最可靠的指标。

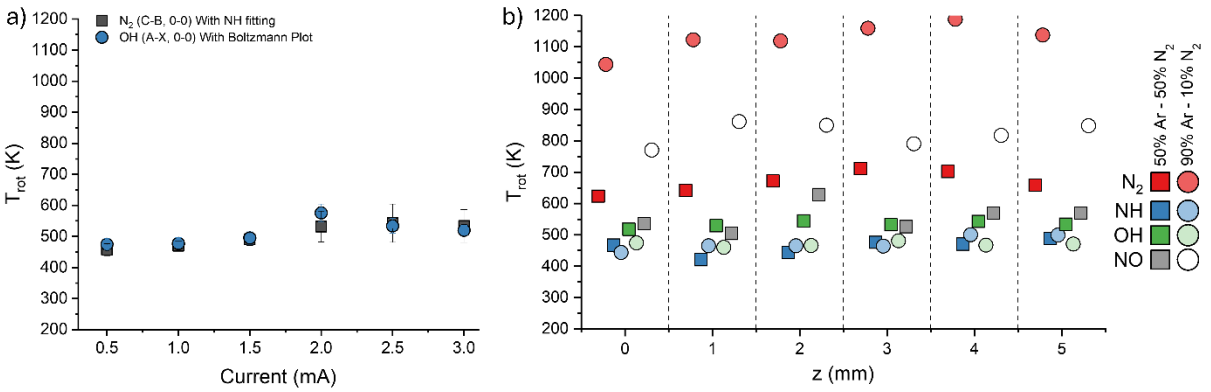

图13. a) 比较通过单一 T_{rot} 拟合和玻尔兹曼图法测得的 OH(A) 的 T_{rot}，以及通过拟合 337（对 NH(A-X) 发射进行解卷积后）、357 和 380 纳米附近的 N_2(SPS) 跃迁获得的 N_2(C) 的 T_{rot}。实验条件为 P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴，50%-50% 氩-N_2。这些测量均重复进行三次，误差条表示这三次测量的结果。b) 比较沿射流轴通过玻尔兹曼图法测得的 OH(A) 的 T_{rot}、NO(A)、NH(A) 和 N_2(C)（对 NH(A-X) 发射进行解卷积后）；这些数据分别通过拟合 237、336 和 337 纳米附近的跃迁获得。实验条件为 I_d=2.5 毫安、P_{high}=30 毫巴、P_{low}=10 毫巴，混合气体为 50%-50% 氩-N_2 和 90%-10% 氩-N_2。

文献中已有多种方法用于获取微空心阴极放电中的 T_{Gas}。光发射光谱可用于分析分子带的转动分布，并拟合经碰撞展宽的原子谱线轮廓。例如，Lazzaroni等人 [46] 表明，在压力为 30–200 Torr 的直流氩气微空心阴极放电中，N_2(B)态的 T_{rot} 可较好地估算 T_{Gas}，其值约为 450–500 K。在压力为 100 Torr、含氦的微空心阴极放电中，Dufour等人 [47] 使用微量 N_2，并证明不同放电电流下 N_2(C)的 T_{rot} 可可靠地近似 T_{Gas}。在大气压条件下，Sismanoglu等人 [4] 比较了通过 OH(A–X)带推得的 OH(A)的 T_{rot} 与 Ar I谱线（603 nm）展宽所得结果，发现两种方法结果吻合良好（电流范围为 7–15 mA 时，温度为 460–640 K）。这也验证了在我们的研究中使用 OH(A)作为有效测温探针的合理性，并表明对不同方法进行交叉验证对于提高准确性十分重要。其他研究则采用原子谱线线型测温（通过分析 He I 和 Ar I 共振谱线的展宽）[22, 23]，以推算近大气压微空心阴极放电中的 T_{Gas}。最后，在纳秒脉冲 Ar/N_2 微空心阴极放电阵列中，Kasri等人 [48] 报告了时间平均的 N_2(C)转动温度，并指出余辉阶段的 N_2(C)激发可能影响 T_{rot}，使其高估 T_{Gas}。Ar/N_2 混合气体中的一个关键限制因素是 Ar^m的影响。正如 Iseni等人 [22], 在富氩微空心阴极放电中的研究所示，氩亚稳态原子可使 N_2(C)发生非热布居，导致不同振动带得出的 T_{rot} 值各异，并系统性地高估 T_{Gas}。在脉冲 режим中，这种影响会进一步复杂化；Kasri等人（2019）[48] 报告称，余辉激发过程也会导致时间平均 T_{rot} 值偏高。因此，当微空心阴极放电在宽范围的气体混合物和压力条件下运行时，若不加谨慎地仅依赖单个发射带，可能会得出误导性结果。

