

OH 분자 방출 스펙트럼을 이용한 상압 플라즈마의 기체온도 측정

문세연 · 최원호*

한국과학기술원 물리학과, 대전 305-701

(2002년 4월 1일 받음)

상압 플라즈마의 응용 면에서 보면, 플라즈마의 기체온도는 저압 플라즈마에서와는 달리 매우 중요한 플라즈마 변수 중 하나이다. 상압에서 발생된 플라즈마는 대기 중에 수증기의 형태로 존재하는 산소와 수소로 인하여 OH 이원자 분자의 스펙트럼($A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0, 306 - 310 \text{ nm}$)을 방출한다. 상압 플라즈마로부터 방출되는 OH 분자의 스펙트럼을 분석하여 플라즈마의 기체온도를 측정하였다. 분광기의 한정된 분해능을 극복하기 위해 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 통하여 얻은 스펙트럼과 실험으로부터 얻은 스펙트럼을 비교하여 대기압 플라즈마의 기체온도를 결정하였다. 이 기체온도 진단법의 정확도를 검정하기 위해 열전쌍(thermocouple)을 이용할 수 있을 정도의 기체온도를 가진 아크 플라즈마를 발생시키고 열전쌍으로 측정한 값과 비교해 본 결과, 잘 일치함을 알 수 있었다.

PACS numbers: 52.70.-m, 52.70.Kz

Keywords: 상압 플라즈마, 기체온도, OH 분자 스펙트럼, 광진단

I. 서 론

고가의 진공장치 없이 대기 중에서 발생하는 상압 플라즈마는 발생시 저압 플라즈마에 비해 비용이 적게 든다는 장점과 독특한 응용 분야로 인하여 최근 국내외적으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 마이크로파 및 RF를 이용한 상압 플라즈마 토치, 유전장벽방전(Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마, 이송식 및 비이송식 아크 토치 등이 그 대표적인 예이다 [1-3]. 그러나 상압 플라즈마는 상압에서 발생하기 때문에 기존의 저압 플라즈마와는 다른 물리적 특성을 갖는다. 즉, 상압에서 발생된 플라즈마는 높은 압력으로 인하여 전자와 무거운 입자들 간의 충돌이 매우 빈번하게 일어난다. 상압에서 전자온도가 1 eV인 경우, 전자와 공기분자들과의 충돌 주파수는 대략 10^{10} s^{-1} 이고, 평균자유행로는 $0.3 \mu\text{m}$ 정도이다 [4]. 따라서 전자온도나 밀도와 같은 플라즈마의 변수를 측정하기 위해 저압 플라즈마에서 광범위하게 이용되는 비충돌 쉬쓰모델을 이용한 정전탐침 진단법을 적용하기 어렵다. 또한 탐침을 이용하는 경우 플라즈마 내부로 탐침이 삽입되기 때문에 플라즈마 자체를 심각하게 왜곡시키거나 플라즈마의 열용량이 큰 경우 탐침이 쉽게 손상되어 측정이 아예 불가능할 수도 있

다. 따라서 상압 플라즈마의 진단을 위해 광학적 방법에 의한 진단법을 유용하게 이용할 수 있다. 광학적인 방법을 통한 플라즈마 진단은 플라즈마를 방해하지 않고 단순하면서도 정확한 진단이 가능하다.

