

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Kateřina Kabeláčová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIAGNOSTIKA DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU METODOU OPTICKÉ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE

DIAGNOSTIC OF NITROGEN POST-DISCHARGE BY OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Kabeláčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP0936/2015
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kateřina Kabeláčová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Diagnostika dohasínajícího dusíkového plazmatu metodou optické emisní spektroskopie

Zadání diplomové práce zadání:

- Rešerše na téma dohasínající plazma dusíku a dusíku s příměsemi.
- Optická emisní spektroskopie a její využití pro diagnostiku v dohasínajícím dusíkovém plazmatu.
- Interpretace naměřených výsledků.
- Zpracování výsledků do diplomové práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Kateřina Kabeláčová
student(ka)

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem předložené diplomové práce je diagnostika dohasínajícího dusíkového plazmatu metodou optické emisní spektroskopie. Dohasínající dusíkové plazma je v popředí zájmu již roky, je zkoumáno jak teoretické tak i praktické využití.

Všechny naměřené výsledky byly získány metodou optické emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu. Aktivní výboj byl generován stejnosměrným zdrojem napětí a měření probíhalo v proudícím režimu. V dané práci můžeme vidět několik sérií experimentů. V prvním experimentu byly do výboje argonu přidávány vodní páry. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,5 V a tlaku 1 000 Pa. Měnili se průtoky a pro každý průtok bylo měření realizováno v různých časech dohasínání. Při druhém experimentu byl do výboje argonu přidáván dusík. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,5 V a tlaku 1 000 Pa. Měnil se zde průtok dusíku (0,2 sccm, 0,4 sccm a 0,8 sccm). Pro jednotlivé průtoky byly provedené stejné experimenty a měnila se opět vzdálenost od aktivního výboje. Dalším experimentem bylo přidávání rtuťových par do dusíkového dohasínání. Měřilo se při konstantním proudu 120 mA, napětí 3,5 V a tlaku 1 000 Pa. Měření bylo provedeno pro dvě různé konfigurace: clonky, kdy je světlo do detektoru spektrometru přiváděno přes dvě za sebou umístěné clonky o průměru 0,5 mm a původní konfigurace bez clonek, kdy je optické vlákno jdoucí do spektrometru umístěno přímo u stěny trubice s výbojem. Posledním experimentem bylo přidávání vzduchu do argonu. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,0 V a tlaku 1 000 Pa. Teplota vnější stěny výbojové trubice, která se stanovovala pomocí termočlánku a infračerveného teploměru, byla měřena pro poslední dva experimenty (dusík a argon – vzduch).

Při experimentech s čistým dusíkem byl viditelný jev pink afterglow. Projevuje se značným nárůstem růžového zabarvení v části dohasínání. Optická emisní spektra dohasínajícího výboje byla u různých experimentů snímána v různém rozsahu vlnových délek. U argonu s vodní párou to bylo 280–600 nm, u titrace argonu dusíkem bylo rozmezí 320–500 nm a u titrace dusíku rtuťí 320–600 nm. Pro experiment argon se vzduchem byl rozsah vlnových délek 320–600 nm.

Z výsledků měření byly sestrojeny grafy závislosti vzdálenosti na intenzitě, a grafy závislosti vzdálenosti na teplotě. Při přidávání argonu do dusíkového dohasínání byl vyhodnocen první a druhý pozitivní systém.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazma, argon, rtuť, optická emisní spektroskopie, pink afterglow,

ABSTRACT

The aim of this thesis is diagnose post-discharge nitrogen plasma with optical emission spectroscopy. There is long interest of investigated of nitrogen post-discharge plasma and study how to use it in theory as well as in practice.

All results were measured with method of optical emission spectroscopy of post-discharge plasma. Discharge was generated by direct-current voltage generator with flowing regime. In this thesis was used for different series of experiments. First experiment was performed with adding water vapour into argon plasma. Measuring was processed at constant current 140 mA, voltage 1.5 V and pressure 1 000 Pa. It was changed flow rate and for each individual flow rate was measured in range 1–25 cm from end of active discharge. Second experiment was with adding nitrogen into argon plasma. Measuring was processed at constant current 140 mA, voltage 1.5 V and pressure 1 000 Pa. We were changing flow rate of nitrogen (0,2 sccm, 0,4 sccm and 0,8 sccm). For each individual flow rate was same experiment with changing distance from active discharge. Third experiment was about adding mercury vapour into nitrogen post-discharge. Measuring was processed at constant current 120 mA, voltage 3.5 V and pressure 1 000 Pa. Measuring was performed with two configuration: with diaphragm and without it. Last experiment was about adding air into argon plasma. Measuring was processed at constant current 140 mA, voltage 1.0 V and pressure 1 000 Pa. Temperature of outer face of tube was measured by thermocouple and infrared thermometer, was measured for last two experiments (argon – air and nitrogen).

During experiments with pure nitrogen was visible phenomenon called pink afterglow which is manifested by noticeable increase pink coloration. Optical emission spectrums post-discharge was take at various range of wavelength. At argon with water vapour was 280–600 nm and at adding nitrogen into argon was at range 320–500 nm. At added mercury vapour into nitrogen was 320–600 nm. For experiment argon – air was wavelength range 320–600 nm.

From results of experiments were designed dependencies of calculated intensity from measured spectra on distance from active discharge. Also were constructed dependencies of measured temperature on distance from active discharge.

KEYWORDS

Plasma, argon, mercury, optical emission spectroscopy, pink afterglow

KABELÁČOVÁ, K. *Diagnostika dohasínajícího dusíkového plazmatu metodou optické emisní spektroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 46 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za cenné rady, připomínky a čas věnovaný při konzultacích. V neposlední řadě za trpělivost, kterou se mnou měla.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| 1. ÚVOD | 8 |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 2.1. PLAZMA | 9 |
| 2.1.1 <i>Definice</i> | 9 |
| 2.1.2 <i>Historie</i> | 9 |
| 2.1.3 <i>Výskyt</i> | 10 |
| 2.1.4 <i>Zdroje plazmatu</i> | 11 |
| 2.1.5 <i>Druhy plazmatu</i> | 11 |
| 2.1.6 <i>Využití plazmatu</i> | 12 |
| 2.1.6.1. Plazmové opracování, depozice tenkých vrstev | 12 |
| 2.1.6.2. Zobrazovací systémy | 12 |
| 2.1.6.3. Aplikace pro lékařství a životní prostředí | 12 |
| 2.1.6.4. Lasery | 12 |
| 2.2. DOUTNAVÝ VÝBOJ | 12 |
| 2.2.1 <i>Základní vrstvy doutnavého výboje</i> | 13 |
| 2.2.1.1. Katodová vrstva | 14 |
| 2.2.1.2. Kladný sloupec | 14 |
| 2.2.1.3. Anodová vrstva | 14 |
| 2.2.2 <i>Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu</i> | 15 |
| 2.3. OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE | 15 |
| 2.3.1 <i>Optická emisní spektroskopie plazmatu</i> | 15 |
| 2.3.2 <i>Optický spektrometr</i> | 16 |
| 2.4. ARGON | 16 |
| 2.4.1 <i>Využití argonu</i> | 16 |
| 2.4.2 <i>Reakce argonu s dusíkem</i> | 17 |
| 2.4.3 <i>Reakce argonu se vzduchem</i> | 17 |
| 2.5. RTUŤ | 18 |
| 2.5.1 <i>Využití</i> | 18 |
| 2.5.2 <i>Titrace rtuťových par v dohasínajícím dusíkovém výboji</i> | 18 |
| 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 20 |
| 3.1. SCHÉMA APARATURY | 20 |
| 3.1.1 <i>Argon se vzduchem</i> | 21 |
| 3.1.2 <i>Argon s vodní parou</i> | 22 |
| 3.1.3 <i>Argon s dusíkem</i> | 22 |
| 3.1.4 <i>Dusík se rtuť</i> | 22 |
| 3.2. SPECIFIKACE POUŽITÝCH PŘÍSTROJŮ A PLYNŮ | 23 |
| VÝBOJOVÁ TRUBICE | 24 |
| 3.3. OPTICKÝ SPEKTROMETR TRIAX 550 | 24 |
| 3.4. ČERPACÍ SYSTÉM | 26 |
| 3.5. CHYBA MĚŘENÍ | 26 |