尽管已有大量相关研究，但这些研究往往采用孤立的方法来推断 T_{Gas}，即分析由 MHCD 产生的一种探针分子或原子的发射光谱轮廓。虽然这种选择很大程度上取决于 MHCD 的条件以及探针物种的可用性，但在可能的情况下，交叉比较不同的 T_{Gas} 推断方法非常有必要。本研究通过考察在不同气体混合物和压力下运行的 Ar/N_2 MHCD 射流中多个分子带（NO(A)、OH(A)、NH(A)、N_2(C)）的 T_{rot} 空间变化，旨在确定在所研究的实验条件下最适合准确测定 T_{Gas} 的分子探针，从而弥补上述不足。

结论

本研究考察了直流驱动的 Ar/N_2 MHCD 射流在不同运行条件下的发射特性，包括压力、放电电流和气体混合物。使用普通相机研究了不同电流和 Ar/N_2 混合气体下射流的形态及阴极扩展。与纯氩运行相比，在富 N_2混合气体中观察到不对称的阴极扩展。等离子体基本沿着阴极表面导电性最强的位置延伸。在富 N_2混合气体中，MHCD 射流更长、更明亮，这可能是由于放电余辉中氩和／或氮亚稳态粒子增强了反应活性。

此外，在直流氩/N_2 微空心阴极放电射流中，系统评估了若干分子带——N_2(C–B)、羟基(A– X)、NO(A–X)和NH(A–X)——作为潜在T_{Gas} 探针的发射特性。转动温度和振动温度通过拟合测量光谱与合成光谱，或使用

玻尔兹曼图法获得。在所研究的所有条件范围内，放电明显处于非平衡状态：N_2(C)的T_{vib} 保持在4.000–5.000 K范围内，而 T_{rot} 处于350–650 K范围内。

对于50%氩-50%N_2 混合气体，由N_2(C)和OH(A)（以及在可检测时由NH(A)）推断出的T_{rot} 彼此较为一致，轴向变化也较小。在此状态下，三种探针测得的T_{rot} 值均如预期般随放电电流增加，并沿射流保持相对均匀，这表明它们可作为T_{Gas}的可靠替代指标。这些观察结果表明，在亚稳态驱动激发并不占主导的条件下，常用的337纳米附近N_2(C-B)发射仍可用作稳健的温度探针，尤其是在将其光谱与NH(A-X)等重叠谱带仔细解卷积时。

相比之下，对于富氩混合物，N_2(C)和NO(A)已无法直接测得T_{Gas}。它们表观的转动温度可超过800–1100 K，显著高于由OH(A)推断出的数值（≈450–650 K），尽管放电运行条件相似。这种现象与氩^m 和 N_2(A)碰撞导致上电子态的非热布居增强相符；这会影响转动分布，进而系统性地高估实际T_{Gas}。OH(A)以及NH(A)（若可检测）似乎对这些效应不那么敏感。

总体而言，研究表明，在此微空心阴极放电构型中，OH(A) 是最可靠的气体温度分子探针；若存在 NH(A)，也可用作有价值的交叉验证。N_2(C) 和 NO(A) 只能谨慎使用，主要适用于亚稳态驱动激发有限的富 N_2 或中间组分混合气体。本研究强调，在富亚稳态微等离子体中解读 T_{rot} 时，交叉验证多种分子探针并考虑激发动力学十分重要，同时也为评估 Ar/N_2 环境中的 T_{Gas} 提供了有价值的参考。

致谢与资助信息

本研究得到法国国家研究署（ANR）通过以下项目资助：SPECTRON（编号：ANR-23-CE51-0004-01）、PlasBoNG（编号：ANR-20-CE09-0003-01）、DESYNIB（编号：ANR-16-CE08-0004）和 LabEx SEAM（编号：ANR-10-LABX-0096 和 ANR-18-IDEX-0001）。作者谨此感谢 Noel Girodon-Boulandet 提供技术制图和支持。

