_____ ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ _____ ТЕХНИКА

УДК 53.087.4

АНАЛИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СКАНИРОВАНИЕМ

© 2021 г. Р. Р. Исмагилов^{а,*}, А. Б. Логинов^а, С. А. Малыхин^а, В. И. Клещ^а, А. Н. Образцов^а

^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 2 *e-mail: ismagil@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 25.02.2021 г. После доработки 17.03.2021 г. Принята к публикации 19.03.2021 г.

Описана автоматизированная установка, позволяющая получать карты пространственного распределения состава и интенсивности компонент оптических эмиссионных спектров активированной газовой среды, а также проводить термометрию методами машинного обучения, основанного на быстром сопоставлении расчетных и экспериментально регистрируемых спектров излучения. Интерпретируемый язык программирования Python с набором специализированных библиотек использовался как для автоматизации регистрации спектров, так и для их анализа с помощью методов машинного обучения. Установка апробирована на примере метан-водородной газовой среды, активированной разрядом постоянного тока, в установке по плазмохимическому осаждению углеродных наноматериалов. Программные средства автоматизированной установки позволяют дополнить методику измерений посредством включения дополнительных программных модулей без изменения программного кода основной управляющей программы.

DOI: 10.31857/S0032816221040170

введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма нашла широкое применение в различных областях современной науки и техники. В частности, она используется в качестве источника света, в полупроводниковой промышленности в технологических процессах микроэлектроники, в разнообразных процессах поверхностной модификации материалов, напыления и осаждения покрытий, в качестве активной среды космических электрореактивных двигателей и др. [1]. Разнообразные применения газоразрядной плазмы стимулировали ее интенсивное изучение в течение длительного времени. В литературе представлено огромное количество экспериментальных фактов и различных теоретических построений о свойствах газоразрядной плазмы и определяющих их механизмах. Тем не менее, сложность протекающих в плазме явлений и взаимозависимости их многочисленных параметров запутанных явлений привела к тому, что до сих пор существует множество открытых вопросов и задач, решение которых необходимо для реализации потенциала практического использования низкотемпературной газоразрядной плазмы.

Среди различных методов, используемых при изучении активированных газовых сред, одним из наиболее информативных является оптическая эмиссионная спектроскопия (о.э.с.). В этом методе сочетаются высокая информативность и отсутствие воздействия на исследуемую среду, что представляется исключительно важным при изучении низкотемпературной плазмы газовых разрядов. Метод о.э.с. состоит в регистрации и анализе спектров оптического излучения, возникающего при рекомбинации активированных компонент плазмы. В качестве примера на рис. 1 представлен типичный спектр излучения тлеющего разряда в газовой смеси, поддерживаемого в плазмохимическом реакторе, который используется для получения углеродных пленочных наноматериалов из углеводородной газовой среды. В подавляющем большинстве случаев в спектрах активированной газовой смеси, содержащей углеводородные компоненты, регистрируются линии, соответствующие относительно небольшому количеству соединений. Наиболее типичными из них являются соединения C₂, CH, CN, атомарный и молекулярный водород. Помимо фиксации наличия линий определенных частиц, метод о.э.с. позволяет до-



Рис. 1. Характерный вид о.э.с.-спектра газоразрядной углеводородной плазмы. На вставке — фрагмент спектра, полученный с высоким разрешением.

статочно легко оценить температуру электронов, например, сравнением интенсивностей эмиссионных линий атомарного водорода.

Одним из существенных недостатков метода о.э.с. является сложность интерпретации регистрируемых спектров. С практической точки зрения наиболее удобным представляется регистрация спектров с помощью многоканальных систем, позволяющих быстрый анализ в достаточно широком спектральном диапазоне. В то же время подобные системы, как правило, обладают спектральными характеристиками, недостаточными для разрешения отдельных участков спектра, что особенно важно в случае групп близкорасположенных или перекрывающихся между собой линий. Для исключения подобных проблем представляется целесообразной регистрация выбранных участков спектра приборами с более высоким спектральным разрешением.

