

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU SE STOPOVOU PŘÍMĚSÍ KOVŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

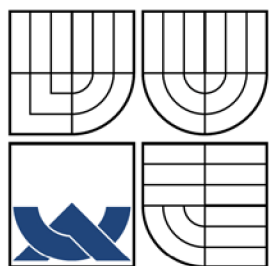
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

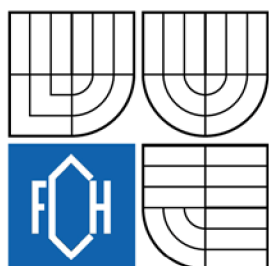
AUTHOR

IVANA BOCKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU SE STOPOVOU PŘÍMĚSÍ KOVŮ

OPTICAL EMISSION SPEKTROSCOPY OF THE NITROGEN POST-DISCHARGE
WITH METAL TRACE IMPURITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

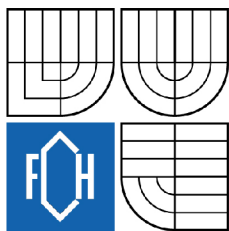
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

IVANA BOCKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, PhD.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0252/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Ivana Bocková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Optická emisní spektroskopie dohasínajícího dusíkového plazmatu se stopovou příměsí kovů

Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s experimentálním zařízením a optickou emisní spektroskopií
- studium jevu „pink afterglow“ v závislosti na druhu příměsi
- studium vlivu teploty stěny reaktoru na optická emisní spektra

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ivana Bocková
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá optickou emisní spektroskopií dohasínajícího dusíkového plazmatu se stopovou příměsí kovů. Zkoumaným vzorkem zaváděným do nízkoteplotního plazmatu byl zinek a chlorid cínčitý. Jako diagnostická metoda byla zvolena optická emisní spektroskopie, jako jedna z nejjednodušších metod diagnostiky plazmatu.

Teoretická část je zaměřena na informace o plazmatu a procesech v něm probíhajících. Rovněž je diskutována problematika dohasínajícího plazmatu a optické emisní spektroskopie. Samotné měření je provedeno v proudícím režimu využívajícího stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku. Intenzity vybraných dusíkových pásů a atomárních čar jsou pozorovány v závislosti na příměsi kovu. Byl navržen jednoduchý mechanismus vysvětlující pozorované závislosti. Jsou ukázány možné mechanismy excitace atomů během dohasínání.

KLÍČOVÁ SLOVA

dohasínající dusíkové plazma, optická emisní spektroskopie, stopové příměsi kovů

ABSTRACT

The bachelor's thesis deals with the optical emission spectroscopy of the nitrogen post-discharge with metal trace impurity. The analysed sample introduced to the low-temperature plasma was zinc vapor and stannic chloride. As a diagnostic method was chosen optical emission spectroscopy as one of the simplest plasma diagnostic methods.

The theoretical part is aimed to information about plasma and processes in the plasma. The special focus is dealt for post-discharged plasma and the optical emission spectroscopy. Measurement itself is implemented in flowing regime of DC post-discharge under low pressure. The intensities of selected nitrogen bands and atomic lines are observed as a function of metal vapor presence. The simplified mechanism of the observed phenomenon is presented. The possible excitation mechanisms are shown of metallic atoms during the post-discharge.

KEY WORDS

nitrogen post-discharge, optical emission spectroscopy, metallic traces

BOCKOVÁ, I.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího dusíkového plazmatu se stopovou příměsí kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 43 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce panu doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a připomínek, trpělivost a pomoc při vypracování experimentální části.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Plazma	7
2.1.1	Definice plazmatu	7
2.1.2	Generace plazmatu	8
2.1.3	Procesy v plazmatu.....	8
2.1.4	Využití plazmatu	9
2.2	Dohasínající plazma	10
2.2.1	Doutnavý výboj	10
2.3	Analytické metody	12
2.3.1	Optická emisní spektroskopie	12
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	15
3.1	Schéma aparatury	15
3.2	Přístroje na měření	16
3.2.1	Optický spektrometr	16
3.2.2	Odpařovátka	18
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	19
4.1	Identifikace optického emisního spektra dusíku s parami zinku.....	19
4.2	Studium intenzity piků v závislosti na efektivním výkonu	20
4.2.1	Závislost intenzity na efektivním výkonu – přímé odpaření	20
4.2.2	Závislost intenzity na efektivním výkonu – odpařovátka typ lodička	22
4.2.3	Závislost intenzity na efektivním výkonu – odpařovátka typ spirálka	26
4.3	Vliv teploty stěny reaktoru na optická emisní spektra	30
4.3.1	Chlazení stěny výbojové trubice – odpařovátka typ lodička	30
4.3.2	Chlazení stěny výbojové trubice – odpařovátka typ spirálka	34
4.4	Dohasínající dusíkové plazma s příměsí chloridu cínitého	38
5	ZÁVĚR	40
6	LITERATURA	41
7	POUŽITÉ SYMBOLY	43

1 ÚVOD

Studiem plazmatu se zabývají vědci řady zemí světa již více jak 100 let, ovšem stále je pro nás toto téma málo probádané. Plazma je označováno jako čtvrté skupenství hmoty a převážně se vyskytuje ve vesmíru. V laboratorních podmínkách se většinou setkáváme s plazmatem nízkoteplotním, které je obvykle vytvářeno pomocí elektrických výbojů. Většina prací se zabývá plazmatem aktivního výboje a jeho aplikacemi, které jsou namnoze základem moderních high-tech technologií a procesů. Jako příklady mohou sloužit například nitrace povrchů a vytváření tenkých ultratvrdých vrstev. Další významnou oblastí jsou aplikace v mikroelektronice při vytváření, jak oxidových nevodivých vrstev, tak i vodivých a polovodičových struktur. Široké uplatnění je také v oblasti ochranných vrstev na nejrůznější materiály, včetně polymerů. Zde ale již nastává problém s vysokou reaktivitou iontů aktivního výboje. Proto je dnes stále častěji možné pozorovat trend místo aktivního výboje využívat dohasínající plazma [1].

V plazmatu probíhá celá řada reakcí. Tyto reakce probíhají i za situace, kdy dojde k odstranění vnějšího zdroje. Plazma postupně zaniká – dohasíná a plyn se vrací do normální termodynamické rovnováhy s okolím. Během prvních několika mikrosekund rekombinují elektrony s ionty a dohasínající plazma se stává neutrálním [2]. V průběhu dalšího dohasínání dochází k rekombinaci radikálů a postupně relaxují excitované stavy. Protože řada excitovaných stavů je navíc i metastabilní, probíhá dohasínání plazmatu poměrně dlouhou dobu. Procesy v dohasínání jsou velmi citlivé na přítomnost nejrůznějších příměsí. V průběhu posledních let byly podrobně zkoumány vlivy příměsí uhlovodíků a kyslíku. Přitom se ukázalo, že obdobný vliv mohou mít i páry kovů [2].

V mojí práci jsem se zabývala nízkoteplotním plazmatem. Konkrétně jsem zkoumala jaký vliv bude mít přidání malého množství kovu (zkoumaného vzorku) na dohasínající plazma nejprve bez chlazení stěny výbojové trubice a poté s ochlazením stěny výbojové trubice na teplotu 77 K za pomoci optické emisní spektroskopie.

Optická emisní spektroskopie, která byla při experimentu využita, je jednou ze spektrálních metod, jež se k diagnostice plazmatu užívá. Pomocí této metody se dá určit jak kvalitativní, tak i kvantitativní složení vzorku na základě emitovaného záření excitovanými částicemi v plazmatu. Výhodou zvolené metody je její jednoduchost a především neovlivnitelnost procesů, které v plazmatu probíhají. Jedinou a snad i největší nevýhodou optické emisní spektroskopie je to, že nedokážeme získat kompletní informace o stavu plazmatu, jelikož je obtížné identifikovat všechny atomární či molekulární stavy v plazmatu se vyskytující. Informace o energetických hladinách zkoumaných látek získáváme pomocí frekvence absorbovaného záření. K tomu je ovšem zapotřebí znalost kvantové mechaniky, která nám poskytuje potřebné informace o struktuře látky z naměřených dat.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

2.1.1 Definice plazmatu

Plazmatem můžeme nazvat silně ionizovaný plyn, který je složen z elektronů, iontů, neutrálních atomů nebo molekul. Nejvýznamnější fyzikální vlastností plazmatu je jeho elektrická vodivost. Její charakter závisí na ionizaci, pak můžeme mluvit o slabě nebo silně ionizovaném plazmatu. U slabě ionizovaného plazmatu elektrická vodivost s koncentrací nabitých částic roste, při konstantní koncentraci nabitých částic klesá elektrická vodivost se zvyšující se teplotou elektronů. Mluvíme-li o silně ionizovaném plazmatu, elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a roste s kinetickou energií elektronů (teplotou elektronů) s exponentem 1,5 [5].

Jednou ze základních vlastností plazmatu je kvazineutralita (tj. prostorový náboj je přibližně roven nule) a kolektivní chování. Jelikož se plazma svými vlastnostmi výrazně odlišuje od pevných látek, kapalin či plynů, hovoříme o něm jako o čtvrtém skupenství hmoty. Důležitou roli zde hraje přítomnost volných nosičů náboje, které mohou reagovat na elektrická a magnetická pole. Plazma dokáže odstínit elektrické náboje do ní vložené, jež se mohou shlukovat a elektricky na sebe působit, a to i na větší vzdálenosti, ovšem vzdálenost působení nesmí být větší než tzv. Debyeova stínící délka, která je mírou stínící schopnosti plazmatu. Debyeovu stínící délku vypočítáme z teplot T_+ a T_- kladných iontů a elektronů a koncentrace nabitých částic $n_0 = n_+ = n_-$ jako

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k}{n_0 \cdot e^2} \cdot \frac{T_+ \cdot T_-}{T_+ + T_-}}, \quad (1)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a k je Boltzmannova konstanta, e je elementární náboj [6].

Ve vesmíru je asi 99% viditelné hmoty ionizováno. Plazma tvoří hvězdy, plynoprachové mlhoviny, ionosféru, atd. S plazmatem se v pozemských podmínkách běžně setkáváme v podobě blesku, plamenu či polární záře. V běžném životě se plazma vyskytuje jen zřídka, může být ve výbojkách, žárovkách, televizích a samozřejmě v laboratořích.

Protože se plazmatické skupenství vyskytuje v širokém rozmezí parametrů, bývá zvykem je různě dělit. Nejkratší dělení lze charakterizovat do následujících skupin [7]:

- běžné plazma – částečně narušené elektronové obaly atomů,
- termonukleární plazma – směsice volných elektronů a holých jader,
- nukleonové plazma – rozrušená jádra atomů,
- kvark-gluonová plazma – nukleony roztaveny na kvarky a gluony.

V pozemských podmínkách se setkáváme v podstatě jen s první skupinou.

S přihlédnutím na střední energii částic charakterizované teplotou může být plazma dělena na vysokoteplotní nebo nízkoteplotní [8]. Vysokoteplotní plazma ($T_g > 10\,000\text{ K}$) je plně ionizovaný plyn, v němž jsou všechny částice elektricky nabitě. Vyskytuje se ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Získává se impulsivním výbojem nebo ve složitých zařízeních (tokamak, magnetická zrcadla, atd.), pracujících v pulsním režimu s délkami pulsů řádově mikrosekundy až milisekundy a teplota je zvyšována pomocí elektrického nebo magnetického pole. Nízkoteplotní plazma ($T_g < 10\,000\text{ K}$) získáváme v elektrochemickém procesu buď s kladným a nebo záporným nábojem o vysoké hustotě. Nalezneme je v zářivkách, výbojkách nebo elektrickém oblouku. Tento druh plazmatu se dále dělí na plazma izotermické, v němž všechny částice mají stejnou teplotu a plazma neizotermické, v němž teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních částic.

Tabulka 1 Rozdělení plazmatu

nízkoteplotní plazma		vysokoteplotní plazma
izotermické	neizotermické	
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4\text{ K}$	$T_i \approx T \approx 300\text{ K}$ $T_i \approx T_e \leq 10^5\text{ K}$	$T_i \approx T_e \geq 10^7\text{ K}$
snižuje se stupeň ionizace (1 – 10%)	snižuje se stupeň ionizace (1 – 10%)	zvyšuje se stupeň ionizace (až 100%)

2.1.2 Generace plazmatu

Plazma může vznikat dvěma různými mechanismy. První způsob vzniku plazmatu je pomocí zahřívání plynu na vysokou teplotu až dojde k termické ionizaci. Tento princip se uplatňuje především u kosmického plazmatu. Druhou možností vzniku mohou být nejrůznější typy elektrických výbojů. Ty jsou pak základem v podstatě všech plazmatických aplikací. Dochází tak k interakci nabitých částic s elektrickým polem. Nabité částice získávají stejnou energii jako má elektrické pole a tato energie je transformována do kinetické energie částice [20].

2.1.3 Procesy v plazmatu

Chemické procesy v nízkoteplotním plazmatu probíhají odlišně od běžné termodynamiky. Základem jsou vzájemné srážky mezi jednotlivými částicemi v plazmatu.

Srážky rozdělujeme do skupin:

- pružné srážky,
- nepružné srážky
 - prvního druhu,
 - druhého druhu,
- superelastické srážky.

Pružné srážky (elastické)

Při pružných srážkách nedochází ke změně kinetické energie a energie se nepřeměňuje na jiné formy energie. Společně s kinetickou energií je zachována i hybnost.

Nepružné srážky (neelastické)

V nepružných srážkách se část kinetické energie přemění na vnitřní energii, při zachování hybnosti.

Při nepružných srážkách prvního druhu se změní kinetická energie elektronů před srážkou na potenciální energii částic (atomy, ionty) po srážce. Do těchto srážek zahrnujeme nabuzení a ionizaci zářením.

Nepružných srážek druhého druhu se účastní atom v nabuzeném stavu, který předá potenciální energii jinému atomu v jakékoli formě. Dochází tedy k přeměně potenciální energie částic před srážkou v kinetickou energii částic po srážce.

Příklady nepružných srážek, které v plazmatu probíhají [12]:

Ionizace molekul



částice X^* představuje excitovanou molekulu

Disociace molekul



Rekombinace nabitých částic



Rekombinace molekul



Superelastické srážky

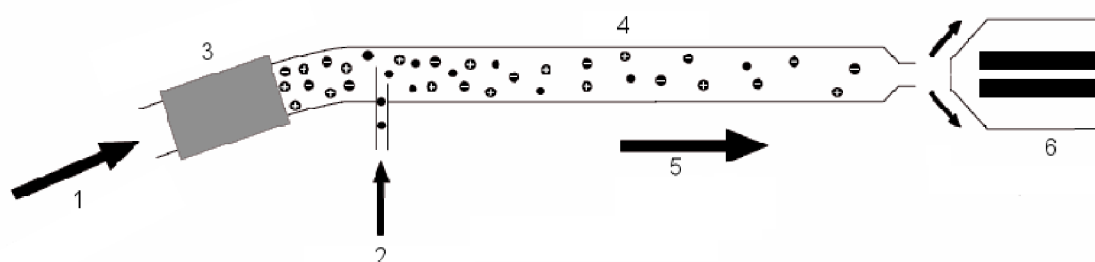
Částice získá kinetickou energii z energie vnitřní.

2.1.4 Využití plazmatu

Plazmové technologie zasahují téměř do všech průmyslových oblastí, jako je např. automobilový průmysl, textilní průmysl, zdravotnictví, aj. Plazma se používá k leptání a nanášení vrstev kovů, na plazmové stříkání, v osvětlovací technice, v plazmové chemii a nebo jako tokamak či jaderná fúze, která je do budoucna jednou ze základních alternativ výroby energie.

2.2 Dohasínající plazma

Odstraněním vnějšího zdroje začne plazma dohasínat. Částice si jednak při nastávajících srážkách vyměňují energii a část emitují z plazmatu ve formě fotonů, a také se snaží dostat ze stavu o vysoké energii do stavu s energií nižší. V průběhu takového procesu dohasínající plazma zvyšuje energii okolí na úkor své vnitřní energie. Nejvýznamnějšími procesy probíhající na počátku dohasínání jsou rekombinace elektronů s ionty. Doba trvání těchto reakcí je závislá na podmínkách v plazmatu. V průběhu elektron-iontových rekombinací, ale i po jejich skončení probíhají reakce mezi těžkými částicemi. Interakce těžkých částic dělíme na srážky mezi těžkými částicemi a srážky těžkých částic se stěnami. Dochází tak k chemickým a fyzikálním reakcím, při nichž se ustaví termodynamická rovnováha s okolím. Obecně je proces dohasínání dlouhodobý (sekundy až minuty), přičemž závisí zejména na tlaku a druhu plynu.