현재 대부분의 상압 플라즈마의 응용분야가 물질의 표면처리나 유해기체 처리와 같은 기체온도로 인한 영향이 크게 작용하는 분야이기 때문에 기체온도의 측정이 매우 중요하다 [5,6]. 상압 플라즈마에서 중요한 변수인 플라즈마의 기체온도를 측정하기 위한 광학적인 방법 중에는 플라즈마로부터 방출되는 빛의 도플러효과에 의해 방출선의 선폭퍼짐을 이용한 기체온도 측정과 이원자 분자의 스펙트럼을 이용한 볼츠만 도표를 이용한 기체온도 측정방법 등이 있다 [7] 그러나 도플러 선폭퍼짐을 이용한 기체온도 측정은 퍼짐의 크기가 일반적으로 작기 때문에, 측정에 사용되는 분광기의 분해능이 매우 좋아야 한다. 예를 들어 수소원자의 경우, 기체온도가 3000 K이면 수소원자로부터 방출되는 방출선의 선폭퍼짐은 0.18 \AA 정도 밖에 되지 않는다. 또한, 이원자 분자 스펙트럼의 분석을 통한 기체온도 측정의 경우 대부분의 분자 스펙트럼이 5 nm의 짧은 파장 사이에 수십 개의 파장들이 존재하기 때문에 볼츠만 도표로부터 정확한 기체온도 측정을 위해서는 고분해능의 분광기가 필요하다. 그러나, 널리 활용되고 있는 일반적인 분광기의 분해능은 도플러 선폭퍼짐의 폭 및 분자 스펙트럼의 각

*E-mail: wchoe@mail.kaist.ac.kr

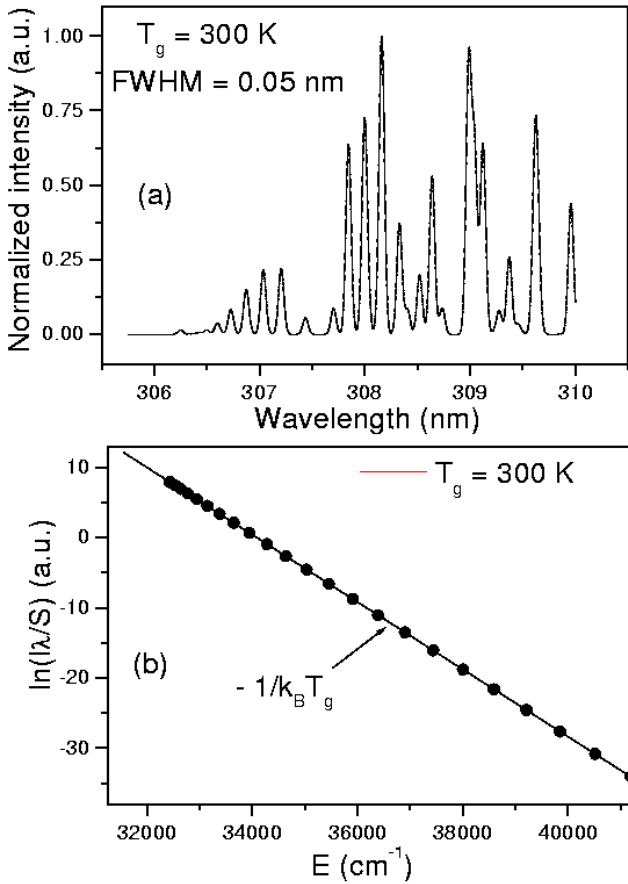


그림 1. 기체온도 300 K 에서 반축폭이 0.05 nm 인 OH 분자 스펙트럼의 (a) 이론적 모형과 (b) 볼츠만 도표를 이용한 기체온도 측정.

파장을 정확히 분석할 수 있을 정도로 높지가 않다. 그러나 본 연구 결과, 분자스펙트럼을 이용한 플라즈마의 기체온도 측정의 경우 볼츠만 도표를 그리지 않고 저분해능의 분광기를 통해 얻은 분자스펙트럼을 분석하여 기체온도를 측정할 수 있다. 저분해능의 분광기를 이용하여 상압 플라즈마의 기체온도를 정확히 측정하기 위해, 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 통하여 분광기의 분해능에 맞는 분자 스펙트럼을 구하고, 이 결과와 실험으로부터 얻은 분자 스펙트럼을 비교하여 상압 플라즈마의 기체온도를 측정하였다. 또한 이론적 모형의 검증을 위해 열전쌍을 이용한 결과와 비교하였다.