Так, например, для того чтобы спектрально разрешить структуру колебательно-вращательных молекулярных переходов и определить вращательные, колебательные температуры привлекают спектрометры высокого разрешения [2], техническая сложность и стоимость которых затрудняют их массовое использование в рутинных измерениях. Недавние публикации показывают, что эффективное преодоление обусловленных этими обстоятельствами проблем оказывается возможным с помощью комбинации экспериментальных и расчетных методик изучения о.э.с. (см. например, [3]). В рамках модели, которая предполагает больцмановское распределение заселенности уровней, близкорасположенные врашательные и колебательные линии двухатомных частиц могут быть рассчитаны путем задания

только двух параметров - вращательной температуры $T_{\rm вр}$ и колебательной температуры $T_{\rm кол}$. Сопоставляя анализируемый экспериментальный спектр с расчетными спектрами, которые соответствуют множеству пар чисел $(T_{\rm BD}, T_{\rm KOJ})_n$, можно получить их значения, наилучшим образом совпадающие с экспериментальными данными. К существенным недостаткам такого метода "сравнения экспериментального с модельным" можно отнести высокую субъективность сравнения и значительные временные затраты, необходимые на поиск наиболее подходящего расчетного спектра. В частности, этот недостаток проявляется при использовании данных, полученных для ограниченного числа точек в пространстве, занятом исследуемой активированной газовой средой, (см., например, [3]). Однако развитие методов машинного обучения и доступность открытых библиотек, которые реализуют эти методы, позволяют значительно сократить время поиска подходящего расчетного спектра и снизить субъективность сравнения спектров. Высокая скорость обработки большого массива спектров методом сравнения, обеспечиваемая "обученным интеллектом", позволила создать прототип установки, объединяющей возможности анализа о.э.с.-спектров, регистрируемых для локальных областей плазмы, и пространственное сканирование всей области, занятой плазмой.

В данной работе представлено описание разработанной автоматизированной сканирующей установки, позволяющей регистрацию о.э.с. Установка также позволяет создавать карты распределения интенсивности отдельных спектральных компонент, а также осуществлять обработку собираемых данных для определения ключевых параметров низкотемпературной плазмы.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В качестве объекта спектроскопических исследований использовался тлеющий разряд постоянного тока, который возбуждается в метанводородной газовой смеси при давлении 0.1 атм в ходе осаждения различных углеродных наноматериалов (см., например, [4]). Концентрация метана в такого рода процессах, как правило, составляет от 0.1 до 15%. Для регистрации спектров излучения газоразрядной плазмы была разработана установка, схема которой приведена на рис. 2а. Излучение активированной газовой среды, проходя сквозь кварцевое окно реакционной камеры, фокусировалось кварцевой линзой на экран таким образом, что можно было наблюдать перевернутое изображение плазменного столба на экране. Оптические элементы располагались так, чтобы источник света (плазма) и изображения (экран) находились на двойном фокусном рас-

стоянии от линзы. Экран, установленный на столике с вертикальной и горизонтальными микроподачами, имел сквозное отверстие Ø 1 мм, в котором с обратной стороны экрана был закреплен оптоволоконный световод. По световоду излучение попадало на входную щель спектрометра. Таким образом, изменяя положение экрана с отверстием, можно было направлять в спектрометр и анализировать спектр излучения от различных областей плазменного столба в межэлектродном промежутке. В качестве спектрометра был использован малогабаритный быстродействующий спектрометр Plasma Process Monitor C10346 фирмы Hamamatsu, обладающий удовлетворительным оптическим разрешением 0.7 нм, что позволяет проводить идентификацию линий в регистрируемых спектрах. Данный прибор способен регистрировать излучение в диапазоне 192-956 нм. Наличие второго окна в реакционной камере позволяет осуществлять видео- и фотосъемку, а также проводить измерение температуры подложки с помощью оптического пирометра. В данной работе использовался пирометр Cyclops компании AMATEK land.