Obrázek 1 Schéma aparatury typu *flowing afterglow*: 1 – nosný plyn, 2 – reagující plyn, 3 – zdroj plazmatu, 4 – proudící trubice, 5 – směr toku proudu plynu, 6 – hmotnostní spektrometr (převzato z [13])

Techniky založené na využití dohasínajícího plazmatu jsou experimentální uspořádání *stationary afterglow* (stacionární dohasínající plazma) a *flowing afterglow* (proudící dohasínající plazma).

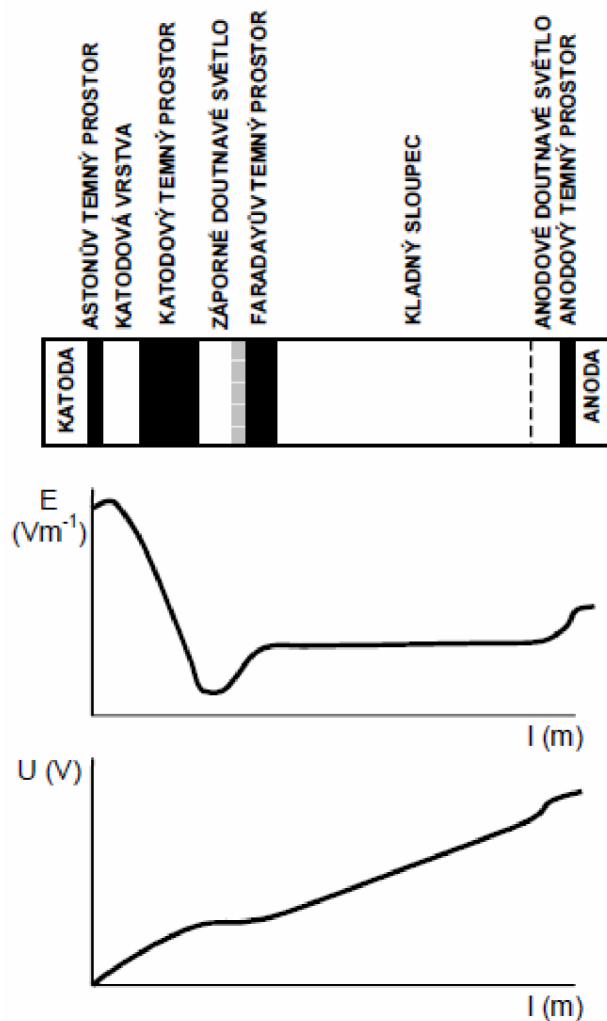
Dohasínající plazma je nejvhodnějším prostředím při mnohasrážkových experimentech, je vhodné ke zkoumání elementárních procesů při nízkých energiích.

V laboratoři je nízkoteplotní plazma produkováno pomocí výboje plynu – vypneme-li přívod energie do výboje, plazma se začne rozpadat. Takové experimentální uspořádání nazýváme *stationary afterglow*. V dnešní době již používané spíše výjimečně. Hojně využívána je aparatura typu *flowing afterglow* (zobrazena na obrázku 1), která je vhodná pro studium elementárních procesů, jako jsou reakce iontů s molekulami [13].

2.2.1 Doutnavý výboj

Realizace doutnavého výboje je nejčastěji uskutečňována ve skleněných trubicích a skládá se z několika částí – jasně svítící a méně vyzařující. Jednotlivé prostory ve směru od katody k anodě jsou následující: Astonův temný prostor, katodový temný prostor, záporné světlo, Faradayův temný prostor, kladné světlo, anodové světlo, anodový temný prostor [5].

Abychom docílili doutnavého výboje, musíme proud udržovat v rozmezí 0,1 až 200 mA a tlak se musí pohybovat v rozmezí 1 až 10 000 Pa. V našem experimentu byl proud nastaven na hodnotu 110 mA při tlaku 1 500 Pa.



Obrázek 2 Rozdělení potenciálu v doutnavém výboji (převzato z [9])

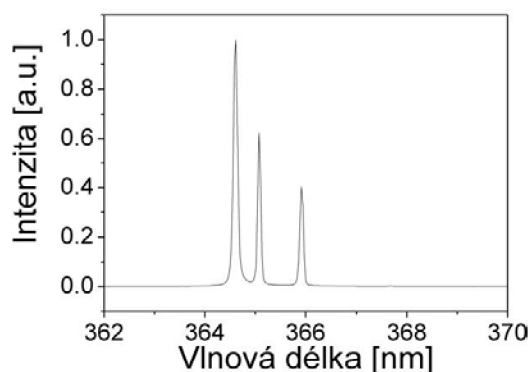
Přechod od nesamostatného výboje k samostatnému se projeví vzrůstem proudu a světélkováním plynu. Slabé světélkování kolem anody, které se objeví na elektrodách při zápalném napětí, je dáno tím, že u anody je nejvíce elektronů a dochází zde k největšímu počtu nabuzení srážkami s molekulami plynu. Se vzrůstajícím proudem roste i koncentrace elektronů a světélkování se rozšíří přes celý prostor až ke katodě. Se zvětšujícím se proudem dochází k rozpadu světélkujících částí výbojového prostoru na charakteristické oblasti pro doutnavý výboj. Vlivem prostorových nábojů mezi katodou a anodou dochází k deformaci průběhu potenciálu. U katody vzniká maximální úbytek potenciálu, tzv. katodový úbytek [9].

Existence doutnavého výboje závisí na napětí na elektrodách. Toto napětí musí být rovno nebo větší než je napětí zápalné. Jakmile se doutnavý výboj zapálí, klesne napětí na elektrodách a ustálí se na hořícím napětí. Sníží-li se napětí zdroje, výboj zaniká při zhašecím napětí na elektrodách. Dalším charakteristickým znakem doutnavého výboje jsou elektrodové úbytky. Vliv elektrodových úbytků je patrný v průběhu intenzity elektrického pole v doutnavém výboji a průběhu potenciálu.

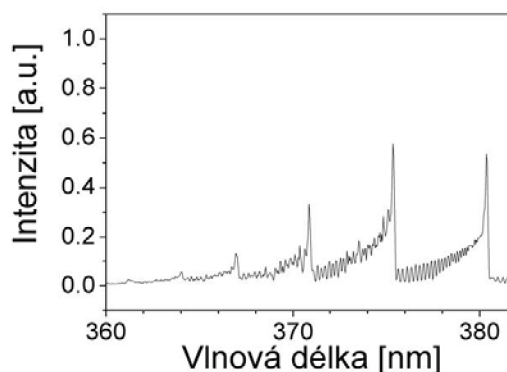
2.3 Analytické metody

2.3.1 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie se využívá k diagnostice plazmatu. Jedná se o fyzikální analytickou metodu sloužící ke kvalitativnímu a kvantitativnímu určení složení analyzovaného vzorku pomocí fotonů, které jsou vysílány atomy, ionty a molekuly zkoumaného vzorku. Aby vzorek vysílal záření, musí se atomy prvku převést do excitovaného stavu dodáním energie. Vysílané záření je polychromatické a nespojité. Je složeno z různých vlnových délek, které prvek nebo molekulu charakterizují – spektrum prvku. Spektrum vzniká přechodem vnějších, tzv. valenčních elektronů z výšekvantových na nížekvantové stavy, popř. základní hladiny. Je složeno z řady spektrálních čar, jež ty nejintenzivnější vznikají přechodem mezi hladinou základní a nejbližší vyššími, z nichž může přejít elektron jednoznačně jenom do hladiny základní. Takové spektrální čáry nazýváme rezonanční [14]. Molekulové spektrum je složitější. Díky většímu počtu excitačních hladin pak pozorujeme celou řadu přechodů, které mají tzv. pásovou strukturu. Ze získaného spektra můžeme určit složení vzorku, informace o teplotě plazmatu či rozdělení energií.



Obrázek 3 Atomové emisní spektrum



Obrázek 4 Molekulové emisní spektrum

Stanovení teplot v plazmatu

Stanovení teploty neutrálního plynu

Z atomárních spektrálních čar lze zjistit informaci o teplotě plazmatu. Pro toto stanovení potřebujeme spektrum s velmi vysokým rozlišením (cca 0,001 μm) a poměrně náročné výpočty. Proto se tímto zabývat nebudeme.

Jsou-li jednotlivé atomární stavy excitovány tepelně, v jednotlivých elektronových stavech je rozdělení populací popsáno Boltzmannovským rozdělením. To je předpoklad, z něhož se při výpočtu teploty neutrálního plynu vychází. Tento předpoklad není v nízkotlakém plazmatu splněn, jelikož nízkotlaké plazma není izotermní. Intenzita emisní spektrální čáry je dána vztahem

$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h \cdot \nu_{nm} \cdot \frac{g_n}{Z} \cdot N \cdot e^{-\frac{E_n}{k \cdot T}}, \quad (7)$$

kde A_{nm} je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise, h je Planckova konstanta, ν_{nm} je frekvence spontánního přechodu, g_n je statická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu, Z je tzv. stavová suma, N představuje celkový počet atomů, E_n je excitační energie hladiny n , k je Boltzmannova konstanta, T je teplota neutrálního plynu.

Ze vztahu je vidět, že intenzita spektrálních čar závisí na teplotě. Vyskytne-li se ve spektru větší počet čar, které pocházejí z různých excitovaných hladin, lze graficky zobrazit závislost

$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} \cdot g_n \cdot \nu_{nm}} \quad (8)$$

na energii E_{nm} . Z její směrnice, která je rovna $-\frac{1}{k \cdot T}$ pak vypočítáme teplotu neutrálního plynu [11].

Stanovení teploty elektronů

Výše uvedený postup lze použít pro stanovení teploty elektronů v případě, že k excitaci nedochází tepelně, ale srážkami s elektrony. Tato situace nastává u nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu, které, jak již bylo uvedeno, je základem většiny plazmochemických technologií.

Stanovení rotační teploty ^[15]

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů odpovídá rotační teplota v podstatě teplotě neutrálního plynu. Proto také patří k základním charakteristikám plazmatu. Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N(J) \approx e^{-\frac{F_J \cdot h \cdot c}{k \cdot T_R}}, \quad (9)$$

kde J představuje daný rotační stav a v prvním přiblížení $F_{J'} = B \cdot J \cdot (J + 1)$, $F_{J'}$ je hodnota rotačního termu, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota.

Rotační teplotu T_R pak lze určit ze směrnice lineární závislosti vztahu

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{h \cdot c \cdot F_{J'}}{k \cdot T_R} + const, \quad (10)$$

kde $I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je intenzita rotační čáry, $S_{J',J''}$ je síla čáry, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, $F_{J'}$ je hodnota rotačního termu, k je Boltzmannova konstanta, T_R je rotační teplota.

Označíme-li směrnicí této závislosti K , bude pro rotační teplotu platit vztah

$$T_R = -\frac{h \cdot c \cdot B'_v}{K \cdot k}, \quad (11)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta a B'_v je rotační konstanta příslušné vibrační hladiny.

Stanovení vibrační teploty ^[15]

Vibrační teplota charakterizuje vibrační rozdělení stavů molekuly. V neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V některých případech však i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a tlak neutrálního plynu, ale také chemické reakce probíhající v plazmatu. V případě neizotermického plazmatu je třeba provádět poměrně rozsáhlé a složité výpočty, aby bylo možné naměřené hodnoty vibrační teploty správně interpretovat. Nejprve se stanoví relativní vibrační populace jednotlivých vibračních hladin

$$N_{v,rel} = \frac{I_{v'v''}}{v^4 \cdot A(v'v'')}, \quad (12)$$

kde $I_{v'v''}$ je intenzita vibračního pásu, v' a v'' jsou vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu, $A(v'v'')$ je pravděpodobnost přechodu a v je vlnčet pásu (zpravidla se užívá vlnčet hrany pásu). Pak se tyto hodnoty vynesou v závislosti na vibračním kvantovém čísle v' horního stavu a posoudí se, zda je či není vibrační rozdělení boltzmannovské. Pokud je závislost lineární, je vibrační rozdělení boltzmannovské, neboť hodnota E_v je v prvním přiblížení lineární funkcí vibračního kvantového čísla ze závislosti

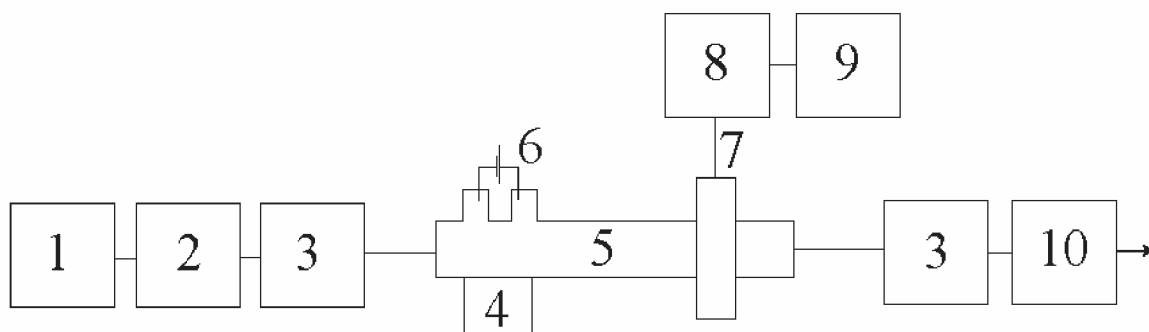
$$\ln \frac{I_{v'v''}}{v^4 \cdot A(v'v'')} = -\frac{E_v}{k \cdot T} + const, \quad (13)$$

pak lze určit vibrační teplotu T_v .

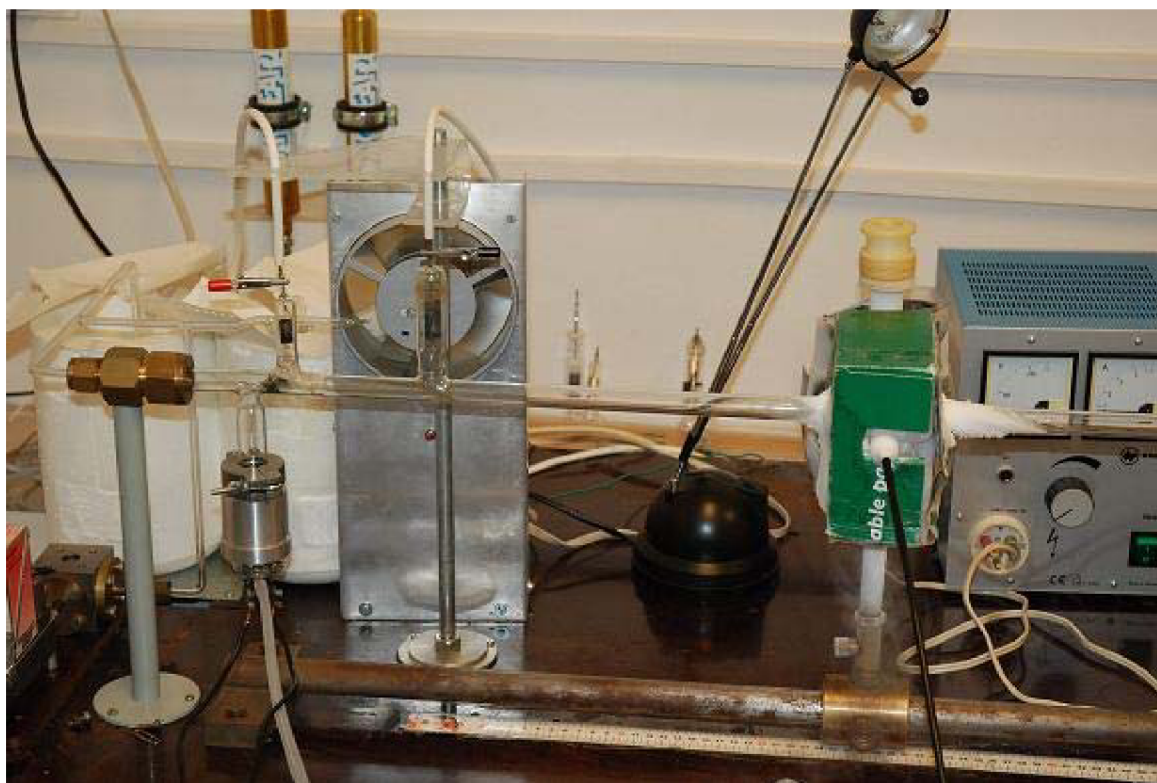
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Schéma aparatury

Celkové schéma aparatury je znázorněno na obrázku 5. V mém experimentu zařízení využívá stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku. Pro experiment byl zvolen proudící režim, kdy je plazma z aktivního výboje průběžně odčerpáváno a vzdálenost od konce výboje tak odpovídá času v dohasínání.