II. 이 론

1. OH 분자 스펙트럼

대기 중에 존재하는 수소와 산소 성분으로 인하여 대기에 노출된 상압 플라즈마의 경우 OH 분자 스펙트럼

($A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0, 306 - 310 \text{ nm}$)이 자주 관찰된다. OH 분자의 회전운동에 관계되는 온도를 회전온도(rotational temperature)라고 하면, 상압 플라즈마의 경우 높은 압력으로 인한 중성종과 이원자 분자와의 잦은 충돌로 인하여 회전온도가 기체온도와 같게 된다. 따라서 OH 분자 스펙트럼을 분석하여 얻은 회전온도로부터 상압 플라즈마의 기체온도를 구할 수 있다. 플라즈마로부터 방출되는 OH 분자 스펙트럼의 세기는 에너지 준위사이에서의 전이에 의해 다음과 같이 주어진다 [7, 8].

$$I = k^4 S \frac{C(J' + J'' + 1)}{Q_r} \exp\left(-\frac{B_v h c J'(J' + 1)}{k_B T_{rot}}\right) \quad (1)$$

여기서 k 는 파수이고, S 는 떨기세기(oscillator strength)이며, C 는 쌍극자 모멘트의 변화와 초기 떨기상태에 해당하는 총 분자의 개수와 관계된 상수이다. 그리고 Q_r 은 회전분배함수이며, J' 와 J'' 은 에너지 준위의 위 준위상태와 아래 준위상태를 나타낸다. B_v 는 떨기양자수(vibrational quantum number)가 ν 상태에서의 회전상수이며 T_{rot} 는 회전온도이다. h 와 c 는 각각 플랑크상수와 빛의 속도를 나타낸다. 식 (1)의 양변에 자연로그를 취하여 식을 정리하면 다음과 같다 [8].

$$\ln\left(\frac{I}{J' + J'' + 1}\right) = A - \frac{B_v h c J'(J' + 1)}{k_B T_{rot}} \quad (2)$$

여기서 $A = \ln(Ck^4/Q_r)$ 은 주어진 분자스펙트럼 사이에서 그 값의 변화가 매우 작기 때문에 상수로 놓을 수 있다. 식 (2)에서 $J'(J' + 1)$ 에 대하여 $\ln(I/(J' + J'' + 1))$ 의 값을 그리게 되면 직선의 도표를 얻을 수 있다. 이러한 도표를 볼츠만 도표(Boltzmann plot)라 한다. 이 직선의 기울기가 곧 $B_v h c / (k_B T_{rot})$ 이며, 기울기 값으로부터 OH 분자스펙트럼을 결정하는 회전온도를 구할 수 있고, 상압 플라즈마의 경우 이 온도는 기체온도가 된다. 본 연구에 이용된 OH 분자 방출 스펙트럼은 ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 0$) 전이에 해당하는 (306 - 310) nm 사이의 102개의 파장이 사용되었다 [9].

그림 1은 식 (1)을 이용하여 얻은 OH 분자스펙트럼의 이론적모형과 이 분자스펙트럼을 분석하여 식 (2)을 이용하여 얻은 볼츠만 도표의 예이다. 그러나 정확한 기체온도 측정을 위해서는 볼츠만 도표를 그리기 위한 $J'(J' + 1)$ 의 수가 많아야 하고, 그 값에 해당하는 빛의 세기가 다른 파장에 해당하는 빛의 세기로부터 방해받지 않아야 한다. 즉 저분해능의 분광기를 이용하여 얻은 분자스펙트럼으로는 정확한 볼츠만 도표를 얻을 수 없다. 따라서 저분해능을 통해 얻은 분자스펙트럼을 이용한 새로운 기체온도 측정방법이 요구된다.