В качестве примера на рис. 26 представлена фотография области газового разряда в межэлектродном пространстве при осаждении углеродной пленки на подложки, расположенные на нижнем электроде. В спектре о.э.с. такого разряда обычно хорошо различимы линии свечения атомарного водорода серии Бальмера Η_α, Η_β (656.2 нм и 486.1 нм, соответственно), которые использовались для определения электронной температуры методом относительных интенсивностей [1]. Данный метод часто используется для определения электронной температуры плазмы, находящейся в условии локального термодинамического равновесия. Это условие осуществляется в случае, если заселенность верхних энергетических уровней возбужденного атома обеспечивается электронным ударом. Также в спектре наблюдаются широкая полоса излучения молекулы водорода 560-650 нм и молекулярная полоса излучения, соответствующая димерам С₂ 500-520 нм. Последняя полоса соответствует системе переходов Свана $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ с максимально интенсивной линией (v' = 0 \rightarrow v'' = 0) на длине волны, равной 516.5 нм. Эта система полос использовалась для определения колебательной и вращательной температур активированной газовой среды.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

С целью достижения автоматического сканирования изображения свечения активированной газовой среды горизонтальные и вертикальные микроподачи были снабжены двумя шаговыми двигателями Nema 17HS4401 (с драйверами на ба-



Рис. 2. Схема установки для регистрации эмиссионных спектров газоразрядной плазмы (\mathbf{a} , стрелки у экрана обозначают возможность его горизонтального и вертикального перемещений; ΠK – персональный компьютер); $\mathbf{6}$ – вид реакционной камеры (диаметр ниобиевого держателя подложек, выполненный в виде диска с выемкой, составляет 40 мм).

зе микросхемы DRV8825), которые приводили в движение экран и закрепленный на нем световод в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Персональным компьютером ПКс помощью соответствующей программы через USB-соединения осуществлялись как управление работой двигателей (с помощью микроконтроллерной платформы Arduino Nano [5]), так и сбор и анализ информации, поступающей от спектрометра. Программные и аппаратные средства позволили сопоставлять каждой точке пространства (x, y) в заданном прямоугольнике сканирования соответствующий спектр, подобный тому, который представлен на рис. 1. Программное обеспечение было написано на интерпретируемом языке Python с использованием различных библиотек, включая PyQt5, numpy, pandas, pymata3, matplotlib.

С целью реализации метода сравнения модельного и экспериментального спектров был создан большой массив модельных, синтетических спектров электронно-колебательно-вращательных переходов для димеров С₂. Для этого использовалась хорошо развитая и описанная теория излучения двухатомных молекул [6]. Интенсивность вращательных переходов для фиксированного колебательного перехода вычисляется по формуле:

$$I_{J'J''} = \operatorname{const} \times v_{JJ'}^4 \left\{ \frac{-F(J')}{kT_{\rm sp}} \right\} S_{JJ''} q_{v'v''},$$

где $v_{JJ'}$, см⁻¹ – частота перехода $J \to J'$; F(J) – вращательный терм, соответствующий вращательному квантовому числу J; $S_{JJ'}$ – фактор интенсивности во вращательной структуре (фактор Хенля–Лондона); $q_{v'v''}$ – фактор Франка–Кондона; k – постоянная Больцмана; $T_{\rm вр}$ – вращатель-

ная температура, в некоторых случаях отождествляемая с температурой газа неравновесной плазмы (значения упомянутых факторов и формулы для вычисления термов для димеров С2 можно найти в [6]). После этого вычисленный спектр, состояший из набора "бесконечно" узких линий определенной интенсивности, подвергался операции свертки с эффективной аппаратной функцией, полуширина которой определялась по полуширине экспериментально определенной линии излучения атома водорода Н_в. Для выбранного спектрометра и собранного оптического стенда полуширина составила 1.5 нм. Всего было отобрано 40 каналов информации вблизи линии излучения димеров С₂, покрывающие диапазон от 505.2 до 518.4 нм. Модельные спектры в этой окрестности приводились в соответствие с экспериментальными. В частности, проводилась нормировка по интенсивности, при которой максимальная интенсивность системы Свана (0,0) принималась равной единице; осуществлялось совмещение экспериментальных и модельных каналов информации. В результате работы были получены и приведены в единый вид 115 521 синтетический спектр, охватывающий прямоугольную сетку с вращательной температурой $T_{\rm BD}$ в диапазоне от 500 до 6000 К (с шагом 1 К) и с колебательной температурой T_{кол} в диапазоне от 2000 до 3000 К (с шагом 50 К).