Obrázek 5 Popis aparatury: 1 – tlaková láhev s kapalným dusíkem, 2 – průtokoměr, 3 – vymrazovací nádoba s kapalným dusíkem, 4 – lodička se vzorkem, 5 – výbojová trubice, 6 – zdroj stejnosměrného napětí, 7 – optický kabel, 8 – spektrometr, 9 – PC, 10 – rotační olejová vývěva



Obrázek 6 Fotografie zařízení, na němž byl experiment uskutečněn

Výbojová trubice

Pro experiment byla použita výbojová trubice vyrobená z Pyrexového skla o délce 970 mm a vnitřním průměru 13 mm. Ve výbojové trubici byly duté molybdenové elektrody umístěny do bočních ramen trubice a navzájem od sebe vzdáleny 140 mm. Délka trubice pro studium dohasínajícího plazmatu byla 600 mm.

Při dohasínání bylo měřeno pomocí optického spektrometru emisní spektrum v rozmezí 300 až 800 nm. Záření přiváděné do spektrometru zajišťoval optický kabel zhotovený z křemenného skla. Vstup vlákna byl optimalizován v jezdcí posuvném podél výbojové trubice. Jezdec byl umístěn v konstantní poloze po celou dobu měření. Při studiu vlivu teploty stěny reaktoru na optická emisní spektra umožňoval chladit okolí bodu, v němž docházelo ke snímání spektra, parami kapalného dusíku, až na teplotu stěny 77 K.

Čerpací systém aparatury

Výbojová trubice byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Mezi výbojovou trubicí a olejovou vývěvou byla umístěna vymrazovačka s kapalným dusíkem, tím se minimalizoval zpětný proud olejových par, což zaručovalo dostatečnou čistotu během celého experimentu.

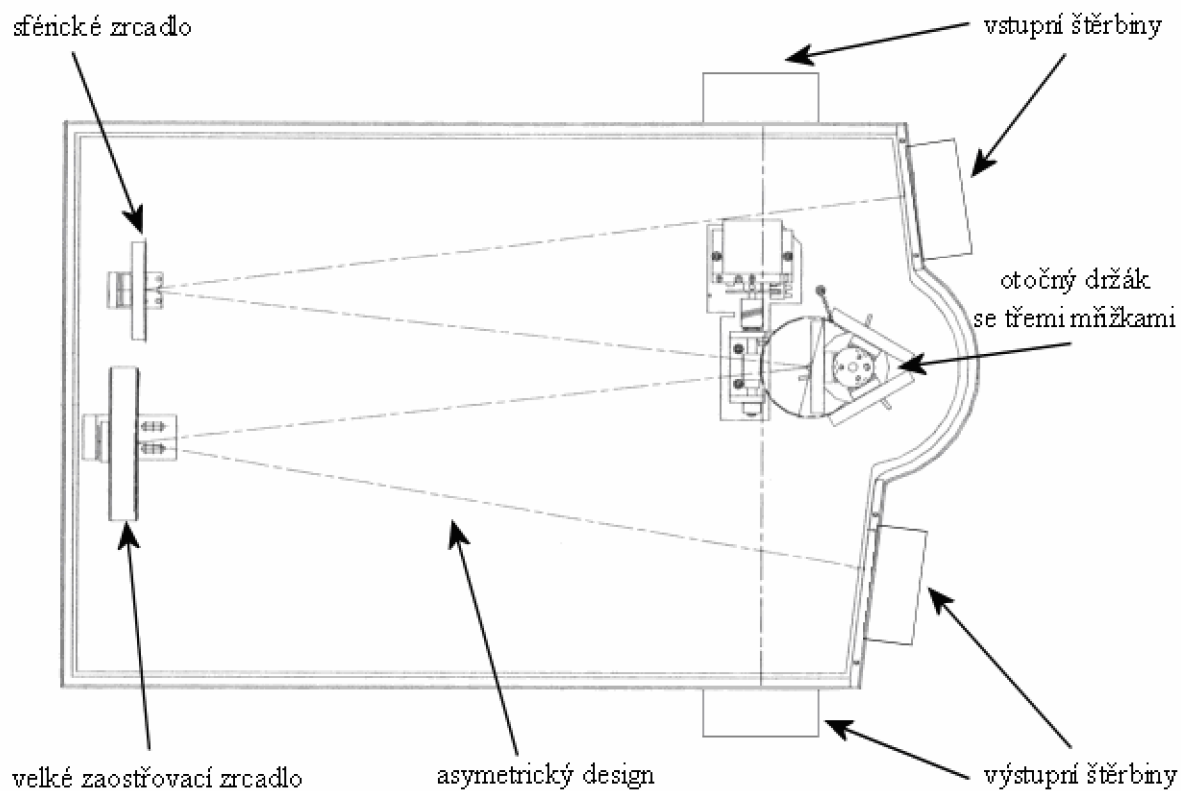
Optický spektrometr

Do spektrometru bylo vedeno pomocí optického kabelu emisní záření, které procházelo přes vstupní štěrbinu. Pomocí vlnových délek na mřížce o 300 čar/mm se světelný tok rozkládal na jednotlivé složky, jež byly analyzovány pomocí CCD detektoru chlazeného kapalným dusíkem.

3.2 Přístroje na měření

3.2.1 Optický spektrometr

Spektrometry používající se pro diagnostiku plazmatu jsou podobné spektrometrům v UV-VIS spektroskopii, liší se pouze rozlišovací schopností. Rozklad světla je zajištěn pomocí optických mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm. Optická mřížka, kterou jsem používala v experimentu měla hustotu 300 čar/mm. Spektrometr byl dále vybaven vstupní štěrbinou (10 μm), pomocí níž můžeme nastavit výslednou rozlišovací schopnost přístroje, popř. regulovat intenzitu světla. Světlo bylo na štěrbinu přiváděno optickým kabelem zpevněným kovovou spirálou a rozloženo jednou ze tří mřížek umístěných na kruhovém držáku. Jako detektor byl použit CCD prvek s rozlišením 1024 \times 256 bodů, který byl chlazen kapalným dusíkem, abychom omezili elektronický šum.



Obrázek 7 Schéma optického spektrometru Triax 550 (převzato z [17])



Obrázek 8 Skutečný pohled na spektrometr Triax 550 (převzato z [18])

3.2.2 Odpařovátka

Zinek byl umístěn v odpařováku ve formě zinkového plíšku. Z odpařovátka byl následně vypouštěn v plynné podobě do výbojové trubice.

Pro náš experiment byly zvoleny tři typy odpařovátek. První odpařovátko (obrázek 9), které jsem použila, bylo vyrobeno z wolframové destičky, na níž byl uchycen zinkový plíšek a zakryt slídou. Druhé odpařovátko (obrázek 10) mělo tvar kovové spirálky, do níž byl přichycen zinek ve formě zinkového plíšku a zakryt slídou. Slída byla použita z toho důvodu, aby nedocházelo k rychlému odpařování zinku, ale aby jeho odpařování bylo co možná nejpomalejší. Ve třetím odpařovátku byl zinkový plíšek uchycen na kovové tyčinky bez zakrytí slídou.



Obrázek 9 Odpařovátko (typ lodička)



Obrázek 10 Odpařovátko (typ spirálka)



Obrázek 11 Odpařovátko se zinkem nadeponovaným na slídě

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

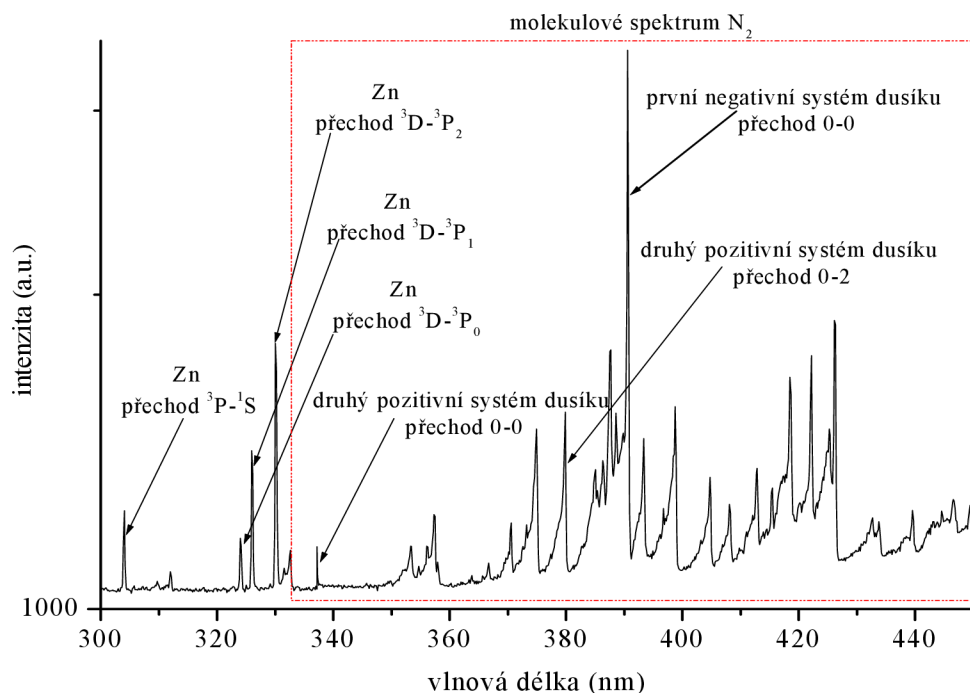
4.1 Identifikace optického emisního spektra dusíku s parami zinku

Optické emisní spektrum dusíku s parami zinku bylo měřeno v aktivním výboji, tj. mezi anodou a katodou. Optický spektrometr snímal spektrum v rozsahu 300 až 800 nm s integrační dobou 0,01 s.

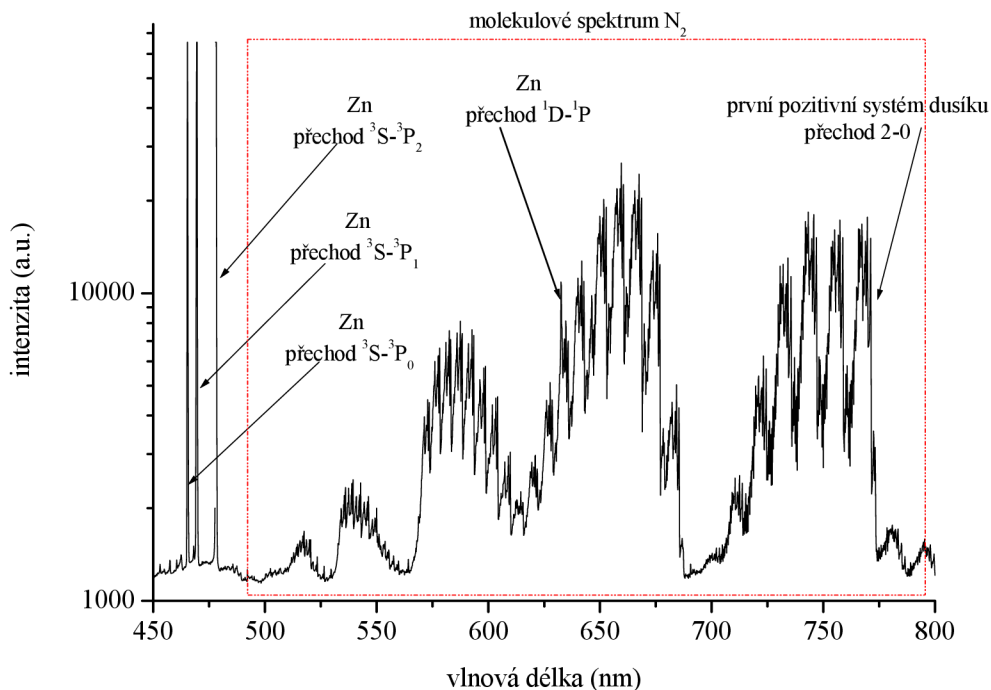
Ve spektrech čistého dusíku bez příměsí zinkových par byly identifikovány tři spektrální systémy molekulového dusíku: 1. pozitivní systém ($N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$) v rozsahu vlnových délek 500 až 800 nm, 2. pozitivní systém ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) v rozsahu vlnových délek 300 až 450 nm a 1. negativní systém ($N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$) v rozsahu vlnových délek 300 až 450 nm.

Zinek se ve spektru objevuje při vlnových délkách 300 až 350 nm, 460 až 480 nm a při vlnové délce 636 nm. Při 636 nm dochází k přechodu $^1D-^1P$, ovšem zinkový pík, zejména při nižších koncentracích, splývá s molekulovými píky dusíku a je velice špatně identifikovatelný, a proto nebyl do dalšího zpracování zahrnut. V okamžiku, kdy se páry zinku dostanou do výbojové trubice, můžeme pozorovat viditelné modré světélkování, které se s přibývajícím koncentrací zinku zintenzivňuje.

Ve spektru byly vyhodnoceny atomární čáry zinku odpovídající přechodům mezi hladinami $^3P-^1S$, $^3S-^3P_0$, $^3S-^3P_1$, $^3S-^3P_2$, $^3D-^3P_0$, $^3D-^3P_1$ a $^3D-^3P_2$, které byly ve spektru identifikovatelné. Dále pak první pozitivní systém dusíku se spektrálními pásy 12-8, 11-7, 10-6, 9-5, 8-4, 7-3, 6-2, 7-5, 6-4, 5-3, 4-2, 3-1, 2-0 a druhý pozitivní systém dusíku se spektrálními pásy 0-0, 3-5, 2-4, 1-3, 0-2. Mimo to byly ještě vyhodnocovány přechody 0-0 z prvního negativního systému dusíku a pás 0-9 systému NO^B . Jednotlivé spektrální systémy jsou vyznačeny na obrázku 12 a 13.



Obrázek 12 Identifikace optického emisního spektra dusíku s parami zinku s integrační dobou snímání spektra 0,01 s v oblasti vlnových délek 300 až 450 nm



Obrázek 13 Identifikace optického emisního spektra dusíku s parami zinku s integrační dobou snímání spektra 0,01 s v oblasti vlnových délek 450 až 800 nm

4.2 Studium intenzity píků v závislosti na efektivním výkonu

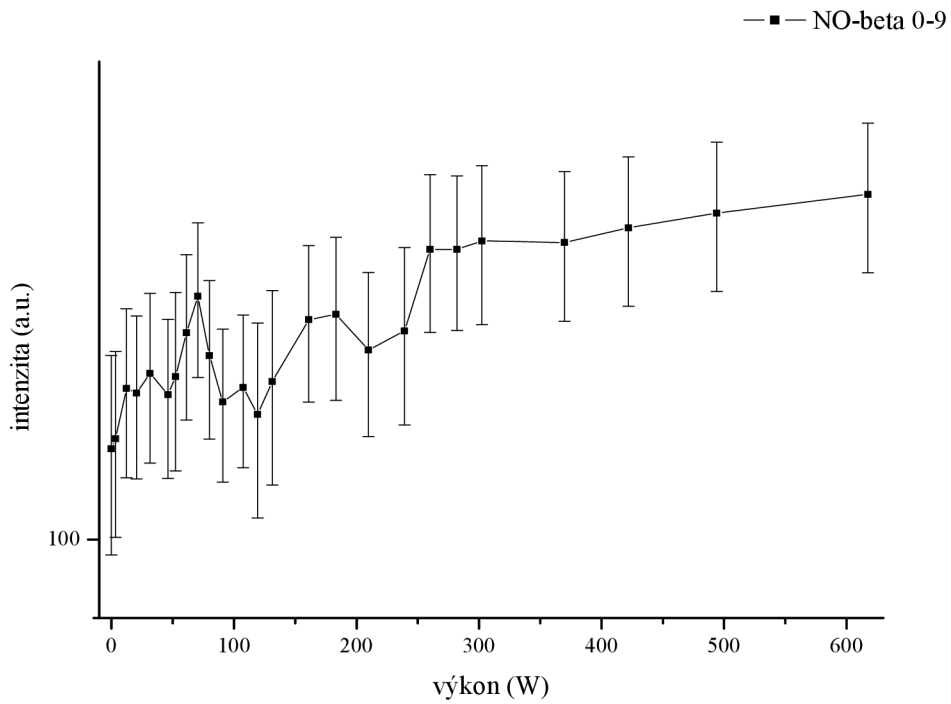
Při měření byl posuvný jezdec s optickým kabelem umístěn ve vzdálenosti 30 cm od konce aktivního výboje (vzdálenost odpovídá času v dohasínání 40 ms) a spektrometr snímal emisní spektra s integrační dobou 2 s.

Intenzita jednotlivých píků byla měřena v závislosti na vzrůstajícím výkonu dodávaném do odpařovátka. Při měření byly odečítány hodnoty proudu a napětí z ampérmetru a voltmetru pro každé měření zvlášť. Z odečtených hodnot byly následně vypočteny hodnoty efektivního výkonu. U odpařovátka typu lodička byly hodnoty efektivních výkonů počítány z kalibrační rovnice na základě napětí na lodičce.