| | | |
|-----------|-------------------------------------|-----------|
| 4. | VÝSLEDKY A DISKUZE | 27 |
| 4.1. | ARGON SE VZDUCHEM | 27 |
| 4.2. | ARGON S VODNÍ PAROU | 29 |
| 4.3. | ARGON S DUSÍKEM | 33 |
| 4.4. | DUSÍK SE RTUTÍ | 38 |
| 5. | ZÁVĚR..... | 44 |
| 6. | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ..... | 45 |

PŘÍLOHA 1

1. ÚVOD

Plazma je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule. Částicemi se rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy, molekuly [1] [2].

Obecně bývá uváděno, že 99 % veškeré hmoty ve vesmíru existuje právě ve formě plazmatu tzv. čtvrté skupenství hmoty. Vyskytuje se ve hvězdách, v meziplanetárním a mezihvězdném prostoru. Oproti tomu naše Země, leží v tom jednom procentu v jiném skupenství. I přesto se můžeme s plazmatem, buď přírodním, nebo umělým setkat na každém kroku. Příkladem plazmatu v přírodě je blesk a polární záře – kouzelná hra neustále se měnících barev a tvarů. K tomuto jevu nejčastěji dochází v polárních oblastech. Ojedinele se polární záře může vyskytnout i v oblasti Středozemního moře, při velmi silné sluneční činnosti dokonce i nad Českou republikou. Polární záře se objevuje nejčastěji zhruba ve výškách 80 až 130 km nad zemským povrchem a to jen za specifických podmínek v zimním období a za jasných nocí. Slunce vytváří tzv. sluneční vítr – plazmu tvořenou nabitými částicemi, protony a volnými elektrony. Magnetické pole Země tyto částice vtáhne do horních vrstev atmosféry, kde narážejí na molekuly vzduchu. Při tom dochází k uvolňování energie ve formě světla – úkaz, který vidíme na obloze. Nejčastější zbarvení je zelenožluté a červené, což způsobuje kyslík v atmosféře, dusík má zase na svědomí zbarvení modré a fialové. V našem běžném životě se s ním můžeme setkat ve výbojkách (zdroj světla jakou jsou zářivky, kompaktní zářivky, vysokotlaké výbojky s velkým světelným výkonem a výbojky na reklamní účely) [2] [3] [4].

Dohasínající plazma se začalo studovat už od 50. let 20. století. Největší pozornost je věnována dusíku, protože jeho molekula vytváří celou řadu metastabilních stavů, s velkou excitační energií. Neutrální dusík tvoří především dvouatomové molekuly N_2 , které se mohou vyskytovat ve 102 různých elektronových stavech, přičemž každý z nich má řadu stavů vibračních a k nim i příslušné stavy rotační. Díky tomu je molekulové spektrum dusíku řazeno mezi nejkomplikovanější [5].

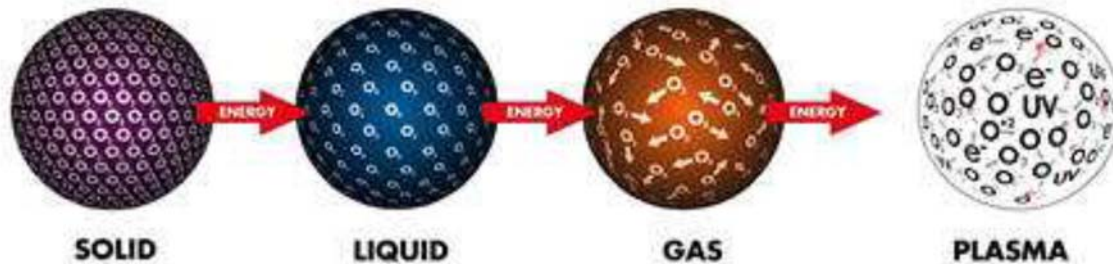
Jev, který lze v dohasínání pozorovat se nazývá pink afterglow. Může být pozorován pouze v čistém dusíku. Různé příměsi, zejména kyslík jej ovlivňují a jev už není tolik viditelný [6].

Tato práce je zaměřena na kinetiku dohasínajícího dusíkového plazmatu. Zabývá se reakcemi, kdy do dusíkového dohasínání byly přidávány páry rtuti, argon společně s vodní parou, se vzduchem nebo s kyslíkem. Byl zde prostudován vliv průtoku a rozdíl teplot při různých měřeních.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Plazma

Plazma je často označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Přírodním způsobem doplňuje řadu pevná látka – kapalina – plyn viz obrázek 1. Dodáme-li další tepelnou energii plynu, dojde k jeho částečné a později úplné ionizaci. Látka se stane plazmatem, jsou v ní volné nosiče náboje, čímž má toto skupenství zcela nové vlastnosti a jako jediné kolektivně reaguje na elektrická a magnetická pole a samo je vytváří. Vlastnosti plazmatu jsou velmi odlišné od vlastností plynů a kapalin [7].



Obrázek 1 Plazma jako čtvrté skupenství hmoty [8].

2.1.1 Definice

Definic, co je to plazma, je několik a pro nás je obtížné se rozhodnout která je ta optimální. Nejvhodnějším tvrzením je asi ta, která říká, že plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Je to tedy soubor částic, volných elektronů a iontů (kladné i záporné), přičemž v dostatečně velkém objemu definovaném pomocí tzv. Debyeho koule je počet kladných a záporných nábojů stejný. Plazma se nám navenek jeví jako neutrální. Za kolektivní chování se myslí vztah vůči vnějším elektromagnetickým polím. Záporné částice se pohybují jedním směrem, kladné opačným směrem [9].

Aby bylo možné plyn považovat za plazma, musí kromě podmínky kvazineutrarity platit, že lineární rozměr plazmatu L je větší než Debyeův poloměr h :

$$h \ll L \quad (1)$$

Další podmínka je, že elektronová frekvence musí být větší než srážková frekvence:

$$\omega^- \gg \nu \quad (2)$$

Za plazma se nepovažují svazky nabitých částic (porušení podmínky kvazineutrarity) a velmi slabě ionizované plyny – plamen svíčky (nesplňují kolektivní chování) [10].

2.1.2 Historie

Elektrický výboj v plynech studovali M. Faraday a W. Crookes v roce 1830 a v roce 1879 ho označili za čtvrtý stav hmoty. Jako první studoval bezelektrodové plazma Hittorf v roce 1884 a po objevení elektronu J. J. Thomsonem v roce 1897 popsal J. W. Strutt lord Rayleigh v roce 1906 tzv. kolektivní chování elektronů, které je základem definice plazmatu Tento termín pro označení čtvrtého stavu hmoty byl poprvé použit I. Langmuirem a Tonskem v roce 1928 na základě analogie mezi oscilacemi elektronového oblaku a želatinovou konzistencí krevní plazmy. G. I. Babat jako první získal umělý plazmový výboj za atmosférického tlaku v roce 1942. Zatímco M. Margoshes a B. F. Scribner a nezávisle na nich V. V. Koroljen a E. E.