作者贡献

Dimitrios Stefas：概念化（协助）；方法学（协助）；软件（牵头）；验证（牵头）；正式分析（牵头）；调查（牵头）；数据整理（牵头）；撰写——初稿（牵头）；撰写——审阅与编辑（共同）；可视化（牵头）。

Belkacem Menacer：调查（协助）；数据整理（协助）；撰写——初稿（协助）；撰写——审阅与编辑（共同）；可视化（协助）。

Nikolaos Chazapis：调查（协助）；数据整理（协助）；撰写——审阅与编辑（共同）；可视化（协助）。

Alice Remigy：概念化（协助）；调查（协助）；数据整理（协助）；撰写——审阅与编辑（共同）；可视化（协助）。

Guillaume Lombardi：概念化（协助）；方法学（协助）；验证（协助）；资源（共同）；撰写——审阅与编辑（共同）；可视化（协助）；监督（共同）；项目管理（协助）；经费获取（共同）。

Claudia Lazzaroni：概念化（辅助）；方法学（辅助）；验证（辅助）；资源（同等）；撰写——审阅与编辑（同等）；可视化（辅助）；监督（同等）；项目管理（辅助）；经费获取（同等）。

Kristaq Gazeli：概念化（主导）；方法学（主导）；软件（辅助）；验证（主导）；调查（辅助）；资源（同等）；数据整理（辅助）；撰写——初稿（辅助）；撰写——审阅与编辑（同等）；可视化（辅助）；监督（同等）；项目管理（主导）；经费获取（同等）。

声明

竞争性利益

作者声明不存在任何竞争性利益。

数据可用性

数据可应合理请求向通讯作者索取

参考文献

1. Schoenbach KH, Verhappen R, Tessnow T, 等（1996）微空心阴极放电。《应用物理快报》68：13–15。https://doi.org/10.1063/1.116739

2. Hsu DD, Graves DB（2005）微空心阴极放电反应器化学。《等离子体化学与等离子体处理》25：1–17。https://doi.org/10.1007/s11090-004-8831-8 3. Boeuf JP, Pitchford LC, Schoenbach KH（2005）氙中微空心阴极放电的预测特性。《应用物理快报》86：071501。https://doi.org/10.1063/1.1862781 4. Sismanoglu BN, Grigorov KG, Caetano R, 等（2010）大气压下氩气流中微空心阴极放电的光谱测量与电学诊断。《欧洲物理学杂志D辑》60：505–516。https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00219-0 5. Taylan O, Berberoglu H（2014）利用微空心阴极放电等离子体反应器解离二氧化碳：施加电压、流量和浓度的影响。《等离子体源科学与技术》24：015006。https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015006 6. Remigy A, Aubert X, Prasanna S, 等（2022）利用纳秒双光子吸收激光诱导荧光测量 Ar/N ₂ 微空心阴极放电射流中的氮原子绝对密度。《等离子体物理》29：113508。https://doi.org/10.1063/5.0110318 7. Duan Z, Li P, He F, 等（2021）脉冲微空心阴极放电产生的氦等离子体射流特性研究。《等离子体源科学与技术》30：025001。https://doi.org/10.1088/1361-6595/abdaa2 8. Namvar L, Foroutan G, Foroutan V（2021）微空心阴极放电发光的数值研究：不同工作气体的影响。《等离子体物理》28：063506。https://doi.org/10.1063/5.0048157 9. Lazzaroni C, Chabert P（2013）微空心阴极放电的电学特性。《应用物理学杂志》46：455203。https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/45/455203 10. Remigy A, Menacer B, Kourtzanidis K, 等（2024）三种微空心阴极放电构型中的氮原子绝对密度空间映射。《等离子体源科学与技术》。https://doi.org/10.1088/1361-6595/ad227b 11. Lazzaroni C, Chabert P, Rousseau A, Sadeghi N（2010）氩气中微空心阴极放电正常模式和自脉冲模式下的鞘层与电子密度演化。《欧洲物理学杂志D辑》60：555–563。https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00259-4 12. Capitelli M, Colonna G, D'Ammando G, 等（2014）低温氮等离子体和一氧化碳等离子体中的非平衡解离机制。《化学物理》438：31–36。https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.04.003 13. Guerra V, Galiaskarov E, Loureiro J（2003）氮放电中的解离机制。《化学物理快报》371：576–581。https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00320-8 14. Volynets AV, Lopaev DV, Rakhimova TV, 等（2018）氮气直流辉光放电中 N_2 解离及 N(4S)原子动力学。《应用物理学杂志》51：364002。https://doi.org/10.1088/1361-6463/aad1ca 15. Kabbara H, Kasri S, Brinza O, 等（2020）用于六方氮化硼薄膜合成的微等离子体工艺。《应用物理快报》116：171902。https://doi.org/10.1063/1.5143948 16. Jacquemin M, Remigy A, Menacer B, 等（2024）利用溴化物化学实现非晶和六方氮化硼生长。《MRS通讯》14：63–68。https://doi.org/10.1557/s43579-023-00500-9 17. Remigy A, Kasri S, Darny T, 等（2022）Ar/N_2 混合气体中稳态模式微空心阴极放电的诊断与零维建模交叉比较。《应用物理学杂志》55：105202。https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac3c74 18. Lazzaroni C, Remigy A, Kawamura E, 等（2025）微空心阴极区的解析模型