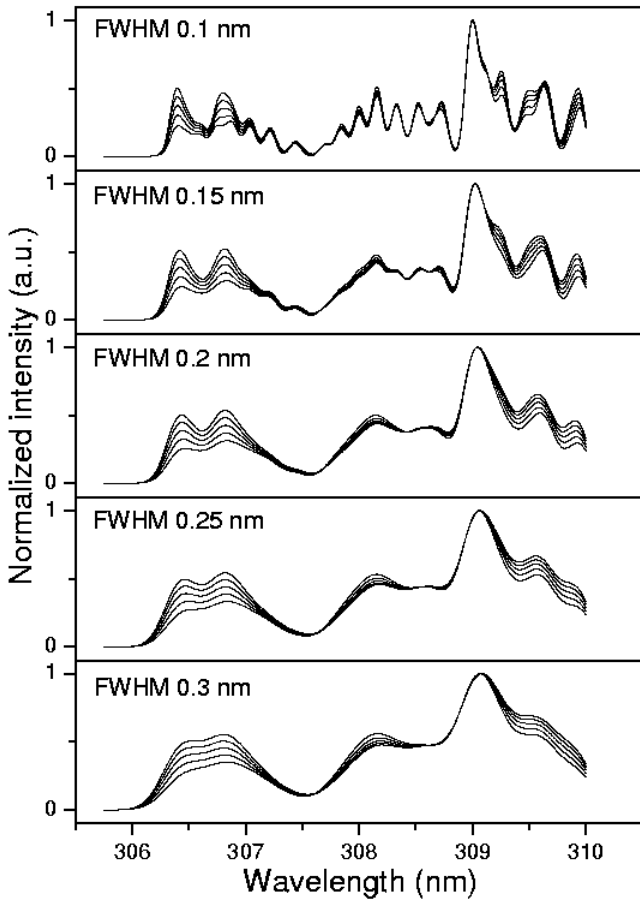


그림 2. (1000 - 1800) K의 기체온도 사이에서 각각의 반폭폭에 따른 OH 분자스펙트럼의 이론적 모형.

2. OH 분자스펙트럼의 이론적 모형

모든 분광기를 통해서 얻어진 원자 및 분자 스펙트럼은 실제의 세기모양(intensity profile)인 델타함수 모양보다 벌어진 세기모양을 얻는다. 이러한 현상을 선평폭짐이라고 하며, 크게 광학적 장치들에 의한 선평폭짐(instrumental line broadening)과 광원들의 열운동에 의한 도플러 선평폭짐(Doppler broadening) 및 플라즈마처럼 광원 주변의 전하들로 인해 형성된 전기장에 의한 스타크 선평폭짐 (Stark broadening)이 함께 섞여서 나타난다. 이 중에서 광학적 장치에 의한 선평폭짐은 레이저 및 수은등을 이용하여 얻을 수 있다. 즉 레이저 및 수은등으로부터 나오는 스펙트럼은 차가운 광원이므로 도플러 선평폭에 의한 효과를 무시할 수 있고, 스타크 선평폭짐 역시 무시할 수 있으므로 실험적으로 얻은 결과가 델타함수 모양이 아니라면, 선평폭짐의 원인은 장치에 의한 선평폭짐만이 영향을 줄 수 있기 때문이다. 본 연구를 위한 실험에서 장치에 의한 선평폭짐은 가우시안 함수모양에 잘 맞았다. 따라서 위와 같은 방법으로 실험

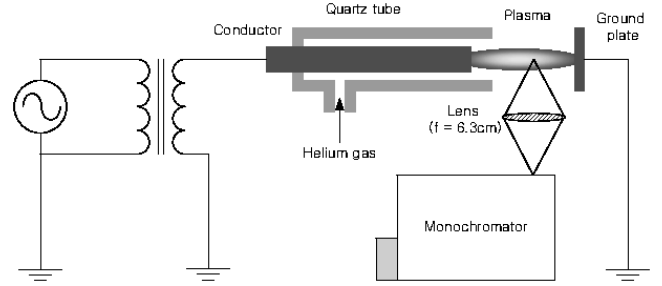


그림 3. 상압 플라즈마 발생장치와 진단장치의 구성도.

에 사용되는 분광기와 광학장치에 의한 선평폭짐을 측정하여, 식 (1)과 가우시안 함수모양의 곱으로부터 실제로 분광기를 통해 얻어지는 스펙트럼과 유사한 결과를 다음 식으로부터 얻을 수 있다 [10].

$$I = \frac{I_0}{\Delta\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-\frac{2(\lambda - \lambda_0)^2}{\Delta^2}\right), \quad (3)$$

여기서 I_0 는 식 (1)로부터 얻은 λ_0 에 해당하는 빛의 세기이고, Δ 는 레이저나 수은등으로부터 얻은 장치에 의한 선평폭짐의 값으로서 가우시안 함수에서 반폭폭(Full Width at Half Maximum)에 해당한다.