Применение методов машинного обучения осуществлялось с помощью открытых библиотек с интерфейсом для языка программирования Руthon. Perpeccuoнные классификаторы Random-Forest, XGboost использовались из библиотеки scikit-learn. Создание и обучение плотных нейронных сетей осуществлялись с помощью библиотеки Keras, являющейся удобной надстройкой над библиотекой TensorFlow от компании Google.

Синтетические спектры случайным образом делились на обучающую выборку и проверочную выборку в соотношении 80% и 20%. В ходе работы осуществлялся поиск оптимальных, специфичных для каждого алгоритма параметров. Одним из нескольких критериев успеха служила низкая среднеквадратичная ошибка обученного "интеллекта" при анализе им экзаменационных спектров из проверочной выборки. Среднеквадратичное отклонение (ошибка) истинных значений температуры от предсказанных значений определялось по формуле

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (T_i - \hat{T}_i)^2},$$

где Δ — среднеквадратичное отклонение, N — количество спектров в проверочной выборке, T_i истинная температура *i*-го расчетного спектра из проверочной выборки, \hat{T}_i — предсказанная темпе-

ратура для *i*-го расчетного спектра из проверочной выборки. Для RandomForest реализованный в пакете scikit-learn (версия 21.3) поиск оптимальных параметров осуществлялся специальными дополнительными инструментами Randomized-SearchCV и GridSearchCV из того же пакета. Для XGboost варьировались количество "деревьев с градиентным усилением" и максимальная глубина "дерева". Для нейронных сетей проводилась оптимизация архитектуры, заключающаяся в вариации числа слоев, количества узлов в слое, а также передаточных функций (использовались плотные сети, т.е. каждый нейрон был связан со всеми нейронами следующего слоя). Размерность входного слоя нейронной сети была равна 39, что на единицу меньше каналов спектроскопических данных, и получена путем исключения неинформативного канала с постоянным максимальным значением интенсивности. Размерность выходного слоя равнялась двум, что соответствовало искомому ответу регрессионной задачи - Т_{вр} и $T_{\rm кол}$. В отличие от ранее использованных подхолов. данные для нейронных сетей подвергались дополнительной нормировке по тренировочной выборке. Нормировка каждого канала информации подразумевает уменьшение данных каждого канала на соответствующее среднее по каналу данных из тренировочной выборки и последуюшее деление на соответствующее среднеквадратичное отклонение по каналу данных из той же выборки. В результате таких операций для данных из тренировочной выборки среднее по любому каналу равно 0, а среднеквадратичное отклонение по любому каналу равно 1; в то время как для данных из проверочной выборки эти характеристики близки к соответствующим значениям 0 и 1, но не равны им. При обучении нейронной сети использовался имеющийся в библиотеке оптимизатор RMSprop с параметрами, которые были выставлены по умолчанию. Для исследованных трех подходов были достигнуты различные результаты, описание лучших из них представлено ниже.

Оптимизированный классификатор Random-Forest в ансамбле состоял из 1000 деревьев. Пороговое значение для минимального количества выборок, которое должно быть в листовом узле, было установлено равным 1, а пороговое значение для минимального количества выборок, требуемого для разделения внутреннего узла, было установлено равным 5. Максимальная глубина дерева составила 40. Другие параметры были оставлены по умолчанию. Среднеквадратичная ошибка определения вращательной и колебательной температур такого классификатора при анализе экзаменационных спектров из проверочной выборки составила 1.6 К и 1.7 К, соответственно. Наилучшая спроектированная нейронная сеть состояла всего лишь из одного дополни-



Рис. 3. Карты распределений параметров активированной метан-водородной газовой смеси (концентрация метана 9.7%, давление 0.1 атм, сила тока 6.5 A, напряжение 700 B), полученные автоматизированной сканирующей установкой: **a** – распределение вращательной температуры, определенное по спектрам излучения димеров C₂ методом сравнения экспериментального спектра с модельным, используя технику машинного обучения; **б** – распределение электронной температуры, полученное методом относительных интенсивностей линии свечения атомарного водорода H_α и H_β.