w

阴极放电。《等离子体源科学与技术》34:065015. https://doi.org/10.1088/1361-6595/ade628 19. Bruggeman PJ, Sadeghi N, Schram DC, Linss V (2014) 根据转动谱线测定气体温度

非平衡等离子体中的转动谱线：综述。《等离子体源科学与技术》23:023001. https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/023001 20. Ishii I, Montaser A (1991) 关于电感耦合等离子体中转动温度测量的教程式讨论

y

耦合等离子体。《光谱化学学报B辑：原子光谱》46:1197–1206。https://doi.org/10.1016/0584-8547(91)80114-I 21. Qazi HIA, Huang J-J (2021) 亚稳态物种和转动量子数对氩气液相等离子体放电中 OH (A–X)、NO-γ (A–X) 和 N_2 (C–B}谱带转动温度推导的影响。IEEE Access 9:143315–143330. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3121341 22. Iseni S, Michaud R, Lefaucheux P, 等 (2019) 发射光谱法测定接近大气压的微放电中性气体温度的有效性。Plasma Sources Sci Technol 28:065003. https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab1dfb 23. Kouadou E, Iseni S, Stolz A, 等 (2024) 硅基直流氦微等离子体的放电特性：硅通孔型与封闭腔体型微反应器的比较。Plasma Sources Sci Technol 33:115002. https://doi.org/10.1088/1361-6595/ad8a87 24. Voráč J, Kusýn L, Synek P (2019) 从重叠分子光谱中推导转动态分布。《科学仪器评论》90:123102. https://doi.org/10.1063/1.5128455 25. Voráč J, Synek P, Potočňáková L, 等 (2017) 将重叠分子光谱批量处理作为功率调制微波等离子体射流时空诊断的工具。Plasma Sources Sci Technol 26:025010. https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa51f0 26. Voráč J, Synek P, Procházka V, Hoder T (2017) 非平衡等离子体的逐态发射光谱拟合：氩气/水界面表面介质阻挡放电的 OH光谱。《应用物理学杂志》50:294002. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7570 27. Cardoso RP, Belmonte T, Keravec P, 等 (2007) 杂质对微波谐振腔中大气压氦等离子体温度的影响。《应用物理学杂志》40:1394–1400. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/5/012 28. Gazeli K, Svarnas P, Lazarou C, 等 (2020) 对紫外至近红外发射进行参数研究后，对脉冲大气压等离子体射流的物理解释。《等离子体物理》27:123503. https://doi.org/10.1063/5.0031065 29. Gazeli K, Svarnas P, Held B, 等 (2015) 通过添加 N_2 或 O_2，控制氦和氩“引导流注”化学图样的可能性。《应用物理杂志》117:093302. https://doi.org/10.1063/1.4914035 30. Salden A (2024) AntoineTUE/Moose：用于 Python 的分子光发射光谱法 31. Wong A, Yurchenko SN, Bernath P, 等 (2017) ExoMol谱线表——XXI. 一氧化氮 (NO)。《皇家天文学会月刊》470:882–897. https://doi.org/10.1093/mnras/stx1211 32. Menacer B, Stefas D, Chazapis N, 等 (2025) 使用纳秒脉冲微型中空阴极放电合成氮化硼薄膜：原位等离子体诊断与生长后薄膜表征。《应用物理杂志》138:153301. https://doi.org/10.1063/5.0289220 33. Pancheshnyi SV, Starikovskaia SM, Starikovskii AYu (2000) $N_2(C^3\Pi_u, v=0$, 的碰撞猝灭