따라서 기체온도를 측정하기 위해 실험적으로 얻은 OH 분자 스펙트럼을 이론적인 모형을 통해 얻기 위해서는, OH 분자 스펙트럼(305 nm - 310 nm) 사이에 존재하는 여러 개의 파장을 중심파장으로 하여, 각각에 같은 값의 반폭폭을 고려한 빛의 세기를 각 파장에 대해서 얻은 후, 전체 파장에 걸쳐 빛의 세기 값을 합산하면, 장치에 의한 선평폭짐이 고려된 OH 분자의 스펙트럼을 얻을 수 있다 [10]. 그림 2는 장치의 선평폭짐이 0.1 nm에서 0.3 nm까지, 서로 다른 값을 가지는 장치의 선평폭짐에 대해서 (1000 - 1800) K까지 온도의 함수로 OH 분자 스펙트럼을 이론적 모형을 통해 얻은 결과이다. 실험으로부터 얻은 결과와 손쉽게 비교하기 위해 모든 결과는 309 nm 근처에서 최대값을 기준으로 규격화하였다.

III. 실험결과 및 토의

그림 3은 실험에 사용된 대기압 AC 아크 플라즈마 발생장치의 모습으로 한쪽 끝이 대기 중에 노출되어 있다. 바이어스전극과 접지전극 사이의 거리는 약 5 cm이고, 바이어스전극의 단면지름은 6 mm이다. 대기압에서 안정된 플라즈마를 발생시키기 위해 바이어스전극의 끝단에 지름이 5 mm인 노즐을 사용하였다. 발생된 플라즈마의 기체온도는 노즐로부터 접지전극까지 20 mm사이

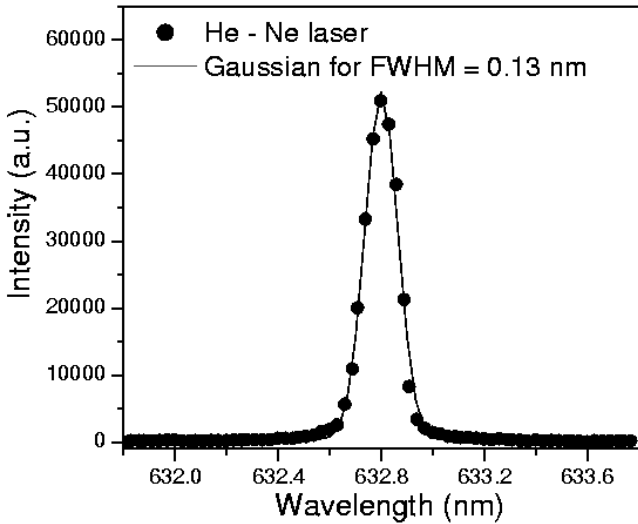


그림 4. 분광기의 입구슬릿이 50 μm 일때 He-Ne 레이저로 측정한 실험 결과와 가우시안 함수 맞춤을 통한 장치의 선폭퍼짐의 결정.

서 5 mm 간격으로 측정하였다. 사용된 기체는 헬륨이었으며, 기체유속은 5 lpm으로 고정하였다. OH 분자 스펙트럼을 얻기 위해 추가적으로 수증기와 같은 기체를 첨가하지 않았다. 발생된 플라즈마를 길이방향으로 측정하기 위해 볼록렌즈($f = 6.23 \text{ cm}$)를 관측하고자 하는 플라즈마로부터 초점거리의 두 배 되는 곳과 분광기의 입구슬릿으로부터 초점거리의 두 배가 되는 지점에 위치시켜서 분광기의 입구슬릿에서 플라즈마와 같은 크기의 역상이 맺히도록 하였다. 분자 스펙트럼을 관찰하기 위해 초점거리가 25 cm이고, CCD가 부착된 분광기(Chromex