Vajňstajn v roce 1959 jsou uváděni při prvních analytických aplikacích plazmových zdrojů [11].

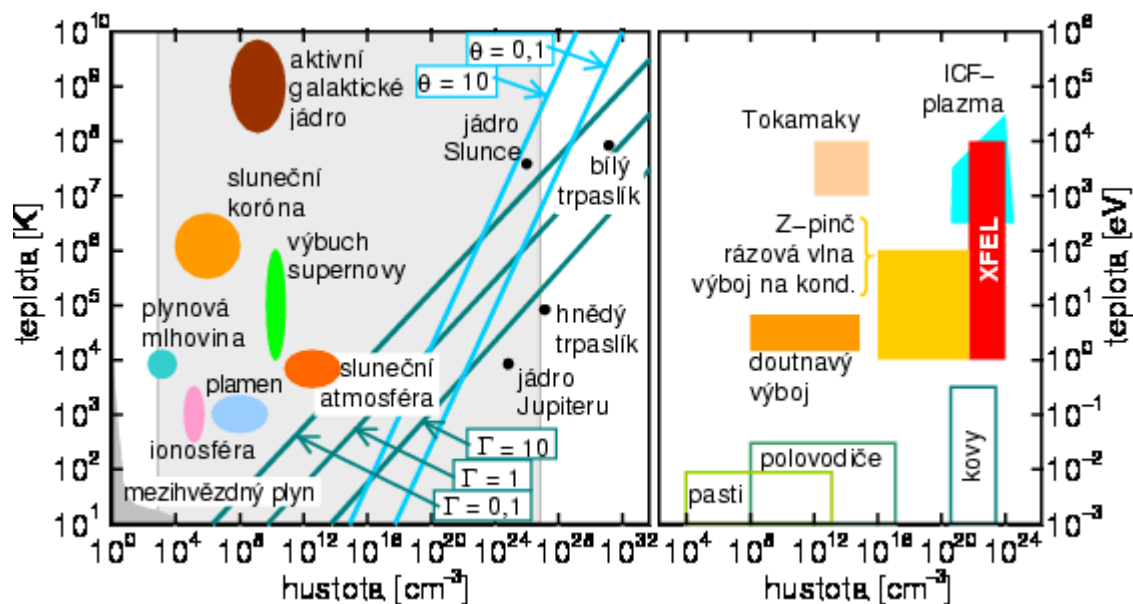
2.1.3 Výskyt

Ve sluneční soustavě se plazma nachází ve slunečním větru, v magnetosférách planet a komet. V okolí Jupitera a Saturnu dokonce plazma vytváří obří plazmové torusy. Hvězdy (včetně našeho Slunce) jsou samy o sobě velké plazmatické koule. K typickým projevům plazmatu dále patří například sluneční skvrny, protuberance nebo erupce v chromosféře. Nejen hvězdy, ale i převážná většina mlhovin v galaxiích je tvořena rozsáhlými oblaky plazmatu. V blízkosti centra naší Galaxie byla pozorována rozsáhlá plazmová vlákna s délkou kolem 250 světelných let kolmá na rovinu Galaxie, podobné útvary jsou sledovány v jádrech aktivních galaxií. Blízké galaxie jsou propojeny vodíkovými plazmovými mosty – příkladem je propojení naší Galaxie s Magellanovými mračky.

Neméně důležitým příkladem je prachové plasma, což je takové plazmatické prostředí, kde se kromě ionizovaného plynu vyskytují i prachová zrna (pevná tělesa s rozměry menšími než desetina milimetru a s hmotností nepřekračující několik mikrogramů). Složení prachu závisí na jeho původu, nejčastěji se vyskytuje olivín, pyroxen, hydratované silikáty, sulfidy a karbidy železa, sklo a amorfni uhlík. Plazma ve vesmíru je silně ionizovatelné. Na obrázku 2 můžeme vidět rozdělení plazmatu v astronomických objektech a v pozemské plazmě.

Na druhou stranu se plazma v přírodě vyskytuje pouze málo. Můžeme ji najít např. v blescích při bouřkách nebo v polární záři. V běžném životě můžeme nalézt slabě ionizované plazma. Vyskytuje se ve výbojkách, které jsou zdrojem světla (zářivky, vysokotlaké výbojky a výbojky na reklamní účely). Dále se používají jako plazmové displeje a obrazovky.

Silně ionizované plazma se v klasických pozemských podmínkách nevyskytuje, s výjimkou v laboratořích [2] [3].



Obrázek 2: Rozdělení plazmatu podle teploty a hustoty. Vlevo jsou astronomické objekty, vpravo pozemská plazma. Šedá plocha vlevo odpovídá pravému grafu [3].

2.1.4 Zdroje plazmatu

Zdroje plazmatu se navzájem liší. Jsou zdroje, které pracují při velmi nízkém tlaku plynu, jiné při atmosférickém nebo vyšším tlaku. Vznik plazmatu lze vybudit stejnosměrným nebo střídavým proudem, případně vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem. Plazmové zdroje mohou pracovat v kontinuálním nebo pulzním režimu. Pokud přiložíme napětí na dvě elektrody ve vyčerpáné skleněné trubici, potom dojde při vhodných podmínkách ke vzniku plazmatu – doutnavému výboji. K zapálení výboje dojde díky malému počtu nabitých částic, které jsou vždy v plynu přítomné.

Pokud se napětí na elektrodách bude stále zvyšovat, lavinová ionizace bude sílit a katoda se bude silně zahřívat. Elektrony v kovovém materiálu katody získají dostatečnou energii pro výstup do prostoru výboje – doutnavý výboj přechází v elektrický oblouk. Jsou zde větší proudy, katoda se zahřívá na několik tisíc stupňů a její materiál ovlivňuje i složení obloukového plazmatu.

Při atmosférickém tlaku se můžeme setkat s koronovým nebo bariérovým výbojem. V okolí hrotové elektrody v nehomogenním poli vzniká korona. Bariérový výboj vzniká při uspořádání, kdy je na jedné nebo obou plošných elektrodách nanesena izolační vrstva nebo je úzký prostor mezi elektrodami vyplněn plynem. Oba tyto typy jsou charakteristické velkou aktivní plochou plazmatu. Bariérový výboj je převážně homogenní, zatímco korona má členitou strukturu.

Dalším typem plazmatu je elektrický výboj ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli. V této konfiguraci rozlišujeme dva druhy plazmatu a to kapacitně vázané nebo induktivně vázané. Kapacitně vázané vzniká přiložením vysokofrekvenčního napětí na vodivé elektrody, které mohou být uvnitř nebo vně plazmatu oddělené dielektrickou vrstvou. Indukčně vázaný výboj se vytváří v elektromagnetickém poli vysokofrekvenční cívky.

V mikrovlnném plazmatu je energie stejně jako v mikrovlnných troubách přenášena elektromagnetickými oscilacemi s frekvencí mnohem vyšší než v předchozím případě, avšak nižší než je frekvence tepelného záření. Tento výboj umožňuje dosahovat vysoké hustoty plazmatu [12].

2.1.5 Druhy plazmatu

Podle teploty můžeme plazma rozdělit vysokoteplotní a nízkoteplotní. Pokud je energie částic větší než 100 eV ($1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K}$) lze plazma považovat za vysokoteplotní. Nízkoteplotní plazma se dělí na izotermické, kdy všechny částice mají stejnou teplotu a na neizotermické, kdy teplota elektronů je vyšší než teplota ostatních částic viz tabulka 1.