1,

由 N_2, O_2, H_2 和 H_2O 分子产生的 2、3）态。《化学物理》262:349–357。https://doi.org/10.1016/S0301- 0104(00)00338-4 34. Nguyen TD、Sadeghi N（1983年）由经过态选择的 Ar($^3P_2$) 和 Ar($^3P_0$) 亚稳态原子激发的 $N_2(C^3\Pi_u)$ 的转动和振动分布。《化学物理》79:41–55。https://doi.org/10.1016/0301- 0104(83)85137-4

35. Laux CO、Spence TG、Kruger CH、Zare RN（2003年）大气压空气等离子体的光学诊断。《等离子体源科学与技术》12:125。https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301 36. Herron JT、Green DS（2001年）非热湿空气等离子体化学的化学动力学数据库与预测方案。第二部分：中性物种反应。《等离子体化学与等离子体处理》21:459–481。https://doi.org/10.1023/A:1011082611822 37. Srivastava N、Wang C（2011年）加水对羟基自由基生成及等离子体性质的影响，i

n

一种大气压氩微波等离子体射流。《应用物理杂志》110:053304。
https://doi.org/10.1063/1.3632970 38. Wang C, Srivastava N（2010年）不同等离子体气体（氩、Ar/N_2, 和 Ar/O_2）运行的大气压微波等离子体射流中的 OH数密度及等离子体射流行为。《欧洲物理学杂志D辑》60:465–477。https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00275-4 39. Bruggeman P, Schram DC, Kong MG, Leys C（2009年）在液体中放电及与液体接触的放电中，OH(A–X) 的转动温度是否是确定气体温度的良好诊断方法？Plasma Process Polym 6:751–762。
https://doi.org/10.1002/ppap.200950014

40. Schmidt-Bleker A, Winter J, Bösel A 等（2015年）关于带保护气体装置的冷大气压氩等离子体射流的等离子体化学。《等离子体源科学与技术》25:015005。https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/1/015005

41. Guerra V、Sá PA、Loureiro J（2001）$N_2(A^3\Sigma_u+)$亚稳态在稳态N_2 和N_2-O_2 放电中的作用。《应用物理学杂志》34:1745。https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/12/301 42. Benedictis SD、Dilecce G、Simek M（1997）脉冲射频放电中NO(A)的激发机制。《应用物理学杂志》30:2887。
https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/20/016

43. Simek M、Babický V、Clupek M等（1998）脉冲正电晕放电中$N_2(C^3\Pi_u)$和$NO(A^2\Sigma^+)$态在N_2, N_2-O_2 和-NO混合气体中的激发。《应用物理学杂志》31:2591–2602。https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/032

44. Bibinov NK, Fateev AA, Wiesemann K（2001年）氮-N_2 混合气体中介质阻挡放电的亚稳态反应对转动温度的影响。《应用物理学杂志》34:1819. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/12/309 45. van Gessel AFH, Hrycak B, Jasiński M, et al（2013）通过激光诱导荧光和光发射光谱测量大气压等离子体射流的温度和一氧化氮密度。《应用物理学杂志》46:095201.
https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/9/095201 46. Lazzaroni C, Chabert P, Rousseau A, Sadeghi N（2010）中等氩气压力下正常工作状态微空心阴极放电中的激发结构。《应用物理学杂志》43:124008. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/12/124008 47. Dufour T, Overzet LJ, Dussart R, et al（2010）有限阴极面积微放电的实验研究与模拟。《欧洲物理学杂志D辑》60:565–574.
https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00273-6 48. Kasri S, William L, Aubert X, et al（2019）N_2/氩混合气体中纳秒脉冲微空心阴极放电（MHCD）阵列的实验表征。《等离子体源科学与技术》28:035003. https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab0079