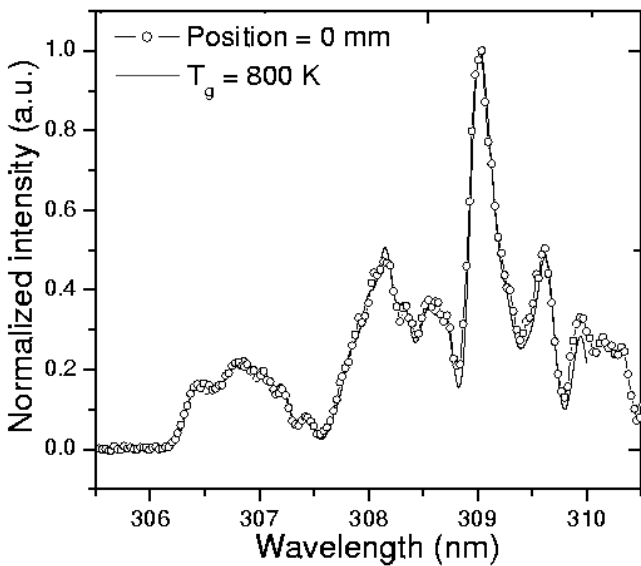


그림 5. 노즐 끝에서 측정한 OH 분자스펙트럼과(○) 기체온도 800 K의 이론적 모형과(—)의 비교.

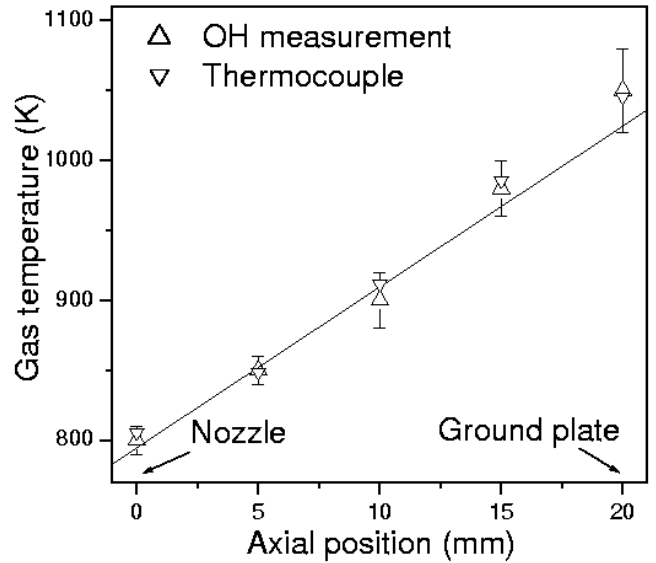


그림 6. 노즐 끝단부터 접지전극까지 OH 분자 스펙트럼을 이용한 기체온도 측정과 열전쌍을 이용한 기체온도 측정결과의 비교.

250si)가 사용되었다. 장치의 선폭퍼짐을 측정하기 위해, OH 분자 스펙트럼을 얻은 상황과 같은 실험 구성에서 He-Ne 레이저(632.8 nm)의 파장모양을 관찰하였다. 그림 4는 He-Ne 레이저를 이용하여 장치의 선폭퍼짐에 대한 크기를 구한 것이다. 그림에서 장치의 선폭퍼짐은 가우시안 함수와 잘 맞음을 알 수 있다. 실험에 사용된 분광기의 입구슬릿의 크기는 50 μm 이었으며, 가우시안 함수로부터 0.13 nm의 반측폭을 얻었다. 그림 5는 노즐 끝단에서 플라즈마로부터 방출된 OH 분자 스펙트럼과 레이저로 측정된 장치에 의한 선폭퍼짐 값(0.13 nm)을 고려하여 얻은 OH 분자 스펙트럼의 이론적 모형과 비교한 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 주어진 기체온도 800 K에서 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 분광기 또는 플라즈마의 위치를 5 mm 간격으로 움직이면서 플라즈마의 길이방향에 대한 기체온도 측정을 시도하였다.