Plazma můžeme rozdělit podle stupně ionizace na slabě a silně ionizované. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic [8] [2].

Další dělení je plazma klasické a kvantové, plazma se zamrzlým magnetickým polem a s difundujícím polem, plazma rovnovážné a nerovnovážné, plazma bezsrážkové a srážkové, plazma ideální a neideální a posledním dělením plazma prachové a bez prachu [13].

Tabulka 1: Rozdělení plazmatu dle teploty [14].

| Vysokoteplotní plazma | Nízkoteplotní plazma | |
|---|--|--|
| | Izotermické | Neizotermické |
| $T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$ \uparrow stupeň ionizace (až 100 %) plazmové fúzní reakce | $T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ \downarrow stupeň ionizace 1–10 % např. obloukový plazmový výboj za atmosférického tlaku | $T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ \downarrow stupeň ionizace 1–10 % např. nízkotlaký doutnavý výboj |

2.1.6 Využití plazmatu

2.1.6.1. Plazmové opracování, depozice tenkých vrstev

Plazma se používá na depozici tenkých vrstev pro ochranu povrchů materiálu před vlivy prostředí nebo na úpravu povrchových vlastností, například nanesením odolnějšího materiálu ve formě tenké vrstvy na povrch upravovaného materiálu. V minulosti, ale ještě i dnes, se pro povrchovou úpravu často používaly galvanické metody. Alternativní metodou se ukázalo plazmové napařování, ať již pomocí magnetronu nebo plazmových trysek [3].

2.1.6.2. Zobrazovací systémy

Masové použití plazmatu v plochých zobrazovacích panelech se začalo realizovat před dvaceti lety, i když první plazmové zobrazovací zařízení bylo vynalezeno v roce 1964. Toto zařízení bylo pouze monochromatické a až v roce 1992 bylo vynalezeno plnobarevné. Principiálně se používá stejný systém jako v neonových výbojkách, ale s tím rozdílem, že se používají tři druhy fluorescenčního materiálu: červený, zelený a modrý. Obrazovku tak tvoří síť obrazových bodů, kde každý se skládá ze tří buněk s různými fluorescenčními materiály. Výhody jsou nesporné. Úplně plochá obrazovka, nezáleží na úhlu, pod kterým se díváme. Oproti běžným televizím mají plazmové TV výhodu v tom, že jsou nezávislé na vnějších zdrojích [3].

2.1.6.3. Aplikace pro lékařství a životní prostředí

Plazma se používá na zabíjení choroboplodných zárodků na lékařských nástrojích. Několik set stupňů horký, ionizovaný plyn působí zhoubně na všechny živé mikroorganismy. Další aplikace v medicíně je povrchová úprava nástrojů a nanášení speciálních tenkých vrstev na nástroje se specifickými, např. inhibičními vlastnostmi.

Použití plazmatu ke zpracování odpadu funguje na principu rozkladu škodlivých odpadových látek na jednotlivé atomy [3].

2.1.6.4. Lasery

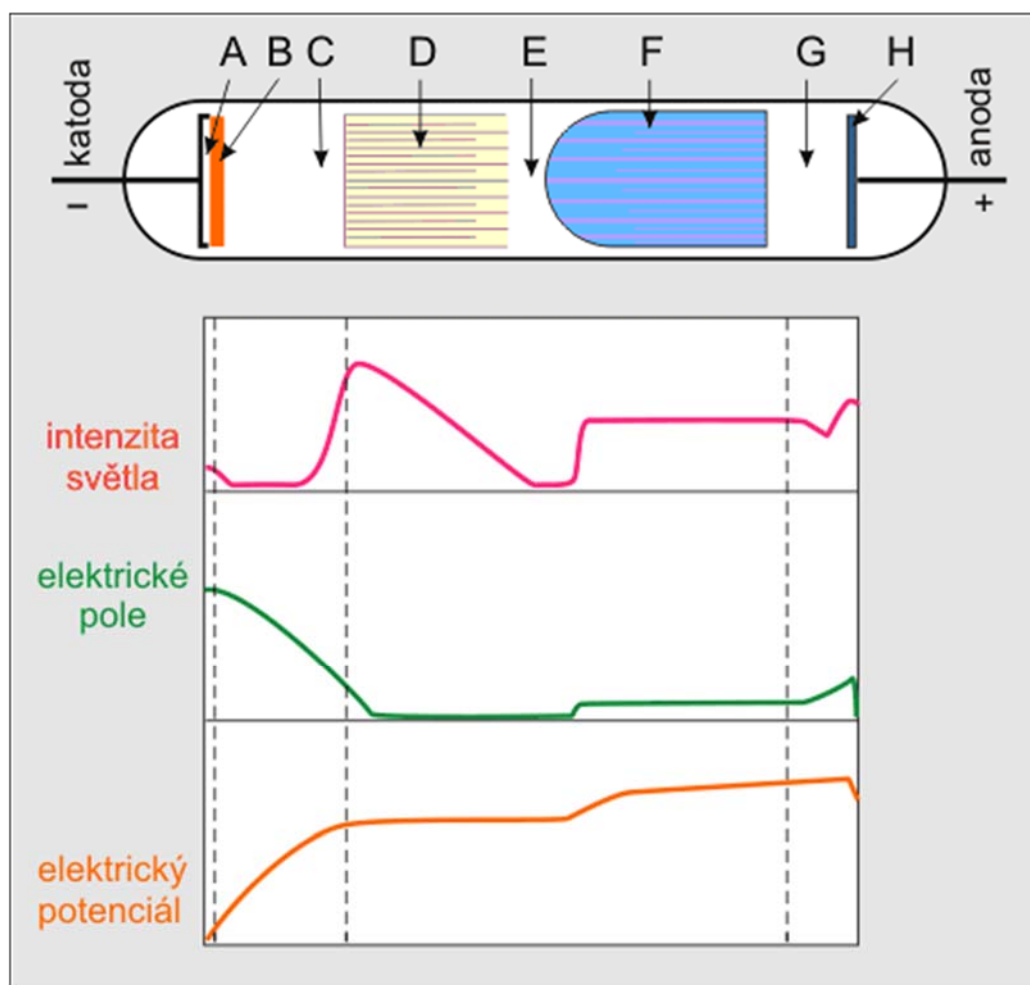
Plazma se využívá v laserech, kde různé směsi plynů slouží jako aktivní látka v rezonátoru laseru. Jako plazmový plyn může být používán jednoatomový argon nebo dvouatomové plyny vodíku, dusíku, kyslíku a vzduchu. Rekombinace atomů a molekul mimo plazmovou trysku systému plazma prudce uvolní přijatou energii a umocňuje tepelný účinek paprsku plazmatu na obráběný předmět. Pro generaci záření o různých vlnových délkách laseru se často hodí přechody mezi hladinami nějakého iontu [3] [15].

2.2. Doutnavý výboj

Doutnavý výboj je samostatný typ elektrického výboje vytvářející nízkoteplotní a nerovnovážné plazma. Je hodně používán například v osvětlovací technice, k analýze

materiálů, k povrchové úpravě materiálu, jako prostředek pro depozici tenkých vrstev, k úpravě znečištěných plynů atd. [16].

Dá se vytvořit například v prostoru výbojové trubice, vyplněné zředěným plynem (tlak typicky $p \sim 1-10^{-4}$ Pa), mezi dvěma rovinnými elektrodami (s napětím typicky 100–1 000 V). Klasická výbojová trubice má délku deset až několik desítek centimetrů a průměr v jednotkách centimetrů. Doutnavý výboj lze generovat také při vyšších tlacích i při tlaku atmosférickém. To však není běžné [16].