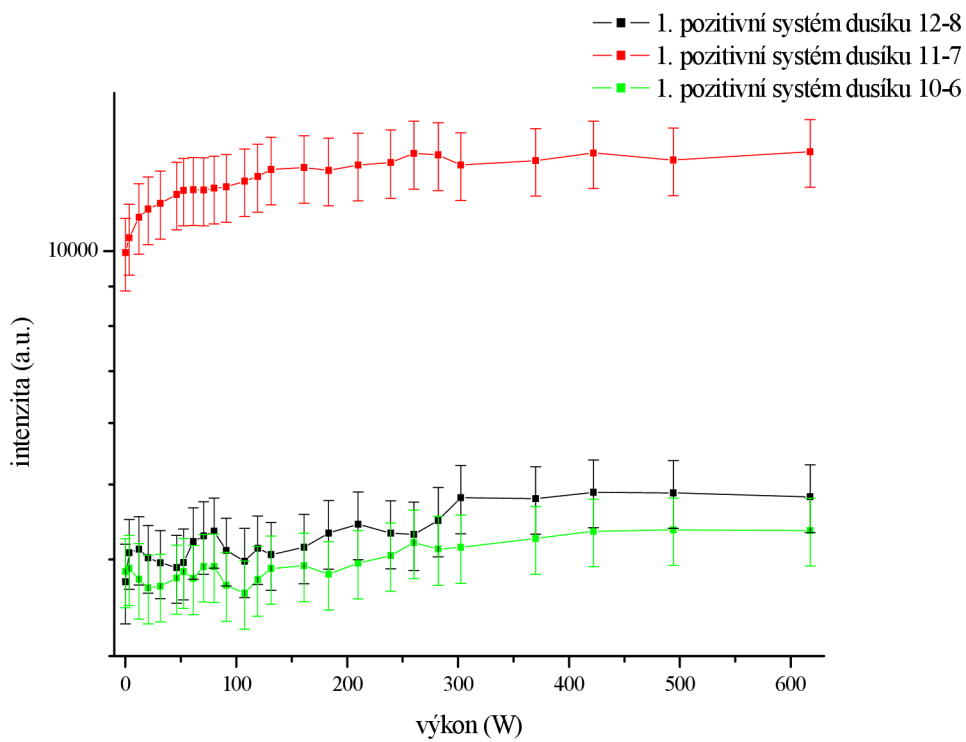
4.2.1 Závislost intenzity na efektivním výkonu – přímé odpaření

Při přímém odpařování zinku, který byl umístěn v odpařovátku, nedocházelo téměř k žádnému odpařování. Zinek se odpařoval jen velice pomalu, a proto výsledky, ke kterým jsem dospěla, jsou velmi zkreslené a zatížené chybou. Pro názornou ukázkou jsem vybrala dva grafy, a to systém NO^β a první pozitivní systém dusíku s přechody 12-8, 11-7, 10-6.

Ze závislosti intenzity systému NO^β je vidět, že intenzita roste zhruba přímo úměrně s rostoucím odpařovacím výkonem. To plně odpovídá postupnému odplyňování jak odpařovaného drátku, tak i vyhřívání celého odpařovátka a jeho následném odplyňování. Podle výsledků získaných z disertační práce Mgr. Věry Mazánkové [19] to ukazuje na skutečnost, že koncentrace odpařeného (desorbovaného) kyslíku je přímo úměrná dodávanému výkonu, což je v plném souladu s termální desorpcí ze stěn i odpařovaného drátku.



Obrázek 14 Závislost intenzity pásu 0-9 na výkonu při přímém odpařování zinkového drátku



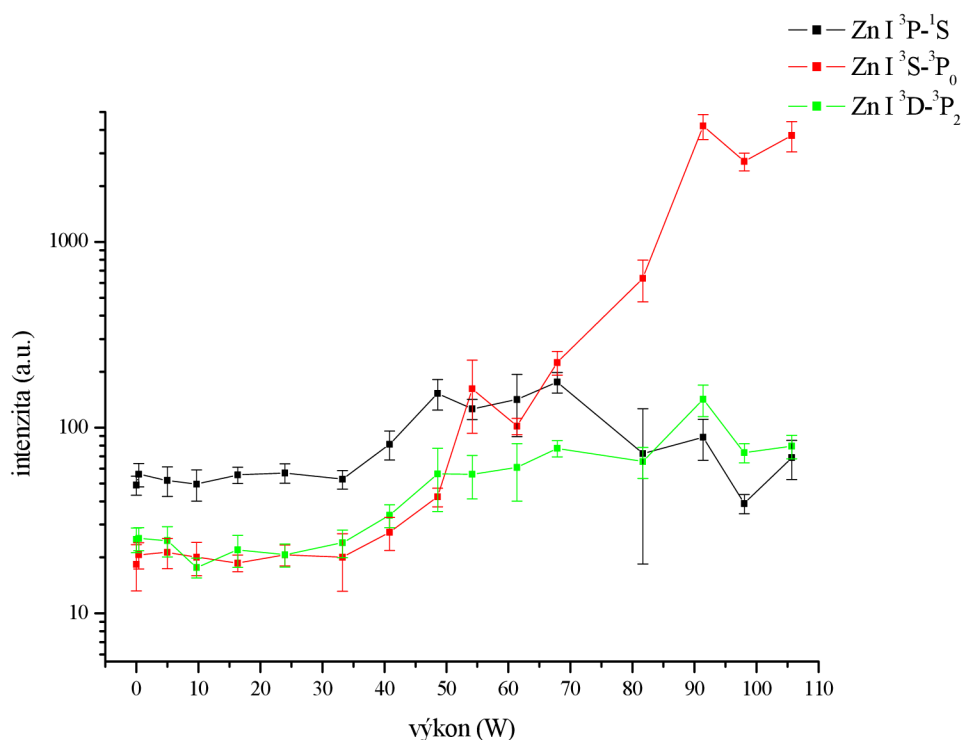
Obrázek 15 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 12-8, 11-7, 10-6 na odpařovacím výkonu

Závislost intenzit pásů prvního pozitivního systému dusíku vykazuje také mírný nárůst s rostoucím odpařovacím výkonem. Interpretace tohoto nárůstu úzce souvisí s přítomností kyslíku v aparatuře. Detaily a možná vysvětlení tohoto jevu lze opět nalézt v práci Mgr. Věry Mazánkové, která se mimo jiné detailně věnovala vlivu stopových příměsí kyslíku na dohasínající plazma v čistém dusíku [19].

Oba prezentované grafy jsou sice zatíženy určitou větší chybou, ale je z nich, alespoň částečně patrné, k čemu při přímém odpaření dochází. Ostatní grafy neukazují žádné závislosti, a proto se jimi nemá smysl zabývat.

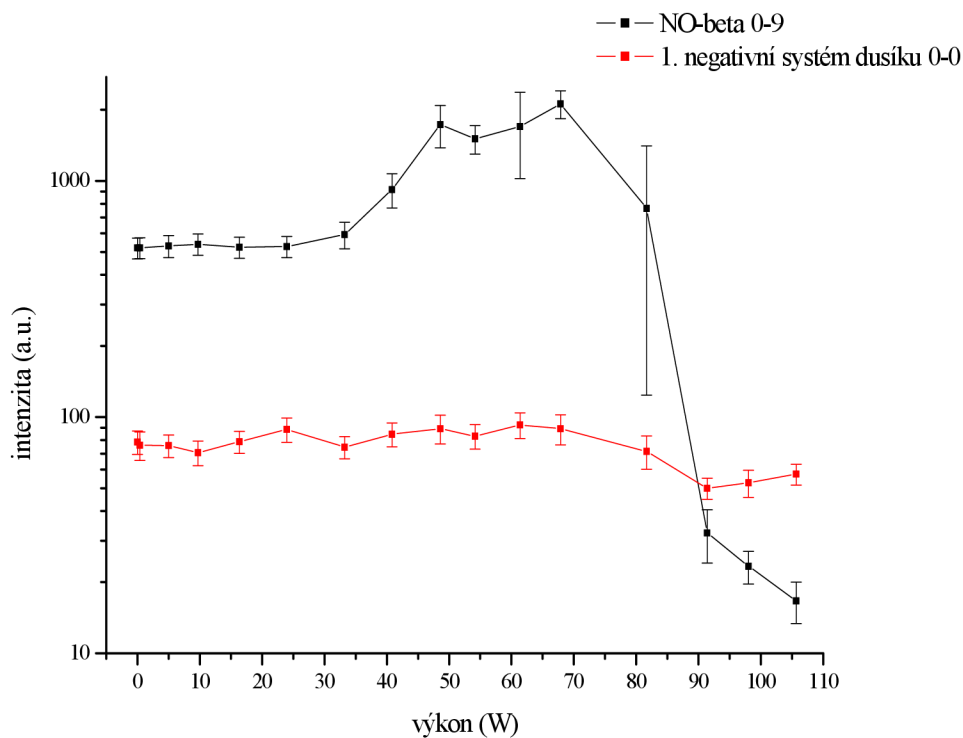
Následující kapitoly podávají výsledky získané s užitím zbylých dvou metod odpaření za různých experimentálních podmínek.

4.2.2 Závislost intenzity na efektivním výkonu – odpařovátka typ lodička

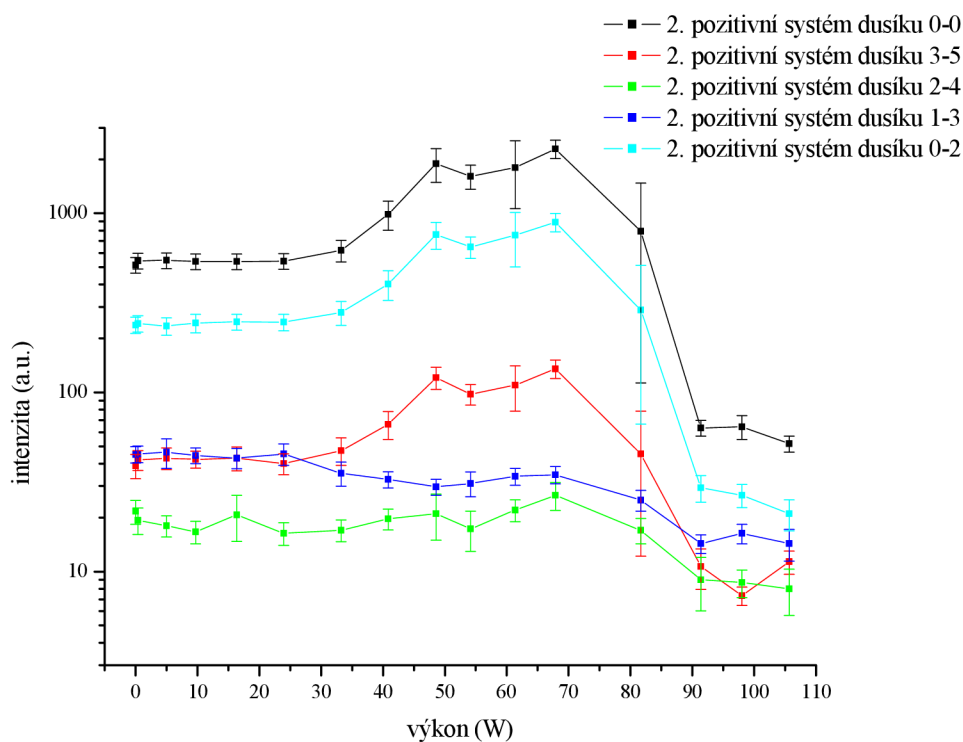


Obrázek 16 Intenzita pásů v závislosti na odpařovacím výkonu u přechodů hladin $^3P-^1S$, $^3S-^3P_0$, $^3D-^3P_2$ zinkového atomu

V grafu na obrázku 16 je na začátku průběhu křivky pozorovatelné jen konstantní pozadí. Při vyšších výkonech pak již dochází k odpařování zinku, což se projevuje silným vzrůstem intenzit jeho atomárních čar. Jak se odpařovátka postupně zahřívá, vzrůstá teplota vzorku, který se začíná postupně odplyňovat. To je dobře vidět na obrázku 17, kdy průběh intenzit NO je zhruba shodný s průběhem intenzit zinku. Při výkonu vyšším než cca 70 W je vzorek již plně roztaven a odplyňování ustává, což se projevuje prudkým poklesem intenzity NO. Stejný obrázek ukazuje i průběh intenzit prvního negativního systému dusíku. Je vidět, že jeho intenzita je téměř nezávislá na odpařovacím výkonu. Pouze u nejvyšších výkonů lze zaznamenat její slabý pokles.



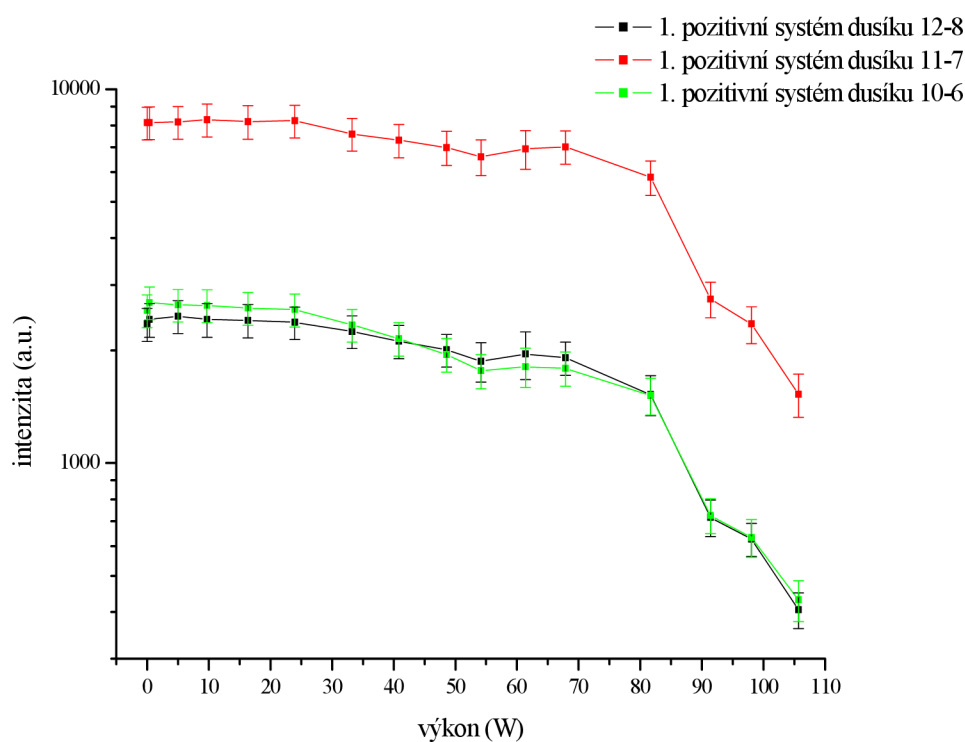
Obrázek 17 Závislost intenzity pásu NO^{β} a prvního negativního systému dusíku na výkonu odpařování



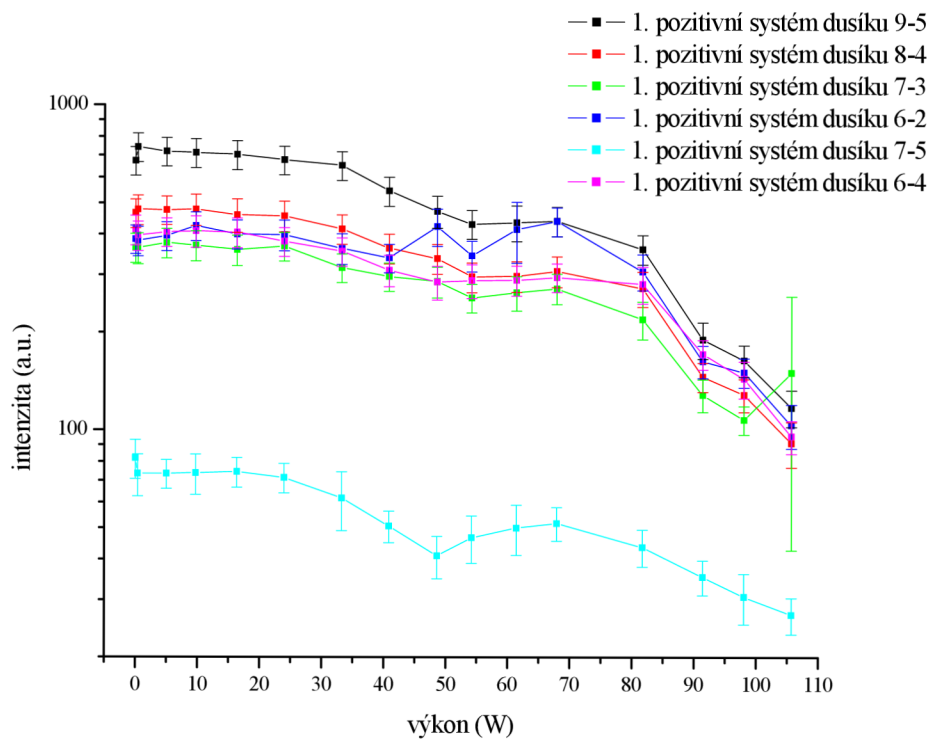
Obrázek 18 Intenzity pásů druhého pozitivního systému dusíku s přechody hladin 0-0, 3-5, 2-4, 1-3, 0-2 v závislosti na odpařovacím výkonu

Obrázek 18 ukazuje závislost intenzity vybraných pásů druhého pozitivního systému dusíku. V případě přechodů z hladin 0 a 3 stavu ($N_2(C^3\Pi_u)$) lze pozorovat obdobný průběh jako u NO, u ostatních hladin je pak pozorovatelný pouze mírný pokles v celém studovaném rozsahu výkonů. Interpretace tohoto výsledku bude vyžadovat podrobné studium mechanismů obsazování jednotlivých hladin.