한편 기체온도 측정을 위해 적용된 이론적 모형의 정확성을 위해 열전쌍을 이용하여 구한 기체온도와 비교하였다(그림 6). 결과에서 알 수 있듯이, 노즐에서 멀어질수록 기체온도가 (800 - 1050) K의 값을 가지면서 거리에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있었고, 이론적 모형을 통해 얻은 기체온도와 열전쌍으로부터 구한 기체온도가 일치함을 알 수 있었다.

한편, OH 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 통한 상압 플라즈마의 기체온도 측정 방법이 저분해능의 분광기를 이용한 실험에 적합한지 알기 위해서 다양한 분광기의 분해능에 대한 실험을 수행하였다. 상압 플라즈마 조건과 위치가 같은 지점에서 분광기의 입구슬릿의 크기와

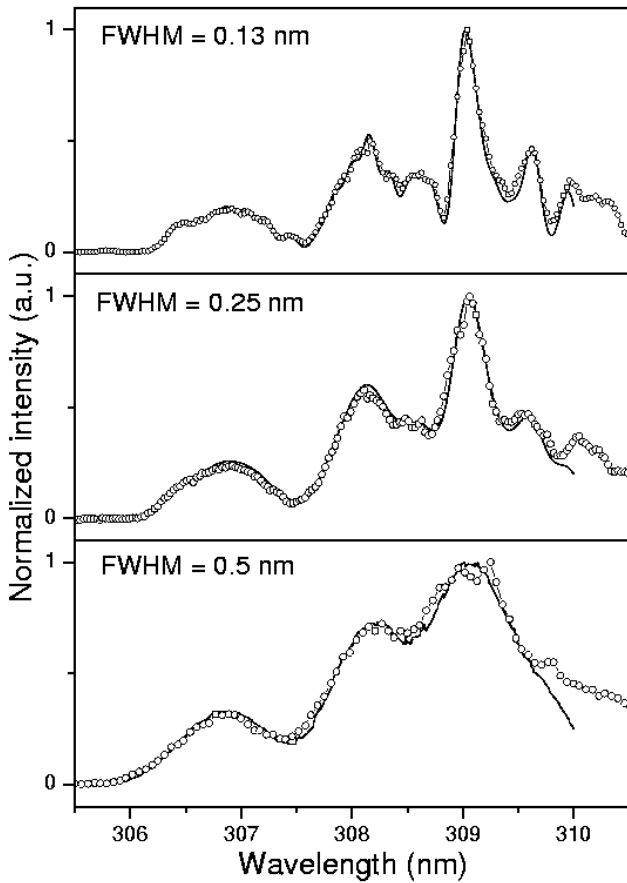


그림 7. 같은 플라즈마 발생 조건에서 분광기의 입구슬릿의 변화 및 분광기의 격자의 변화로 인해 달라진 반폭폭을 측정하고 이에 대한 이론적 모형(-)과 실험결과(-o-)를 비교하였다. 모두 800 K의 같은 기체온도 결과를 얻었다. (a) 1200 grooves/mm 격자, 입구슬릿 50 μm (b) 1200 grooves/mm 격자, 입구슬릿 100 μm (c) 600 grooves/mm, 입구슬릿 100 μm .

분광기의 격자(1200 grooves/mm, 600 grooves/mm)를 달리하여 분해능을 변화시키면서 측정한 OH 분자 스펙트럼과, 이때 레이저를 통해 얻은 장치의 선폭퍼짐(0.13 nm, 0.25 nm, 0.5 nm)을 고려하여 구한 이론적 모형과 비교한 결과, 그림 7에 나타난 것과 같이 800 K의 기체온도를 얻었다. 그림 7에서 310 nm 근처의 이론적 모형과 실험결과가 잘 일치하지 않는 것은 이론적 모형을 구할 때 310 nm 까지만 고려하였기 때문에 310 nm 이상의 파장에 의한 선폭퍼짐의 효과가 나타나지 않기 때문이다. 이 결과로부터 OH 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 통한 상압 플라즈마의 기체온도 측정 방법이 저분해능의 분광기를 이용한 실험에서 매우 유용하고 정확함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