Obrázek 3: Charakteristické oblasti doutnavého výboje, rozložení intenzity světla, intenzity elektrického pole a potenciálu. Oblast A až E – katodová vrstva, oblast F – kladný sloupec, oblast G a H – anodová vrstva [16].

Na obrázku 3 lze vidět charakteristické oblasti doutnavého výboje. Katodová vrstva (oblast A až E), kladného sloupce (oblast F) a anodové vrstvy (oblast G a H). Jak katodová vrstva tak anodová jsou podél trubice rozděleny na posloupnost temných a zářících oblastí s různou intenzitou. Tyto oblasti jsou dobře rozlišitelné zejména za malých tlaků [16].

2.2.1 Základní vrstvy doutnavého výboje

Základní vrstvy doutnavého výboje jsou vyfotografovány na obrázku 4.

2.2.1.1. *Katodová vrstva*

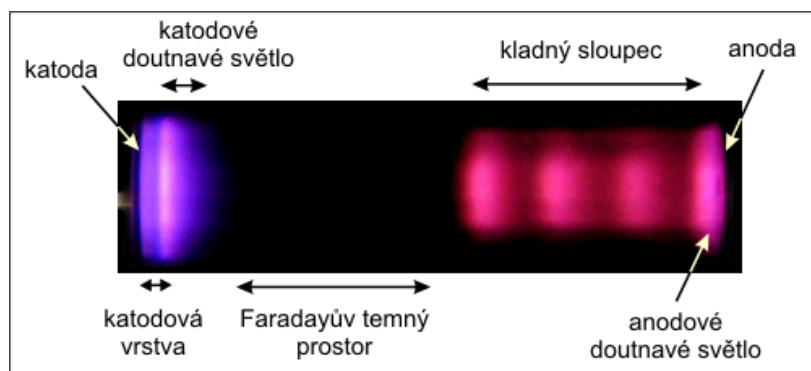
Pro udržení samostatného doutnavého výboje je důležitý dopad kladných iontů na katodu a tím způsobená emise volných elektronů. Blízko u katody mají tyto elektrony ještě nízkou kinetickou energii (cca 1 eV) pro excitování částic plynu. Tato vrstva je proto temná a je známá jako Astonův temný prostor (obrázek 3, oblast A). Poté následuje relativně tenká vrstva katodového doutnavého světla (obrázek 3, oblast B), která je způsobena excitací částic plynu elektrony, které po vyražení z katody a průchodu Astonovým temným prostorem již získaly v elektrickém poli dostatečnou kinetickou energii k excitaci neutrálních atomů a molekul. Dále následuje katodový temný prostor, tzv. Crookesův prostor (obrázek 3, oblast C). V tomto prostoru je nízká úroveň intenzity vyzařování, podstatné zvětšování počtu elektronů a pokles počtu kladných iontů podél této vrstvy směrem k anodě. Na konci katodového temného prostoru již vygenerované kladné ionty a záporné elektrony vytvoří lokální elektrické pole opačného směru, než je elektrické pole vnější. Následkem toho dochází k dalšímu poklesu velikosti výsledného elektrického pole. Volné elektrony již nemusí získat dostatečnou kinetickou energii k ionizaci, které tím pozvolna ubývá, opět začne přibývat pouze excitací a vytváří se vrstva záporného doutnavého světla (obrázek 3, oblast D) ostře ohraničeného od katodového temného prostoru. Kvůli excitacím a ionizacím se však snižuje ve směru k anodě kinetická energie elektronů, kterou již nízké elektrické pole nedokáže udržet. Intenzita záření této vrstvy klesá a prostor záporného doutnavého světla postupně, směrem k anodě, přechází do Faradayova temného prostoru (obrázek 3, oblast E) [16].

2.2.1.2. *Kladný sloupec*

Po úplném vymizení ionizací už není vnější elektrické pole stíněno elektrickým polem nově generovaných párů elektron – kladný iont a volné elektrony při svém pohybu k anodě opět získávají kinetickou energii, excitující okolní atomy a molekuly a vzniká nová vrstva, tzv. kladného sloupce (obrázek 3, oblast F), která pokračuje až k anodě [16].

2.2.1.3. *Anodová vrstva*

Někdy může mezi kladným sloupcem a anodou vznikat malá oblast anodové vrstvy. Úplná teorie plně popisující mechanismy kladného sloupce a anodové vrstvy zatím nebyla formulována [16].



Obrázek 4: Fotografie doutnavého výboje s viditelnými typickými vrstvami [16].

2.2.2 Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu

Jestliže odstraníme vnější zdroj energie, začíná plazma dohasínat. V tomto procesu se snaží částice s vysokou energií dostat do stavu o nižší energii (deexcitací a rekombinací), částice si při srážkách vyměňují energii. Zároveň část energie emituje pryč z plazmatu ve formě fotonů nebo při interakcích se stěnami plazmového reaktoru. Tento systém se snaží dostat do termodynamické rovnováhy s okolím, zpravidla při teplotě 300 K. Plazma v průběhu tohoto přechodu nazýváme dohasínající plazma (post-discharge, afterglow).

Během tohoto procesu zvyšuje dohasínající plazma energii okolí na úkor své vnitřní energie. Při dohasínání probíhají různé relaxační procesy. Na počátku dohasínání jsou nejvýznamnější rekombinace elektronů s ionty, které trvají cca první milisekundu od počátku dohasínání (doba trvání rekombinací je závislá na podmínkách plazmatu). Současně s elektron-iontovou rekombinací, ale i po jejím skončení probíhají reakce mezi těžkými částicemi. To je způsobené tím, že elektron-iontové reakce probíhají podstatně rychleji než reakce mezi těžkými částicemi [17] [5] [14].

2.3. Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES) je instrumentální metoda, při které se analytickou informací dekóduje signál – emisní čárové spektrum. Emisní čárové spektrum vzniká interakcí složek vzorku s tepelnou nebo elektrickou energií. Je založena na měření vlnové délky čárového spektra (kvalitativní analýza) a intenzity (kvantitativní analýza). Vyhodnocují se čáry s vlnovými délkami od 200 do 800 nm [18].

2.3.1 Optická emisní spektroskopie plazmatu

Optická spektroskopie plazmatu emisní je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu (jak nízkotlaké, tak i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma. To ale platí jen u emisní spektroskopie, u absorpční spektroskopie jistý, byť zcela zanedbatelný vliv existuje.

Spektroskopicky lze určit jednak částečně složení plazmatu, navíc lze získat i informaci o jeho teplotě a rozdělení energií.

Problém molekulární spektroskopie se v případě plazmatu zpravidla omezuje jen na dvouatomové molekuly, v jejichž elektronově-vibračně-rotačním spektru v UV-VIS oblasti lze pozorovat jemnou rotační strukturu. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně obtížné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém oboru vlnových délek, překrývají se jak vzájemně, tak i s atomárními spektry, navíc běžně lze v tabulkách emisních spekter nalézt pouze spektra dvouatomových molekul. Proto pro studium složení plazmatu je nutné využívat i dalších analytických metod jako hmotnostní spektroskopie a plynové chromatografie, případně i jiných metod. Z těchto důvodů slouží molekulární spektroskopie dvouatomových molekul v podstatě pouze k určení teploty a rozdělení energie v plazmatu [18].