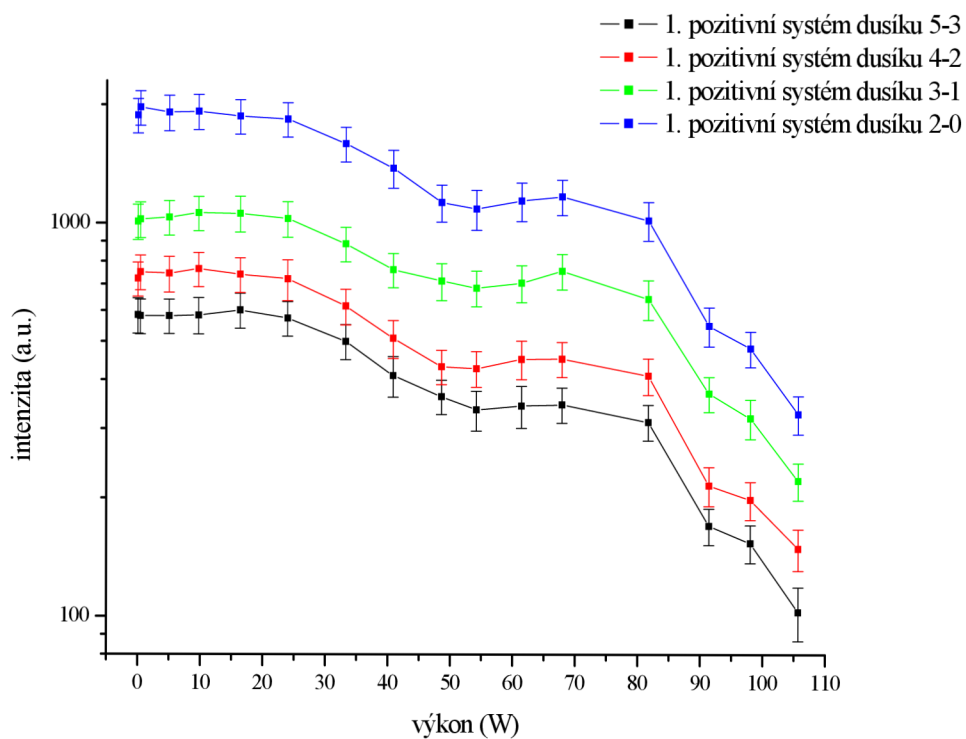
V případě molekulárních pásů prvního pozitivního systému dusíku, které jsou zobrazeny na obrázcích 19 – 21, lze u všech pásů pozorovat obdobný průběh intenzit v závislosti na výkonu. Až do momentu roztavení zinku v lodičce je pozorovatelný jen malý pokles intenzit. U vyšších výkonů, kdy již lze zaznamenat čáry zinku, dochází k výraznějšímu poklesu intenzit. Pravděpodobnou příčinou by mohlo být odčerpávání energie metastabilních stavů dusíku, které jsou prekurzory pro obsazování stavu $N_2(B^3\Pi_g)$, atomárním zinkem, který získanou energii vyzáří.



Obrázek 19 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 12-8, 11-7, 10-6 na odpařovacím výkonu

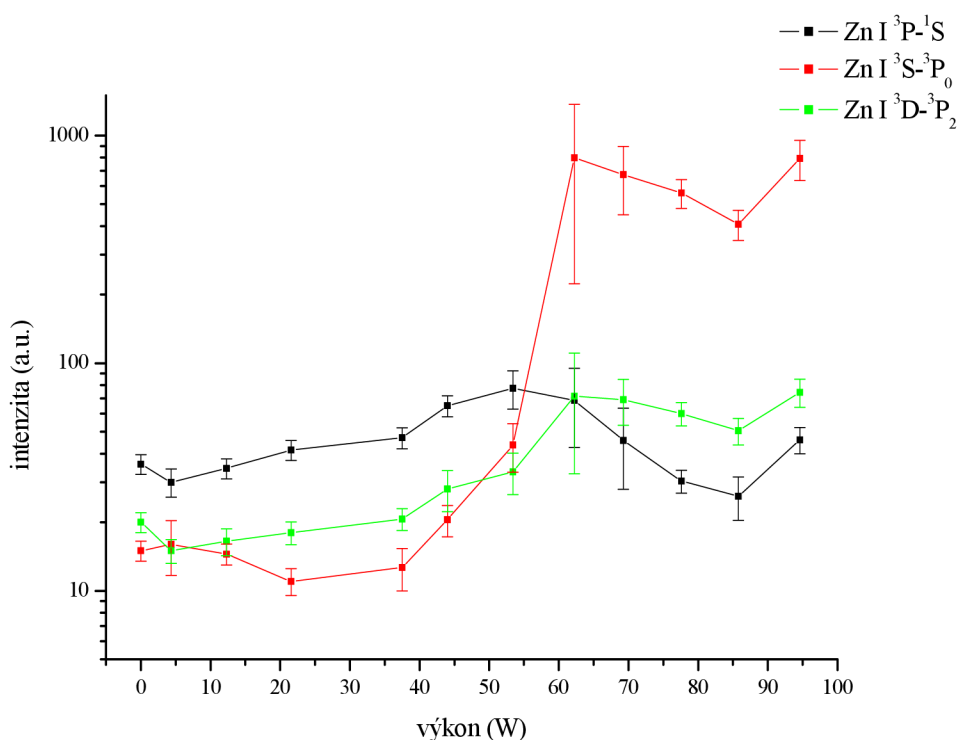


Obrázek 20 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 9-5, 8-4, 7-3, 6-2, 7-5, 6-4 na odpařovacím výkonu



Obrázek 21 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 5-3, 4-2, 3-1, 2-0 na odpařovacím výkonu

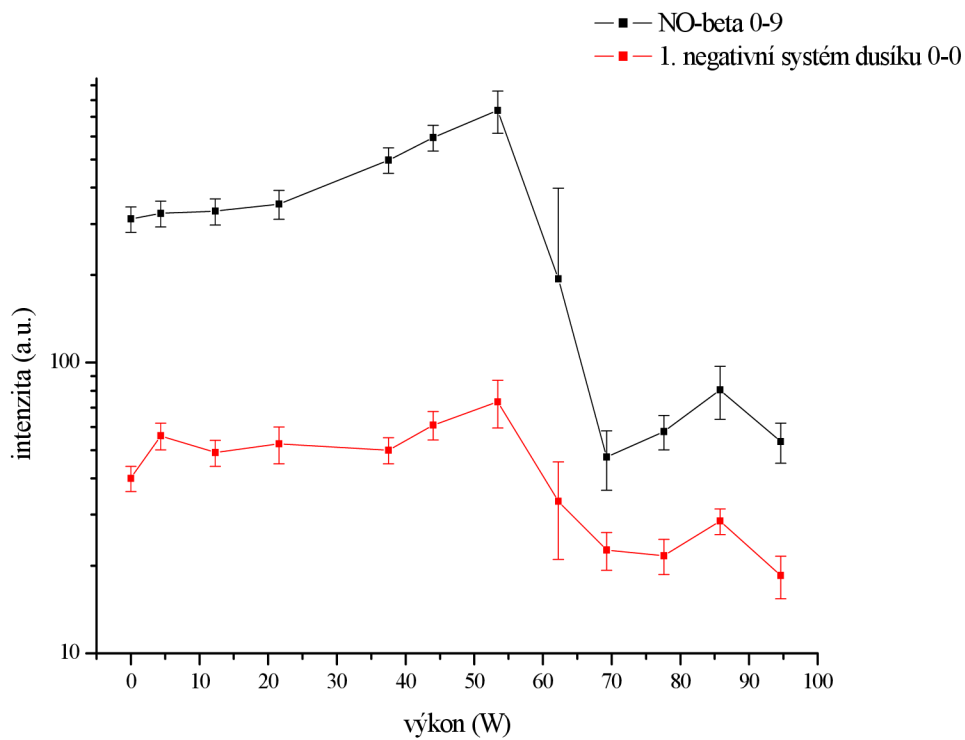
4.2.3 Závislost intenzity na efektivním výkonu – odpařovátka typ spirálka



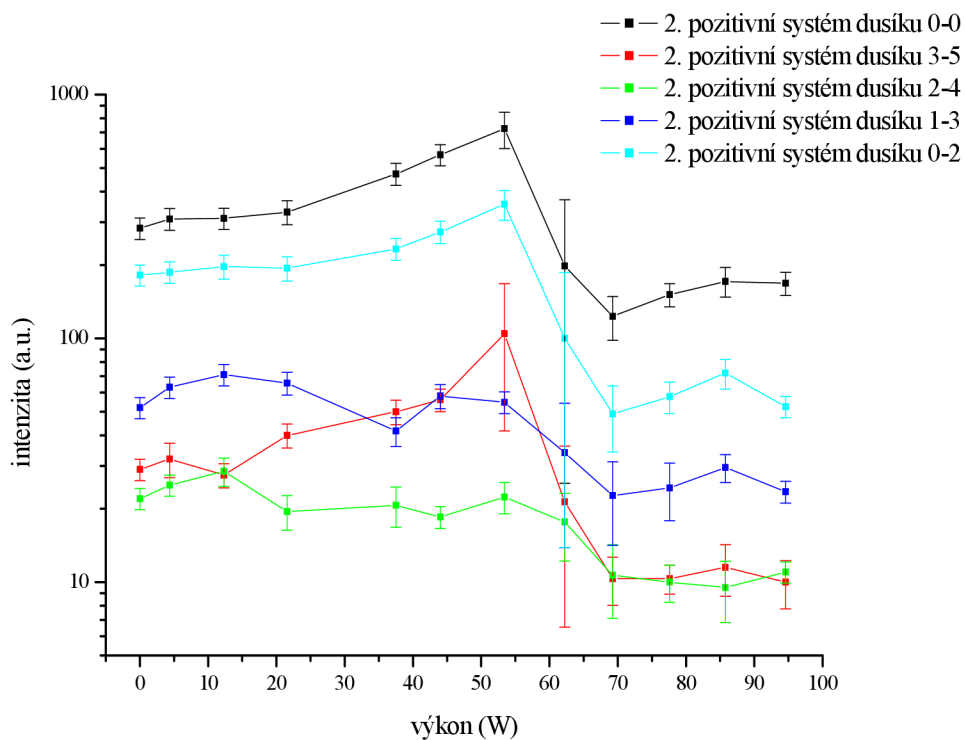
Obrázek 22 Intenzita pásů v závislosti na odpařovacím výkonu u přechodů hladin $^3P-^1S$, $^3S-^3P_0$, $^3D-^3P_2$ zinkového atomu

Průběh křivky na obrázku 22 je téměř shodný jako u odpařovátka typu lodička. Při nižších výkonech, kdy se ještě zinek v odpařovátku nerozpouští, je pozorovatelné konstantní pozadí. Jakmile se zinek začne odpařovat, vzrůstá intenzita jeho atomárních čar a opět dochází k odplyňování. Vzrůst intenzit u vysokých výkonů je zřejmě způsoben poklesem účinnosti odpařování (obrázek 22), kdy dochází k redepozici zinku v těsném okolí spirálky, které pak omezuje tok zinkových par dále do systému.

V grafu na obrázku 23 je viditelný průběh odplyňování, které po roztavení vzorku ustává. Toto odplyňování je pozvolné a při výkonu nad 50 W se projeví poklesem intenzity NO. Dále je v obrázku zaznamenán průběh intenzity prvního negativního systému dusíku. Průběh této křivky, resp. vzrůst či pokles intenzit, není příliš závislý na výkonu. Jen u výkonů nad 50 W je zaznamenán slabý pokles intenzity.



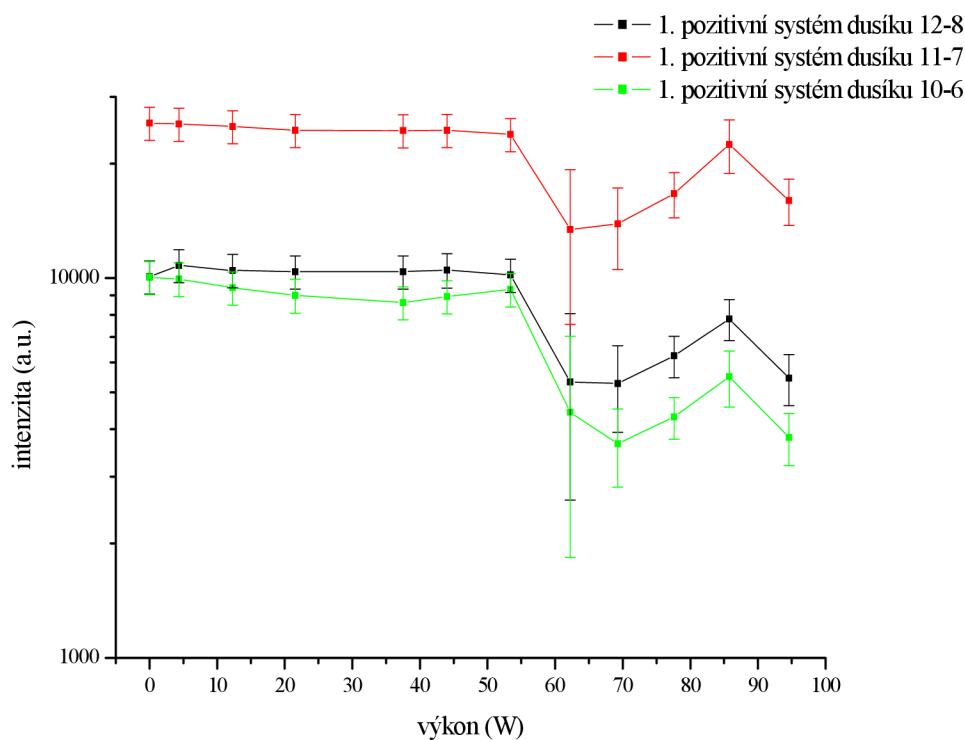
Obrázek 23 Závislost intenzity pásu systému NO^{β} a prvního negativního systému dusíku na odpařovacím výkonu



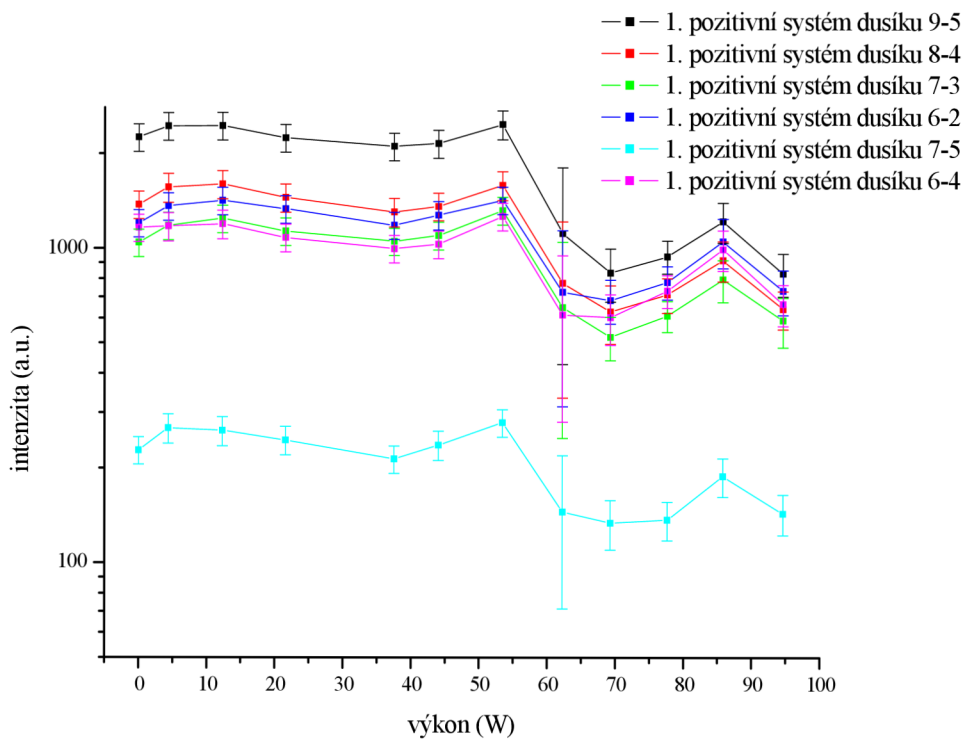
Obrázek 24 Intenzity pásů druhého pozitivního systému dusíku s přechody hladin 0-0, 3-5, 2-4, 1-3, 0-2 v závislosti na odpařovacím výkonu

Závislost intenzity druhého pozitivního systému dusíku na efektivním výkonu je znázorněna na obrázku 24. Ze závislosti intenzity na efektivním výkonu pozorujeme podobný průběh křivek jako při použití odpařovátka typu lodička.