대기 중에서 발생된 플라즈마는 공기 중에 섞여 있는 산소 및 수소에 의해 플라즈마로부터 방출되는 OH 분자 스펙트럼을 흔히 관찰할 수 있다. 다양한 분해능을 가진 분광기를 통하여 측정된 이 OH 분자 스펙트럼을 이용하여 상압 플라즈마의 기체온도를 측정하기 위한 이론적 모형을 제시하였다. OH 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 얻기 위해 레이저를 이용한 측정으로부터 장치에 의한 선폭퍼짐을 구하였으며, 이 선폭퍼짐은 가우시안 함수와 잘 맞음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 주어진 온도에 대한 OH 분자 스펙트럼의 이론적 모형을 구하였으며, 실험을 통해 측정된 OH 분자스펙트럼과 비교하여 상압 플라즈마의 기체온도를 구하였다. 특히, 다양한 분해능의 분광기를 통한 상압 플라즈마의 기체온도 측정을 통해서, 기존의 볼츠만 도표 방법을 적용시키기 어려운 저분해능의 분광기로도 대기압 플라즈마의 정확한 기체온도 측정이 가능함을 알 수 있었다. 또한 이론적 모형을 통해 얻은 기체온도는 열전쌍을 통한 기체온도 측정 결과와 잘 일치함을 확인하였다. 따라서 상압 플라즈마의 온도가 열전쌍으로 측정할 수 있는 최대온도보다 높은 경우, 본 논문에서 제시하는 OH 분자 방출 스펙트럼을 이용한 광학적 진단방법을 아주 유용하게 이용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구사업(No, R01-2000-00254) 및 BK21 프로젝트의 지원 하에 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] J. Park, I. Henins, H. W. Hermann, and G. S. Selwyn, *J. Appl. Phys.* **89**, 15 (2001).
- [2] M. Moisan, J. Hubert, J. Margot, G. Sauv, and Z. Zakrzewski, *Microwave Discharge: Fundamentals and Applications* ed. Ferreira C M and Moisan M (Plenum, New York, 1992) Chap. 1.
- [3] C. Hibert, I. Gaurand, O. Motret, and J. M. Povesle, *J. Appl. Phys.* **85**, 7070 (1999).
- [4] Han S. Uhm, *Phys. Plasmas* **6**, 4366 (1999).
- [5] P. P. Woskov, D. Y. Rhee, P. Thomas, D. R. Cohn, J. E. Surma, and C. H. Titus, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3700 (1996).

- [6] K. Pochner, W. Neff, R. Lebert, Surf. Coatings Technol. **74**, 394, (1995)
- [7] P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 2* (John Wiley & Sons, 1987), Chap.10.
- [8] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: 1. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd ed.* (D. Van Nostrand Company Inc. 1964).
- [9] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **2**, 97 (1962).
- [10] C. de Izarra, J. Phys. D : Appl. Phys. **33**, 1697 (2000).

Measurement of the Gas Temperature for an Atmospheric Plasma by Using the OH Molecular Emission Spectrum

Se Youn MOON and Wonho CHOE

Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701

(Received 1 April 2002)

From an application point of view, the gas temperature is one of the most important parameters in atmospheric plasmas. In this article, a spectroscopic method of measuring the gas temperature by analyzing the OH molecular spectrum emitted from the atmospheric plasma is described. The OH diatomic molecular spectrum ($A^2\Sigma^+, \nu = 0 \rightarrow X^2\Pi, \nu' = 0$, 306 - 310 nm) due to the oxygen and hydrogen existing in ambient air. In order to utilize a low-resolution spectrometer, we compared the synthetic OH molecular spectrum with the experimentally obtained spectrum. For the low gas-temperature case with an arc plasma, a thermocouple was used to verify the accuracy of the measurement method. The result from the thermocouple was shown to be in excellent agreement with that from the spectroscopic method.

PACS numbers: 52.70.-m, 52.70.Kz

Keywords: Atmospheric plasma, Gas temperature, OH molecular spectrum, Optical emission spectroscopy