тельного скрытого слоя, содержащая 390 узлов. Среднеквадратичная ошибка определения вращательной температуры составила 17 К, колебательной температуры – 6 К. Наилучший результат для XGboost был достигнут в случае, когда число деревьев было 10000, максимальная глубина дерева — 30, другие параметры — по умолчанию. Среднеквадратичная ошибка определения вращательной температуры составила 1.3 К, колебательной температуры – 5 К. Стоит отметить, что необходимый объем памяти для хранения обученной системы, реализующий RandomForest с перечисленными выше параметрами, составляет 2.7 Гбайт. в то время как для хранения обученной нейронной сети с простой структурой сети (39-390-2) требуется значительно меньше -151 Кбайт. Для XGboost требуется 281 Мбайт памяти на персональном компьютере.

В рамках автоматизации экспериментальной установки на том же языке программирования Python была реализована возможность определения электронной температуры методом относительных интенсивностей, а также возможность отображения интенсивности любой линии излучения.

АПРОБАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

С помощью созданной установки были получены карты распределения ключевых характеристик тлеющего разряда постоянного тока. В качестве примера на рис. 3 представлены пространственные распределения вращательной температуры и электронной температуры активированной метан-водородной газовой смеси (концентрация метана 9.7%, давление 0.1 атм, сила тока 6.5 А, напряжение 700 В). На рис. 4 представлен профиль распределения вращательной температуры вдоль линии, соединяющей центры цилиндрических электродов. Детали и дополнительные результаты использования созданной установки представлены в работе [7].

Стоит отметить, что аналогичные зависимости (см. рис. 3 и 4) для температуры газа, в некоторых случаях отождествляемой с вращательной температурой $T_{\rm вp}$, были предсказаны компьютерной жидкостной моделью разряда постоянного тока в смеси водорода и метана при 50–200 Торр [8]. Кроме того, вблизи подложки вращательная температура $T_{\rm вp}$ соизмерима с температурой самой подложки, определенной с помощью пирометра. Эти наблюдения косвенно свидетельствуют о корректности работы автоматизированной установки и правильности выбора димеров C_2 в качестве источника информации о температуре газовой среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана автоматизированная установка, позволяющая измерять спектральные характеристики активированной газовой среды. В частности, созданная сканирующая установка позволяет определять следующие пространственные и временные распределения параметров: вращательной и колебательной температур; температуры возбуждения атомарного водорода, которая в определенных случаях равна температуре свободных электронов; любой линии излучения, выбранной из широкого спектра. Установка успешно апробирована при изучении газового разряда постоянного тока в ходе осаждении углеродных наноматериалов. Разработанное программное обеспечение может



Рис. 4. Профиль распределения вращательной температуры (б) вдоль линии, представленной на двумерной карте распределения *T*_{вр} (а).

быть легко адаптировано под другое оборудование и другие задачи путем написания дополнительных программных пакетов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00203).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Фортов В. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. II. Кн. II. М.: Наука, 2000.
- 2. *Carbone E., D'Isa F., Hecimovic A., Fantz U. //* Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. № 5. P. 055003. https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab74b4

- 3. Шавелкина М., Амиров Р., Кавыршин Д., Чиннов В. // Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 3. С. 327. https://doi.org/10.31857/S0040364420030163
- Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.П. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 1291. https://doi.org/10.1134/1.1641898
- 5. https://store.arduino.cc/arduino-nano
- 6. *Очкин В.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.
- 7. Ismagilov R., Kudarenko I., Malykhin S., Babin S., Loginov A., Kleshch V., Obraztsov A. arXiv:2011.12647
- Kostiuk S., Mankelevich Y.A., Rakhimov A., Suetin N. // Proc Phys. Technol. Inst Moscow. 2000. V. 16. P. 38.