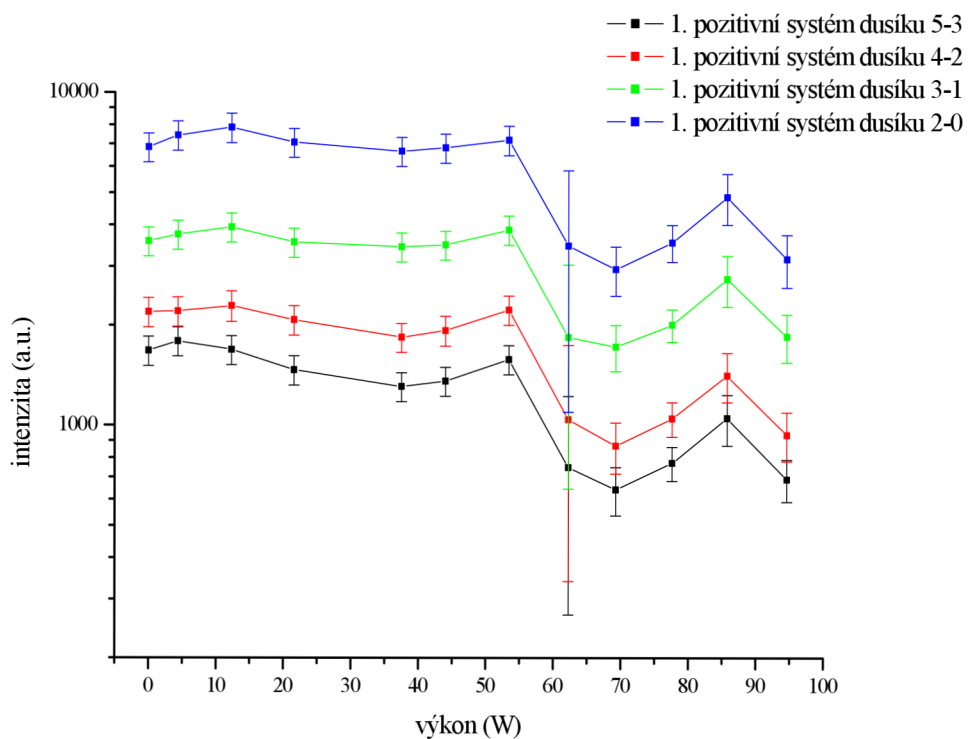
Následující obrázky 25 – 27 vypovídají o molekulárních pásech prvního pozitivního systému. U všech pásů je průběh intenzity obdobný jako u odpařovátka typu lodička. Pokles intenzity při nižších odpařovacích výkonech je téměř zanedbatelný, až do momentu, kdy se do systému přivedou zinkové páry. V tomto okamžiku pozorujeme mírný pokles intenzity. Tento slabý pokles je zapříčiněn pravděpodobně odčerpáváním energie metastabilních stavů dusíku atomárním zinkem, jenž získanou energii vyzáří.



Obrázek 25 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 12-8, 11-7, 10-6 na odpařovacím výkonu



Obrázek 26 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 9-5, 8-4, 7-3, 6-2, 7-5, 6-4 na odpařovacím výkonu



Obrázek 27 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 5-3, 4-2, 3-1, 2-0 na odpařovacím výkonu

4.3 Vliv teploty stěny reaktoru na optická emisní spektra

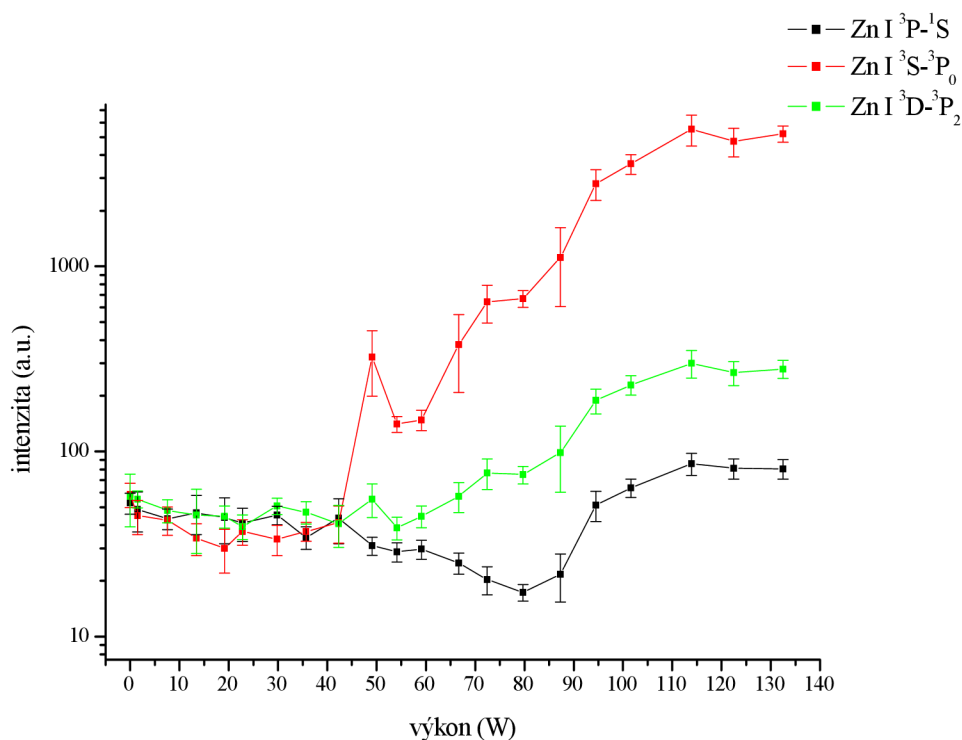
Procesy v dohasínajícím plazmatu jsou do značné míry dány přenosem excitované energie mezi metastabilními částicemi při vzájemných srážkách i při srážkách se stěnami výbojové trubice. Tyto reakce, zejména jejich efektivita, silně závisí na teplotě. Proto byla realizována série měření za snížené teploty stěny výbojové trubice.

Toto měření bylo prováděno stejným způsobem jako měření výše uvedené (viz. bod 4.2). Jediný rozdíl byl v tom, že posuvný jezdec s optickým kabelem umístěným ve vzdálenosti 30 cm od místa aktivního výboje byl chlazen kapalným dusíkem a spektrometr snímal emisní spektra s integrační dobou 1 s.

Byla proměřena závislost efektivního výkonu na intenzitě u odpařovátka typu lodička a spirálka. Přímé odpaření prováděno nebylo z důvodu experimentální chyby v předchozím měření (viz. bod 4.2).

Předpokládáme, že při chlazení stěny výbojové trubice budou reakce, které probíhají v dohasínajícím plazmatu, probíhat rychleji a srážky jednotlivých částic budou mít větší účinnost. Intenzita jednotlivých píků bude proto větší, než tomu bylo v měření bez chlazení stěny výbojové trubice.

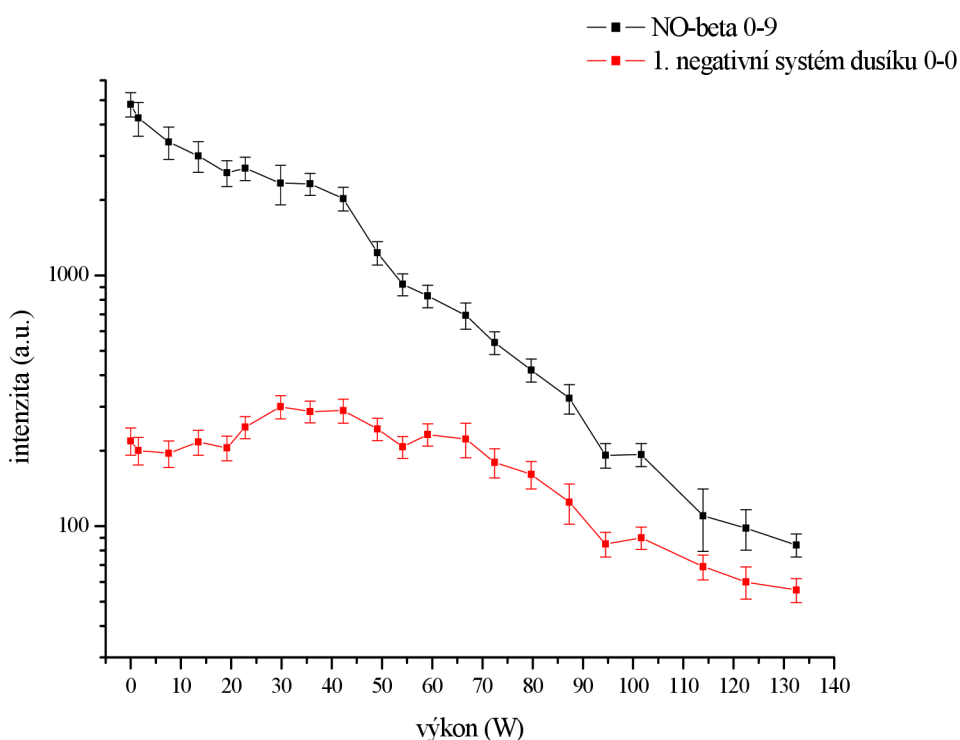
4.3.1 Chlazení stěny výbojové trubice – odpařovátko typ lodička



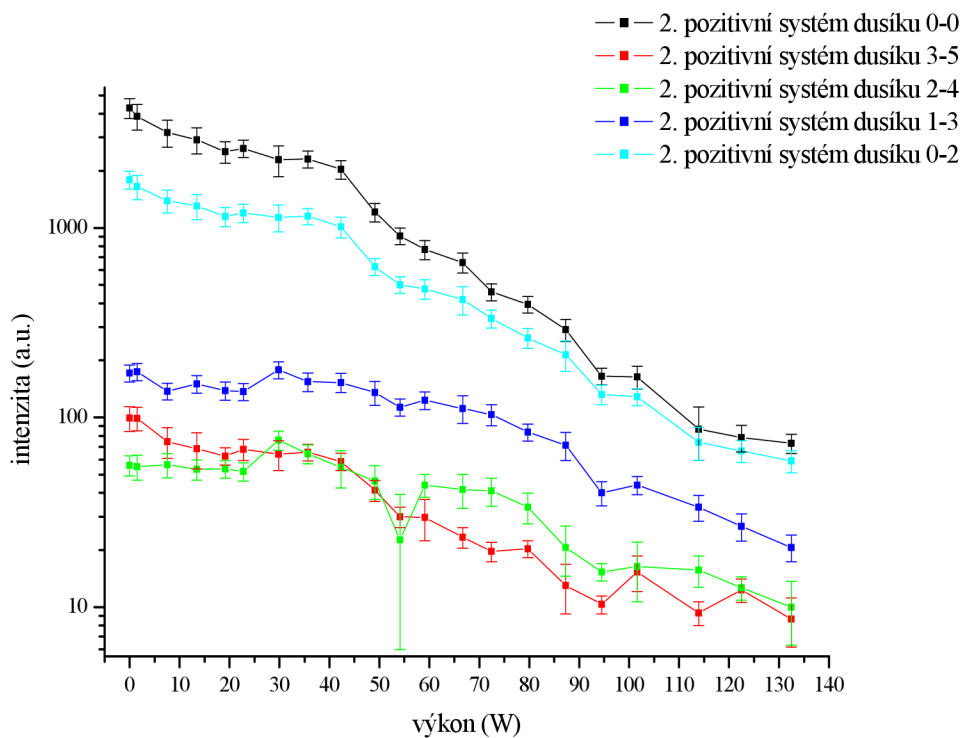
Obrázek 28 Intenzita pásů v závislosti na odpařovacím výkonu u přechodů hladin $^3P-^1S$, $^3S-^3P_0$, $^3D-^3P_2$ zinkového atomu

Graf na obrázku 28 vypovídá o průběhu intenzity záření zinkového atomu v závislosti na výkonu při chlazení stěny výbojové trubice. Jako v předchozím případě, kdy stěna výbojové trubice chlazená nebyla, můžeme pozorovat na počátku měření, tj. při nižších výkonech, konstantní pozadí. Při odpařování zinku, které nastává se zvětšujícím se výkonem, dochází k růstu intenzit zinkových atomárních čar.

Vzorek se postupným zahříváním začíná odplyňovat a toto odplyňování je velice dobře pozorovatelné na obrázku 29. Intenzita NO s přibývajícím výkonem klesá. Na obrázku 29 je znázorněn i průběh intenzity prvního negativního systému dusíku. Průběh křivky je téměř shodný s experimentem výše uvedeným, kdy nedocházelo ke chlazení stěny výbojové trubice, ovšem pokles intenzity není tak rapidní jako v předchozím měření.



Obrázek 29 Závislost intenzity pásu systému NO^{β} a prvního negativního systému dusíku na odpařovacím výkonu

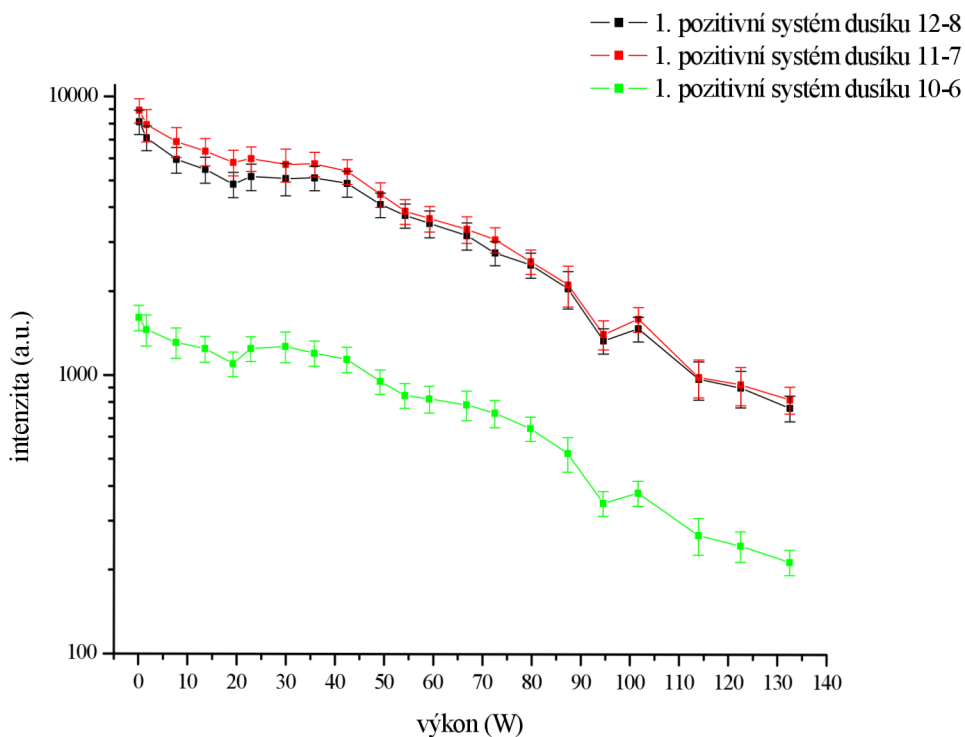


Obrázek 30 Intenzity pásů druhého pozitivního systému dusíku s přechody hladin 0-0, 3-5, 2-4, 1-3, 0-2 v závislosti na odpařovacím výkonu

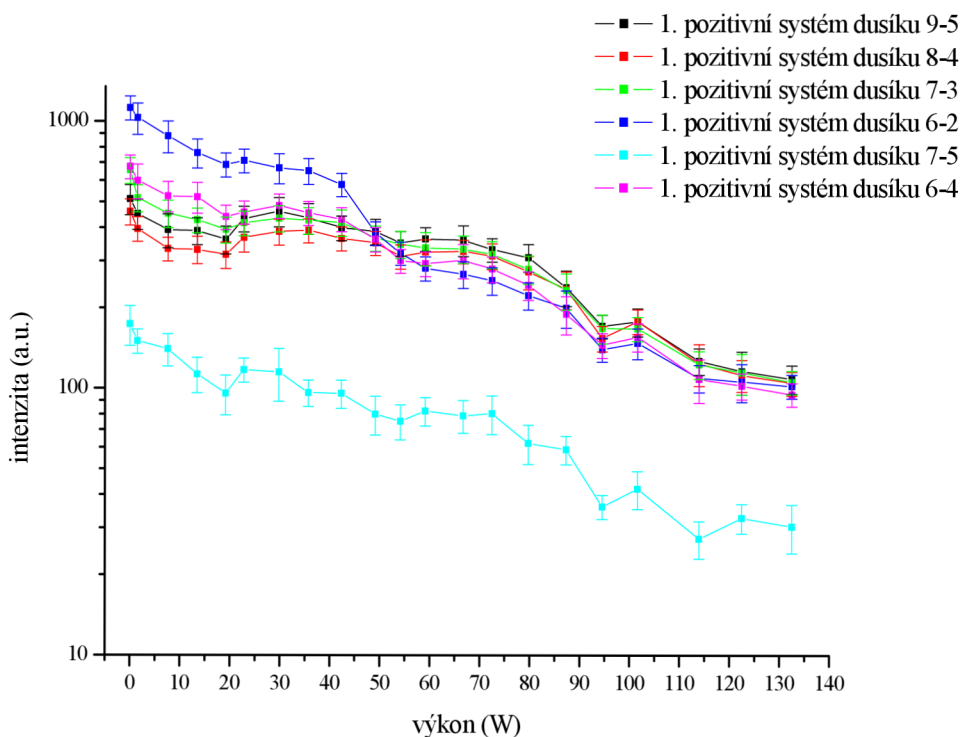
Graf na obrázku 30 zaznamenává závislost intenzity vybraných pásů druhého pozitivního systému dusíku. U přechodů ze všech hladin pozorujeme stejný průběh.