Pomocí optické emisní spektroskopie lze stanovit rotační teplota, vibrační rozdělení a vibrační teplota. Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekul. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (pohybuje se

v řádu ps) rotační teplota často odpovídá teplotě neutrálního plynu. Vibrační teplota v neizotermickém plazmatu bývá zpravidla vyšší než teplota rotační a menší než teplota elektronová. V případě termodynamické rovnováhy však i vibrační teplota charakterizuje teplotu neutrálního plynu. Na hodnotu vibrační teploty má vliv stupeň ionizace plazmatu, teplota elektronů a teplota a tlak neutrálního plynu [19].

2.3.2 Optický spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky plazmatu se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopností, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm. V případně emisní spektroskopie, pak navíc odpadá nutnost zdroje spojitého záření uvnitř vlastního přístroje.

K rozkladu světla se dnes obvykle užívá optických mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm (pro přehledová spektra). Mřížky s hustotou do 1200 čar/mm jsou obvykle vyráběny klasicky (rytím), větší hustoty jsou dosahovány u holografických mřížek (běžně až 5400 čar/mm). Ve starších přístrojích se lze setkat i s různými optickými hranoly podle oblastí spektra. Zde ale není disperze lineární, což komplikuje vyhodnocování spekter. Všechny spektrometry jsou vybaveny vstupní štěrbinou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost přístroje, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do spektrometru. Jako detektor se pak používá buď fotonásobičů, nebo CCD prvků. V případě fotonásobičů je nutné ještě zařadit výstupní štěrbinu, které vybírá velmi úzký spektrální interval dopadající na vlastní detektor. Díky tomu je dosaženo většího rozlišení než u CCD detektorů, na druhé straně ale není možné naráz zaznamenat celý úsek spektra. V případě použití fotonásobiče je možné výsledné spektrum zaznamenávat buď pomocí zapisovače na papír, nebo u modernějších přístrojů do počítače. Spektrum pořízené CCD detektorem lze zaznamenávat pouze pomocí počítače [18] [19].

2.4. Argon

Argon je jednoatomový, bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, nereaktivní, úplně inertní. Argon je ve vodě rozpustnější než kyslík. O něco lépe se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech. Argon se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje a v ionizovaném stavu září. V roce 2 000 byla připravena první sloučenina argonu HArF. Syntéza byla provedena reakcí argonu s fluorovodíkem v matici z jodidu cesného při teplotě 8 K. Sloučenina je stabilní do teploty 40 K. V přírodě se vyskytuje jako součást vzduchu, argon je nejrozšířenější vzácný plyn [20] [21].

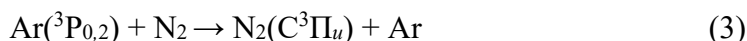
2.4.1 Využití argonu

Argon je využíván jako inertní plyn při svařování, jako balící plyn E 938 v potravinářství, při výrobě žárovek a při výrobě některých kovů. Další využití nalézá jako plazmový plyn při technologiích plazmového navařování a střikání, při výrobě polovodičů, jako izolační plyn v oknech, argonem se plní suché potápěčské obleky. Ve směsi s dusíkem a oxidem uhličitým se používá jako náplň hasicích přístrojů.

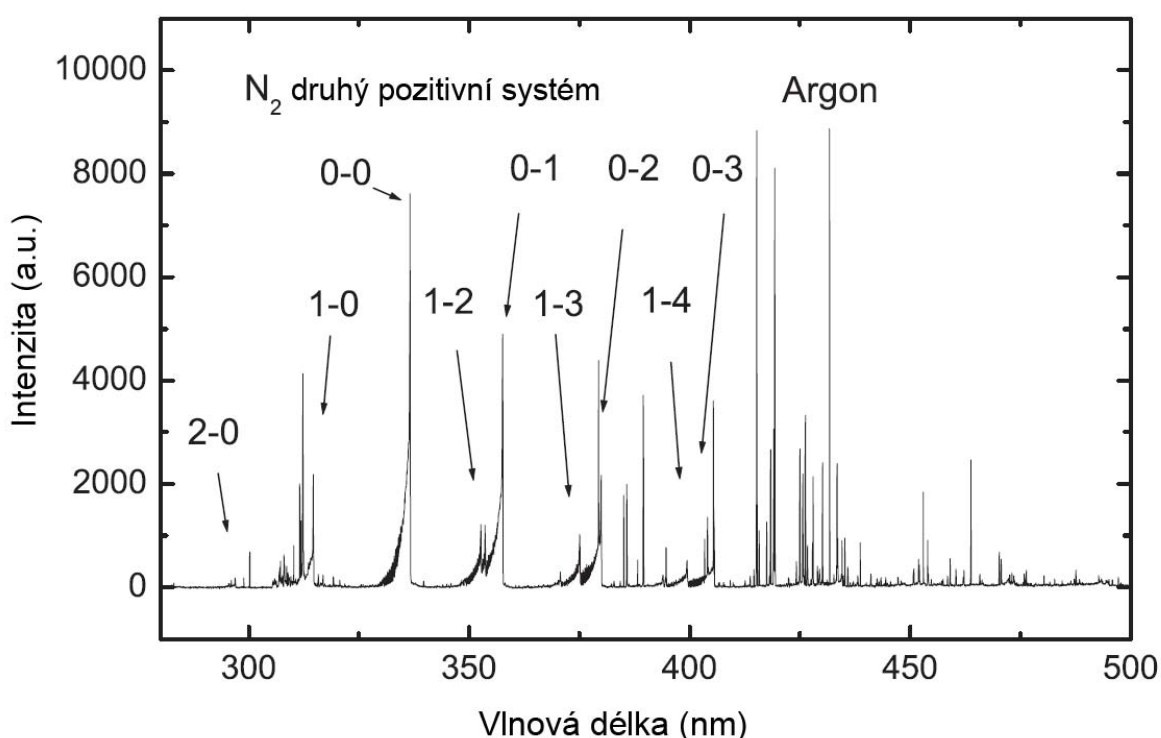
Kapalný argon se používá v kryomedicině (kryoablace nádorů), ve farmacii se argon používá k vytěsňování kyslíku z roztoků aplikovaných intravenózně [20].

2.4.2 Reakce argonu s dusíkem

Plazma generované ve směsi Ar-N₂ je zkoumáno za různých podmínek (teplota, tlak, koncentrace, výboj atd.) během posledních desetiletí s ohledem na široké aplikace. Použití plazmového výboje v aplikacích často vyžaduje pochopení kinetiky v tomto prostředí, kde existují různé druhy vzniku a zániku aktivních částic. Proces přenosu energie z argonového metastabilního stavu směrem k molekulárnímu dusíku je důležitý. Tento proces přenosu energie je popsán reakcí:



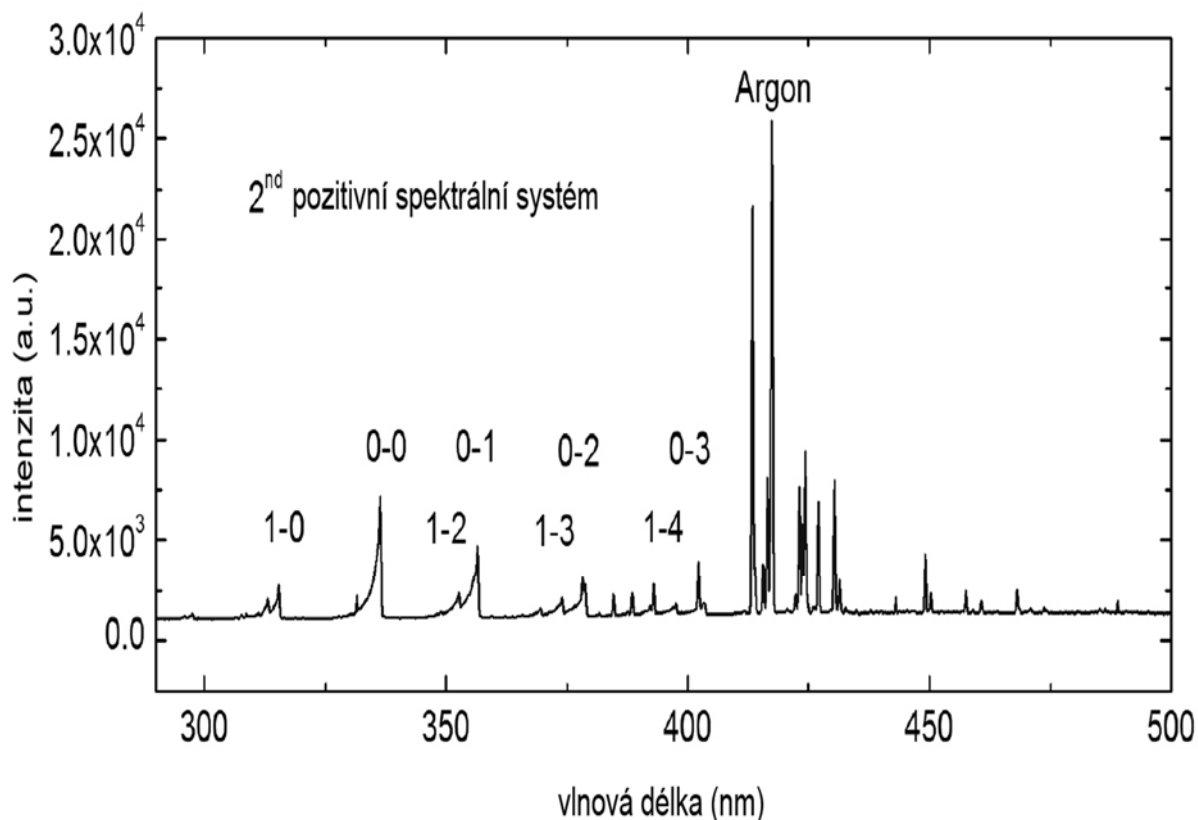
Na obrázku 5 vidíme přehled spektra argonového výboje s titrací dusíku. Jak lze vidět z obrázku, žádné přechody ze stavu vyššího než $v=2$ nebyly pozorovány, což je typické pro populaci N₂(C) stavu přenosem excitace z Ar(³P₂) stavu [22].



Obrázek 5: Spektrum argonového výboje s titrací dusíku [22].

2.4.3 Reakce argonu se vzduchem

Na obrázku 6 vidíme přehled spektra argonového výboje s titrací vzduchem. Jak lze vidět z obrázku, situace je analogická jako v předchozím případě.



Obrázek 6: Spektrum argonového výboje s přidavkem vzduchu [23].

2.5. Rtuť

Rtuť je stříbrobílý, velmi lesklý za normální teploty kapalný kov (teplota tání činí $-38,83^{\circ}\text{C}$), v tuhém stavu krystaluje v trigonální nebo hexagonální soustavě. Je poměrně špatným vodičem tepla, ale dobře vede elektrický proud. Na suchém vzduchu je rtuť stálá, vlivem vlhkosti se rychle oxiduje. Vypařuje se již za laboratorních podmínek a její páry jsou i v malých dávkách prudce jedovaté. Rtuť snadno tvoří slitiny (amalgámy) skoro se všemi běžnými kovy, včetně stříbra, hliníku a zlata [24] [25] [14].

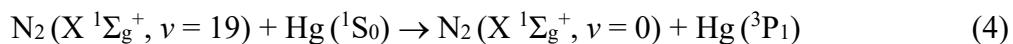
2.5.1 Využití

Rtuť se používá primárně na výrobu průmyslových chemikálií, v elektronice a v elektrotechnice. Malé elektrické články obsahující rtuť se často používají např. v naslouchacích přístrojích, kamerách, hračkách, malých přenosných radiopřijímačích, kalkulačkách a detektorech kouře. Svítidla s obsahem rtuti mají vyšší světelnou účinnost než klasické žárovky s wolframovým vláknem. Elementární rtuť se používá jako náplň teploměrů a tlakoměrů na měření atmosférického tlaku. Dobré elektrické vodivosti rtuti se občas využívá ke konstrukci sklopných spínačů elektrického proudu. Značné použití má rtuť také při výrobě amalgámů, např. zubařského amalgámu [25].

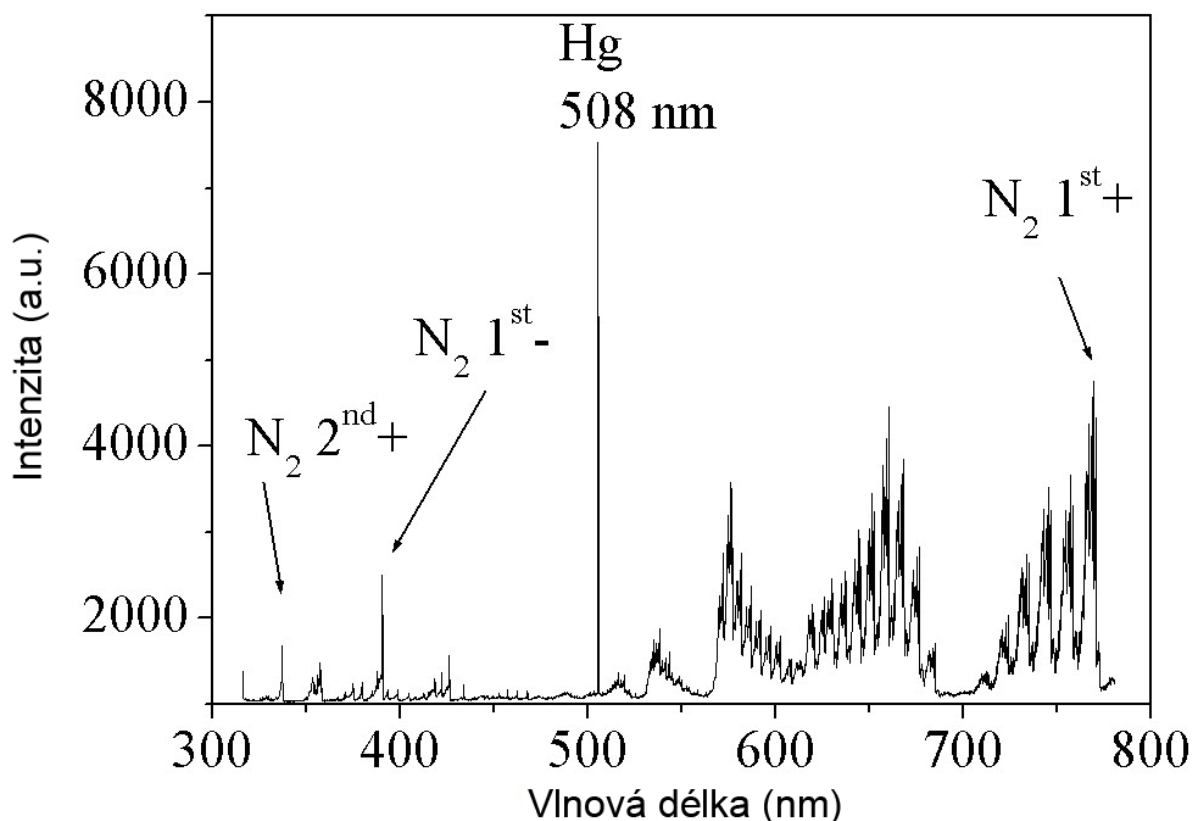
2.5.2 Titrace rtuťových par v dohasínajícím dusíkovém výboji

Relaxační procesy atomových a metastabilních molekulových stavů dusíku vytváří v průběhu aktivního výboje termodynamickou rovnováhu při určité teplotě. Kromě srážkových procesů, hraje významnou roli ve ztrátě energie také emise světla. Viditelné světlo je možné pozorovat

až po dobu jedné sekundy po vypnutí aktivního výboje v závislosti na podmínkách, zejména na tlaku. První perioda (cca do 3 ms) od dohasínajícího výboje v čistém dusíku je charakteristická velkým poklesem emisí světla. Jev, který je pozorován při čase dohasínání po 5–14 ms po skončení aktivního výboje, je známý pod názvem pink afterglow a může být pozorován pouze v čistém dusíku. Jednoduchý kinetický model, který vytváří rtuťovou čáru dohasínajícího dusíkového výboje je určen následující reakcí:



Rtuťová čára je identifikovatelná po několika ms po bodu titrace, kdy je dosaženo maximální hodnoty intenzity viz obrázek 7 [14] [26].