Pásky prvního pozitivního systému dusíku zobrazené na obrázcích 31 – 33 mají podobný průběh intenzit v závislosti na výkonu. Postupným tavením zinku v odpařovátce pozorujeme pokles intenzity.

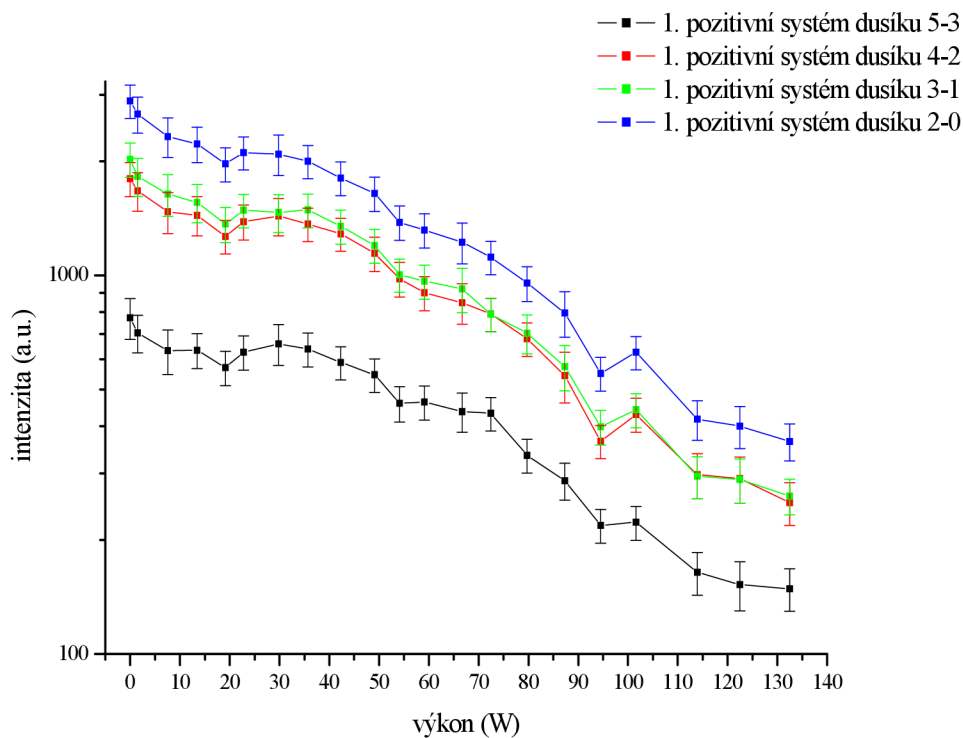
U pásů dusíku je vidět, že s výjimkou molekulového iontu není příliš prokazatelná závislost mezi koncentrací par zinku a intenzitami pásů. Interpretace tohoto experimentálního výsledku bude vyžadovat hlubší studium kinetiky dohasínajícího plazmatu.



Obrázek 31 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 12-8, 11-7, 10-6 na odpařovacím výkonu

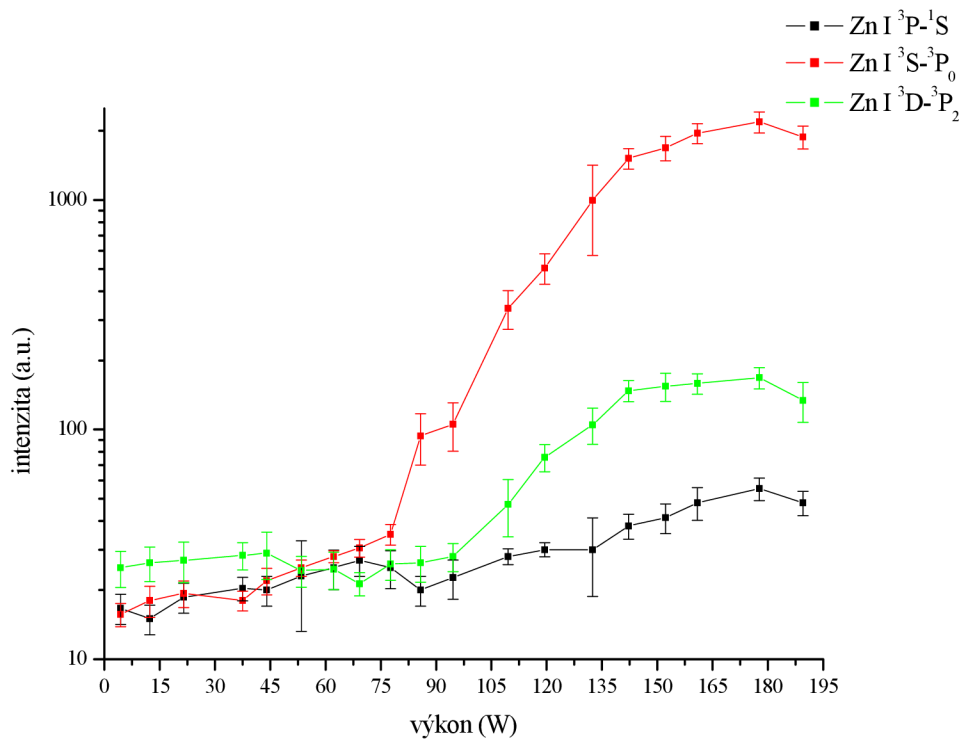


Obrázek 32 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 9-5, 8-4, 7-3, 6-2, 7-5, 6-4 na odpařovacím výkonu



Obrázek 33 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 5-3, 4-2, 3-1, 2-0 na odpařovacím výkonu

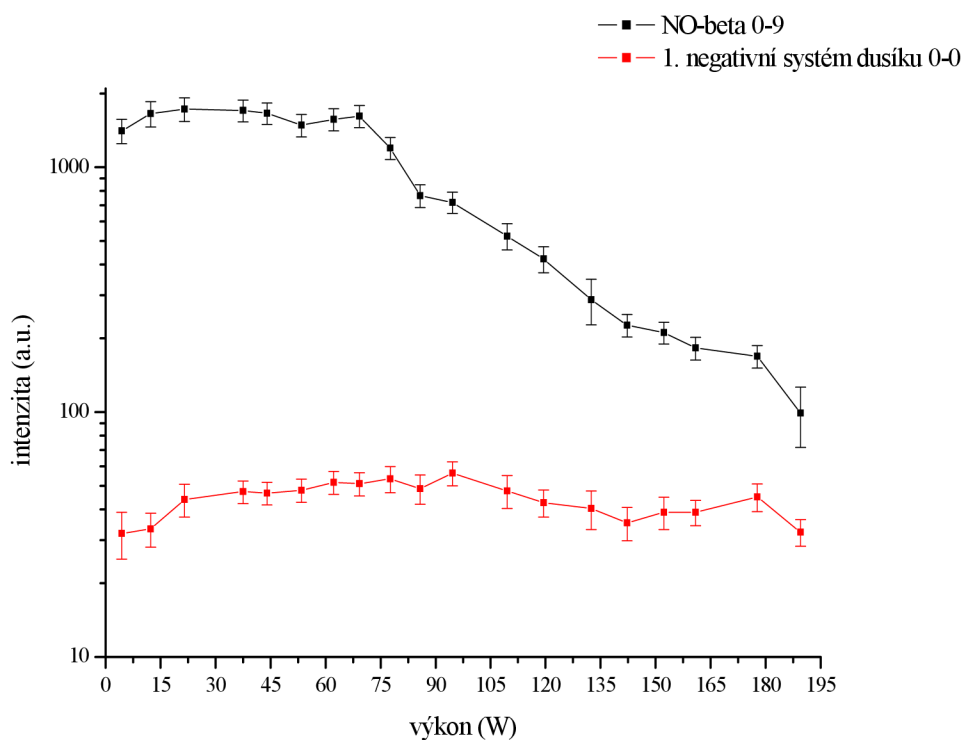
4.3.2 Chlazení stěny výbojové trubice – odpařovátka typ spirálka



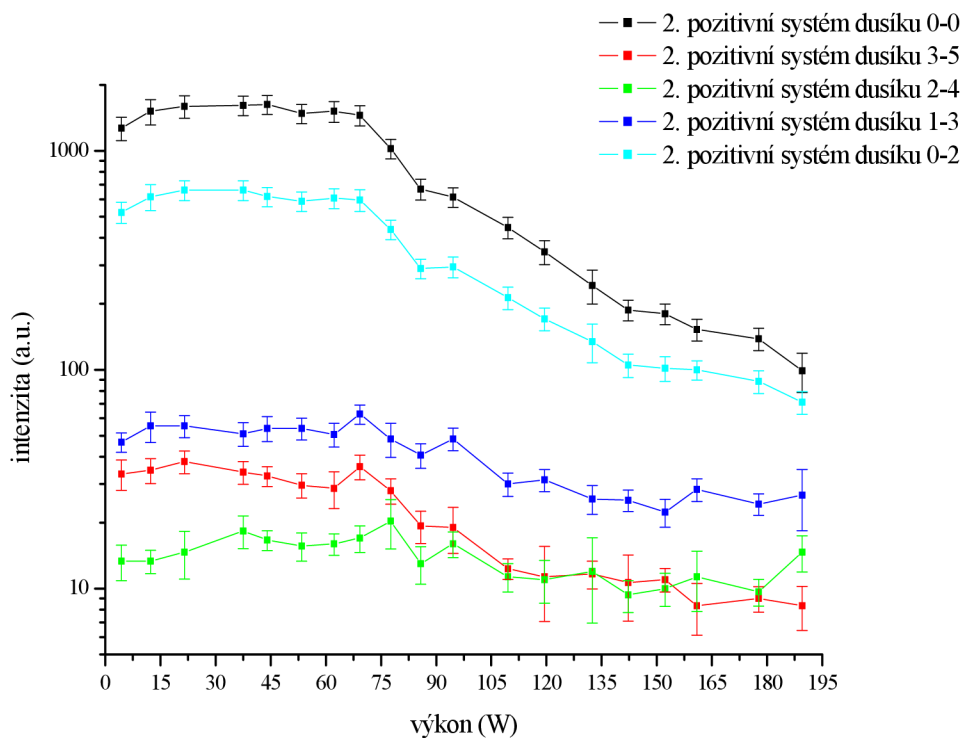
Obrázek 34 Intenzita pásů v závislosti na odpařovacím výkonu u přechodů hladin $^3P-^1S$, $^3S-^3P_0$, $^3D-^3P_2$ zinkového atomu

Na obrázku 34 je u nižších výkonů, jako ve všech předešlých závislostech intenzity na výkonu u zinkového atomu, pozorovatelné téměř konstantní pozadí. S rostoucím výkonem, kdy vzrůstá koncentrace zinkových par ve výbojové trubici, pozorujeme nárůst intenzity atomárních čar zinku.

Průběh odplyňování vzorku je zachycen na obrázku 35. Průběh křivky na tomto obrázku je téměř shodný s průběhem křivky při chlazení stěny výbojové trubice u odpařovátka typu lodička. Vzorek se postupným zahříváním odplyňuje a v okamžiku, kdy je úplně roztaven odplyňování ustává. V tomto obrázku je i křivka ukazující průběh intenzity prvního negativního systému dusíku, o němž můžeme konstatovat, že jeho intenzita nezávisí na odpařovacím výkonu.



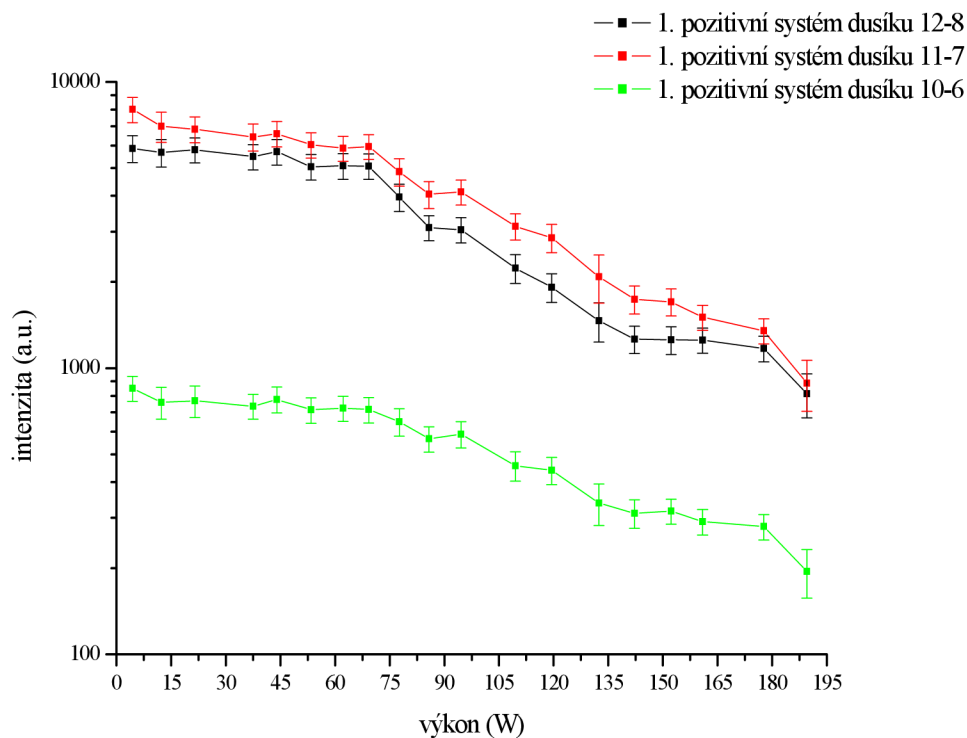
Obrázek 35 Závislost intenzity pásu systému NO^{β} a prvního negativního systému dusíku na odpařovacím výkonu



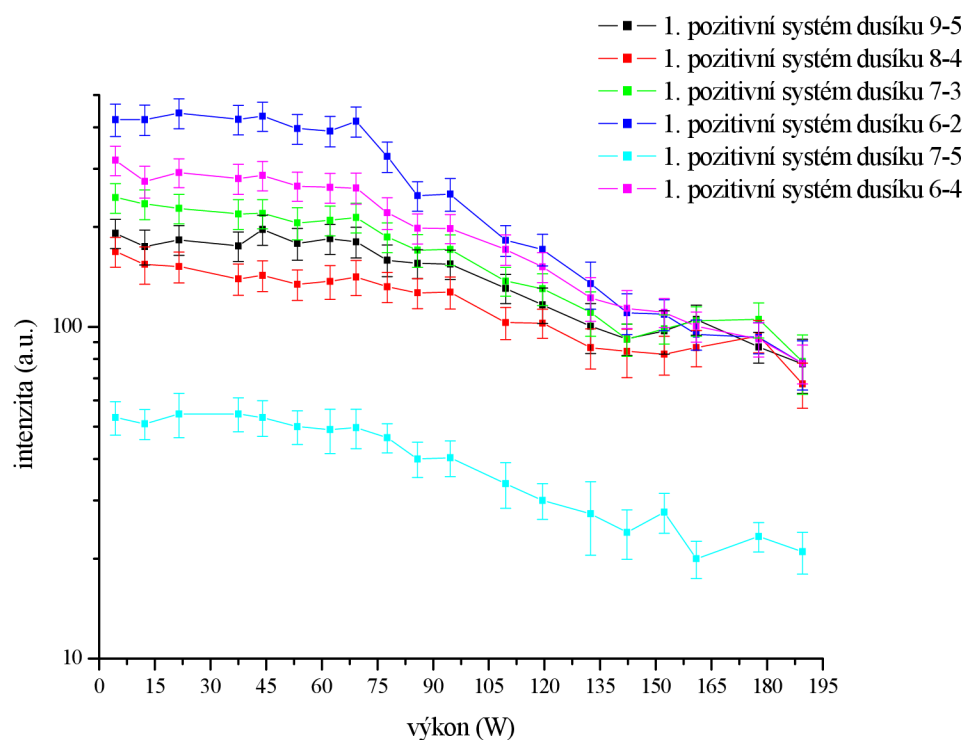
Obrázek 36 Závislost intenzity druhého pozitivního systému dusíku s přechody hladin 0-0, 3-5, 2-4, 1-3, 0-2 na odpařovacím výkonu

Na obrázku 36 je znázorněn graf druhého pozitivního systému dusíku. U přechodů ze všech hladin můžeme opět pozorovat stejný průběh.

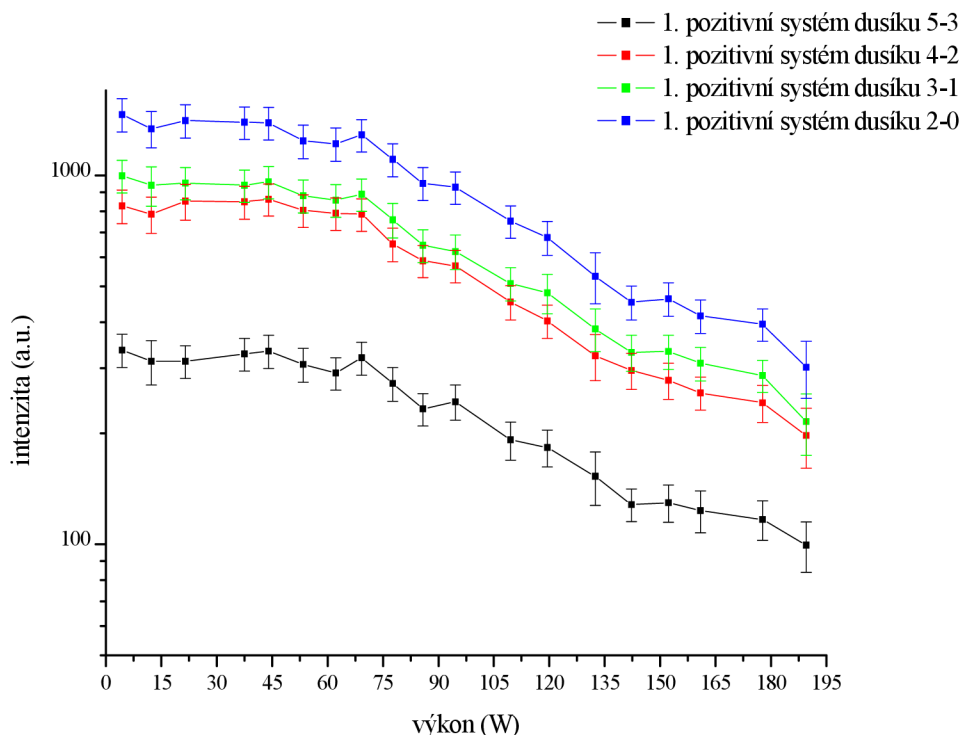
Pásky prvního pozitivního systému dusíku na obrázcích 37 – 39 mají shodný průběh intenzity. Při nižších výkonech, kdy se vzorek ještě moc nerozpouští, vidíme jen mírný pokles intenzity. Jakmile se ve spektru objeví atomární čáry zinkového atomu, pokles intenzity je výraznější. Ve srovnání s odpařováním z lodičky je celkem dobře vidět korelace mezi odpařováním a intenzitou dusíkových pásek.



Obrázek 37 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 12-8, 11-7, 10-6 na odpařovacím výkonu



Obrázek 38 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 9-5, 8-4, 7-3, 6-2, 7-5, 6-4 na odpařovacím výkonu



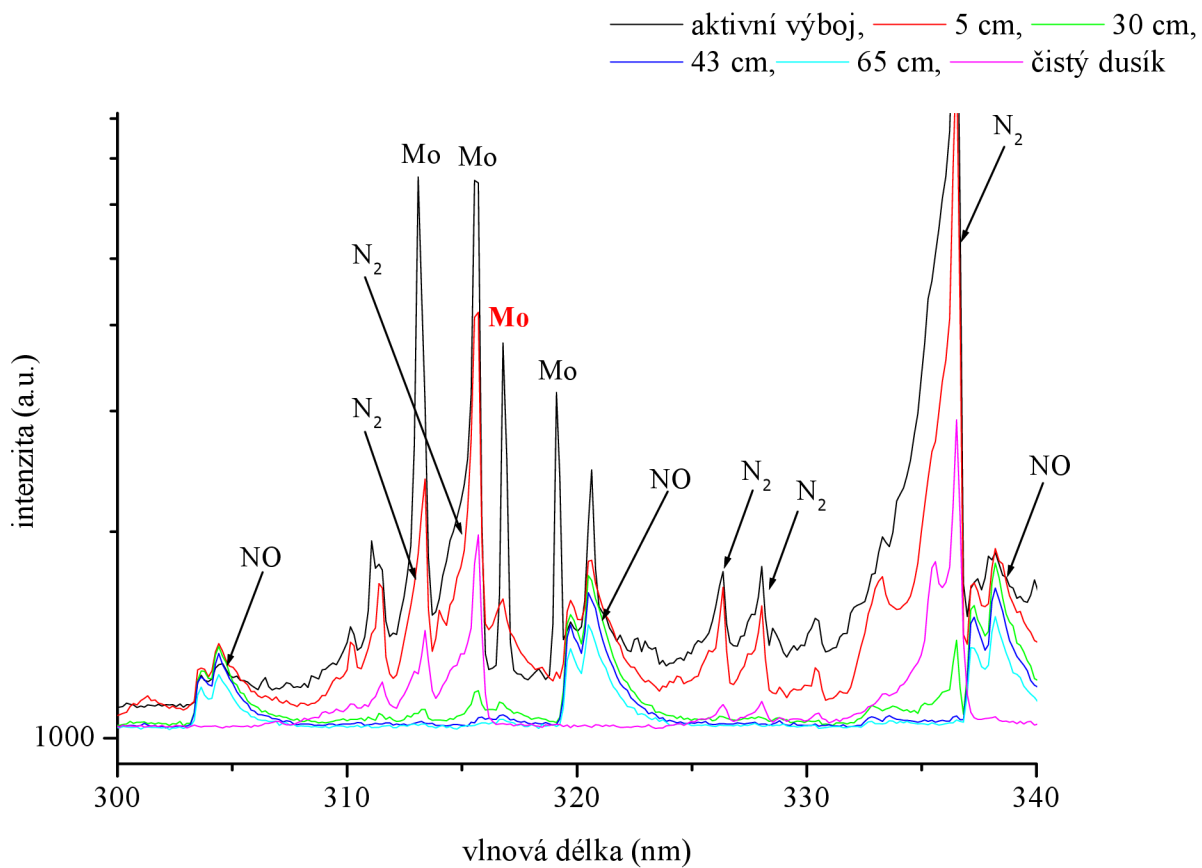
Obrázek 39 Závislost intenzity prvního pozitivního systému dusíku s přechody hladin 5-3, 4-2, 3-1, 2-0 na odpařovacím výkonu

4.4 Dohasínající dusíkové plazma s příměsí chloridu cíničitého

Kromě vlivu par zinku byl v rámci práce odzkoušen vliv příměsí chloridu cíničitého. Primárním předpokladem bylo, že chlorid bude ve výboji disociovat a bude možné sledovat vliv atomárního chloru a cínu na dohasínání.

Chlorid cíničitý byl pomalu vpouštěn do výbojové trubice před aktivní výboj. Poté bylo zaznamenáno spektrum přímo v části, kde aktivní výboj probíhá a dále bylo měření provedeno ve vzdálenostech 5 cm, 30 cm, 43 cm a 60 cm od aktivního výboje. Pro snadnější identifikaci jednotlivých píků bylo proměřeno i spektrum čistého dusíku.

Na obrázku 40 je ukázka části spektra s identifikovanými píky pro různé polohy v dohasínání. Je vidět, že kromě spektra dusíku jsou přítomny i pásy NO. V aktivním výboji lze navíc najít i řadu atomárních čar molybdenu, ale žádné čáry cínu. Molybden se do systému uvolňuje v důsledku odpařování anody při dopadu anionů chloru. Z obrázku je patrné, že atomární čáry molybdenu jsou přítomny v aktivním výboji. V dohasínání většina z nich vymizí, resp. nejsou rozlišitelné od spektra dusíku. Čára na vlnové délce 317 nm (v obrázku vyznačena červeným popisem) se ale vyskytuje v průběhu celého dohasínání. Mechanismus její excitace, resp. excitací dalších molybdenových čar v dohasínání, bude náplní dalšího studia.



Obrázek 40 Ukázka optických emisních spekter zaznamenaných v různých vzdálenostech od aktivního výboje s identifikací jednotlivých piků

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo prostudovat dohasínání dusíkového plazmatu se stopovou příměsí par kovů bez chlazení stěny výbojové trubice, s chlazením stěny výbojové trubice a vliv různé příměši na dohasínání. Zkoumané látky, které jsem pro práci použila, byly chlorid cíničitý a páry zinku. Experimentální výsledky, ke kterým bylo dospěno, byly získány pomocí optické emisní spektroskopie. Zařízení využívalo stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku v proudícím režimu. Spektra byla snímána v dohasínání v rozsahu 300 až 800 nm s integrační dobou 1 s a 2 s.

Zinek byl v odpařovatku roztaven a do výbojové trubice byly zaváděny jeho páry. Pro experiment byly zvoleny tři typy odpařovátek – lodička, spirálka a přímé odpaření. Ve spektru, které bylo snímáno, byly identifikovány následující spektrální čáry a molekulové systémy:

atomární zinek (${}^3P-{}^1S$, ${}^3S-{}^3P_0$, ${}^3S-{}^3P_1$, ${}^3S-{}^3P_2$, ${}^3D-{}^3P_0$, ${}^3D-{}^3P^1$ a ${}^3D-{}^3P_2$),

1. pozitivní systém dusíku ($N_2(B\ ^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A\ ^3\Sigma_u^+)$),

2. pozitivní systém dusíku ($N_2(C\ ^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B\ ^3\Pi_g)$),

1. negativní systém dusíku ($N_2^+(B\ ^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X\ ^2\Sigma_u^+)$).

Nejprve byla proměřena spektra bez chlazení stěny výbojové trubice a poté s ochlazením stěny výbojové trubice na teplotu 77 K. Spektra, která byla vyhodnocena bez chlazení stěny trubice, nemají tak vysoké intenzity jednotlivých píků a odpařování probíhá pozvolna. Při nižších odpařovacích výkonech je pozorováno téměř konstantní pozadí a s růstem výkonu sledujeme rapidní nárůst intenzit čar zinku. Naopak, u intenzit spekter dusíku je pozorován pokles. Při tomto měření (bez chlazení stěny výbojové trubice) bylo zjištěno, že přímé odpaření zinku neposkytuje žádné výsledky, a proto již nebylo při měření s chlazením stěny použito. Ve spektrech, kdy byla stěna výbojové trubice chlazená, byl pozorován růst intenzity píků asi dvojnásobně oproti intenzitě píků bez chlazení stěny. Domnívám se, že je to nejspíš způsobeno tím, že během chlazení probíhají reakce v dohasínajícím plazmatu daleko rychleji a jednotlivé srážky mají daleko vyšší účinnost a tím dochází k většímu nárůstu intenzity píku než při měření bez chlazení.

U chloridu cíničitého bylo předpokládáno, že během dohasínání bude možné v optickém emisním spektru pozorovat píky atomárního chloru a cínu. Ukázalo se ovšem, že tyto píky se ve spektru vůbec neobjevují. Ve spektru dusíku s příměsí chloridu cíničitého byly identifikovány kromě molekulárních píků dusíku i atomární píky NO a v aktivním výboji jsou dobře viditelné atomární čáry molybdenu. Molybden se ve spektru objevil nejen v aktivním výboji, molybdenovou čáru bylo možné pozorovat i po celou dobu dohasínání. Proto se její excitací budeme hlouběji zabývat v další části studia.

Výsledky experimentální práce byly prezentovány na Sedmém Evropsko-Japonském sympoziu o plazmových procesech v dubnu 2009. Do budoucna lze předpokládat i jejich časopiseckou prezentaci.

6 LITERATURA

- [1] Krčma F.: Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace, Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, Velké Losiny 2006
- [2] Krčma F., Protasevich E. T.: Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Traces, Tomsk Polytechnic University Publishing, Tomsk 2003
- [3] Kanický V., Otruba V., Hrdlička A., Krásenský P., Krčma F.: Influence of Metal Traces on Kinetics of a Nitrogen Glow Discharge in Post-Discharge Period, Journal of Atomic Analytical Spectrometry, 2007
- [4] Krčma F., Mazánková V., Sural I.: Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Methane and Oxygen, Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade 82, 2007
- [5] Martišoviš V.: Základy fyziky plazmy, Universita Komenského, Bratislava 2006, ISBN 80-223-1983-X
- [6] Fyzika plazmatu: [cit. 23.3.2009] dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Plazma_\(fyzika\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Plazma_(fyzika))
- [7] Plazma: [cit. 23.3.2009] dostupné z: http://www.goosedlcany.cz/stranky/studentske_stranky/studenti/mhallo/soubory/Plazma.html
- [8] Plazma je všude kolem nás: [cit. 23.3.2009] dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863
- [9] Aubrecht V.: Fyzika a diagnostika plazmatu: [cit. 23.3.2009] dostupné z: http://www.uvee.feec.vutbr.cz/Predmeny/Private/MFPL/MFPL_S.pdf
- [10] Janča J., Kudle V., Eliáš M.: Fyzika plazmatu I, Přírodovědecká fakulta Masarykovy university, Brno 2003
- [11] Krčma F., Slavíček P.: Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku
- [12] Elementární procesy v plazmatu: [cit. 23.3.2009] dostupné z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=1>
- [13] Zakouřil P.: Elementární procesy proudící rozpadající se plazmě při nízkých a středních tlacích, disertační práce, Universita Karlova Praha 1996: [cit. 23.3.2009] dostupné z: <http://www.mff.cuni.cz/~zakouril/thesis.pdf>
- [14] Stůžka V.: Analytická atomová optická spektrometrie, Přírodovědecká fakulta university Palackého, Olomouc 2000, ISBN 80-0206-8
- [15] Praktikum z plazmochemie: optická emisní spektroskopie

- [16] Stará Z.: Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách, pojednání k disertační práci, VUT Brno 2004
- [17] JOBIN YVON: Triax series 180/190/320/550 – User manual, 1999
- [18] ETS Spectrometers – TRIAX: [cit. 23.3.2009] dostupné z:
<http://www.equiptechonline.com/PDetail.cfm?pid=3695&catID=538&subID=139&sid=14>
- [19] Mazánková V.: Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích, disertační práce, FCH VUT, Brno 2009
- [20] Soral I.: Studium vlivu kyslíku na dohasínající dusíkové plazma, diplomová práce, FCH VUT, Brno 2007

7 POUŽITÉ SYMBOLY

ε_0	permitivita vakua
k	Boltzmannova konstanta
e	elementární náboj
A_{nm}	Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise
h	Planckova konstanta
ν_{nm}	frekvence spontánního přechodu
g_n	statická váha (stupeň degenerace) horního stavu přechodu
Z	stavová suma
N	celkový počet atomů
E_n	excitační energie hladiny n
T	teplota neutrálního plynu
J	rotační stav
$F_{J'}$	hodnota rotačního termu
c	rychlost světla ve vakuu
T_R	rotační teplota
$I_{n',v',J',n'',v'',J''}$	intenzita rotační čáry
$S_{J',J''}$	síla čáry
B'_v	rotační konstanta příslušné vibrační hladiny
$I_{v,v''}$	intenzita vibračního pásu
v', v''	vibrační kvantová čísla horního, resp. dolního stavu
$A(v',v'')$	pravděpodobnost přechodu
ν	vlnčet pásu
T_v	vibrační teplota