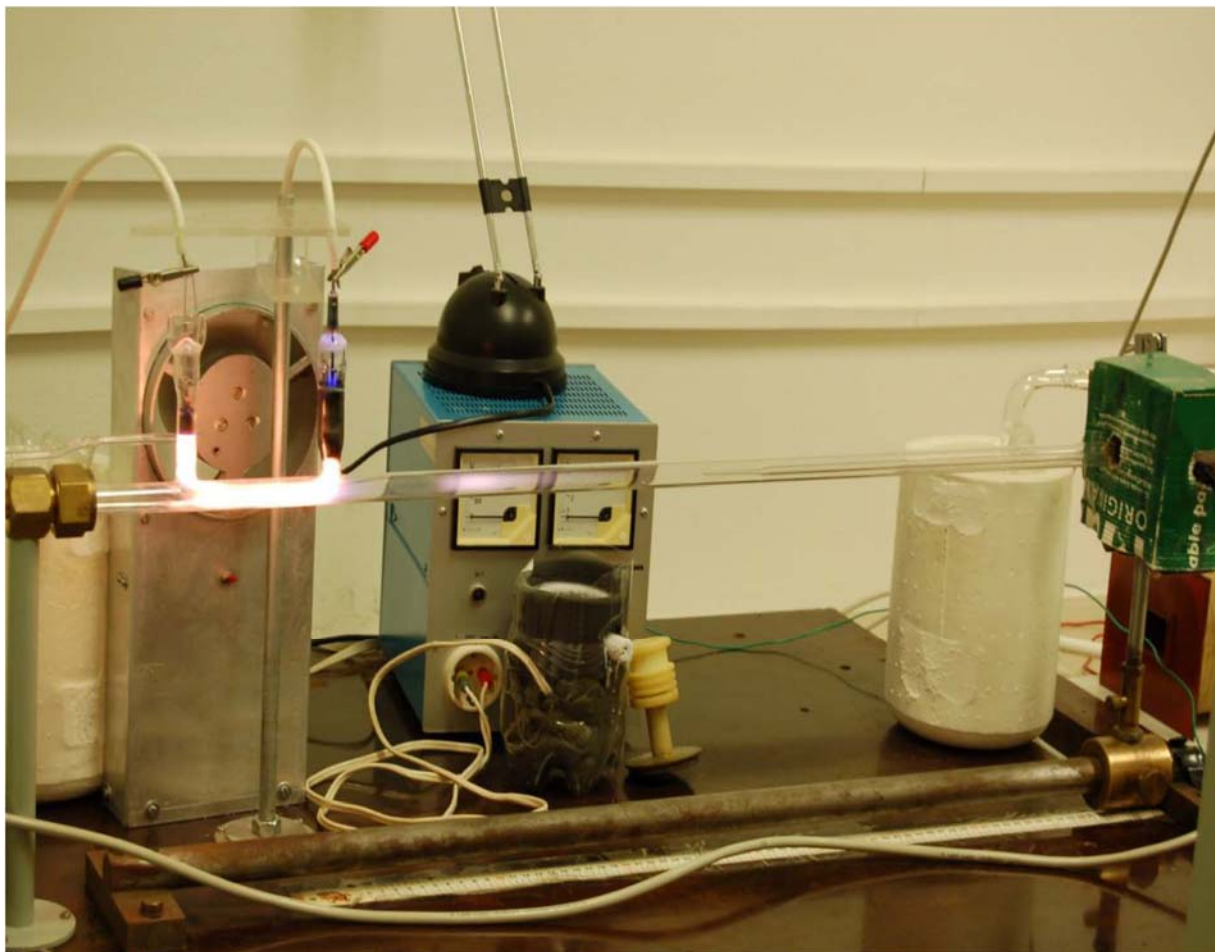


Obrázek 7: Spektrum dohasínajícího dusíkového výboje pomocí titrace rtuťových par se rtuťovou čarou 2. řádu [26].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Schéma aparatury

Při všech experimentech bylo použito zařízení, které využívalo stejnosměrný doutnavý výboj za sníženého tlaku. Veškeré výsledky byly získány spektroskopickými měřeními pomocí optické emisní spektroskopie v proudícím režimu. Výhodou použití proudícího režimu je ten, že jsme schopni jednodušeji pozorovat pomalejší procesy s časovým rozlišením v řádu milisekund. Na obrázku 8 a 9 lze vidět fotografie aparatury. V následujících podkapitolách jsou popsány schémata aparatury pro jednotlivé experimenty. Aparatury se od sebe lišily pouze nepatrně, například změnou plynu v aktivním výboji, nebo změnou přidávaného plynu.



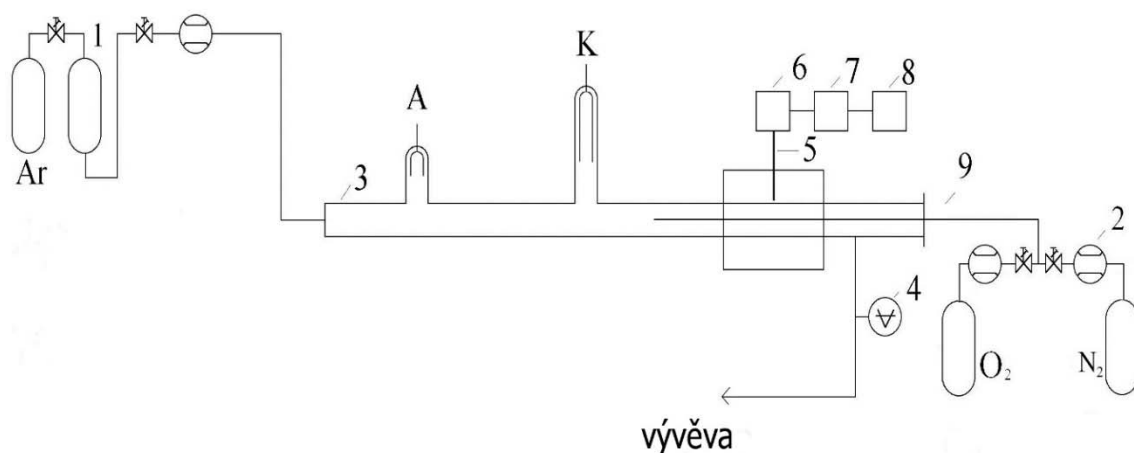
Obrázek 8: Fotografie aparatury [27].



Obrázek 9: Fotografie aparatury – laboratoř FCH VUT [17].

3.1.1 Argon se vzduchem

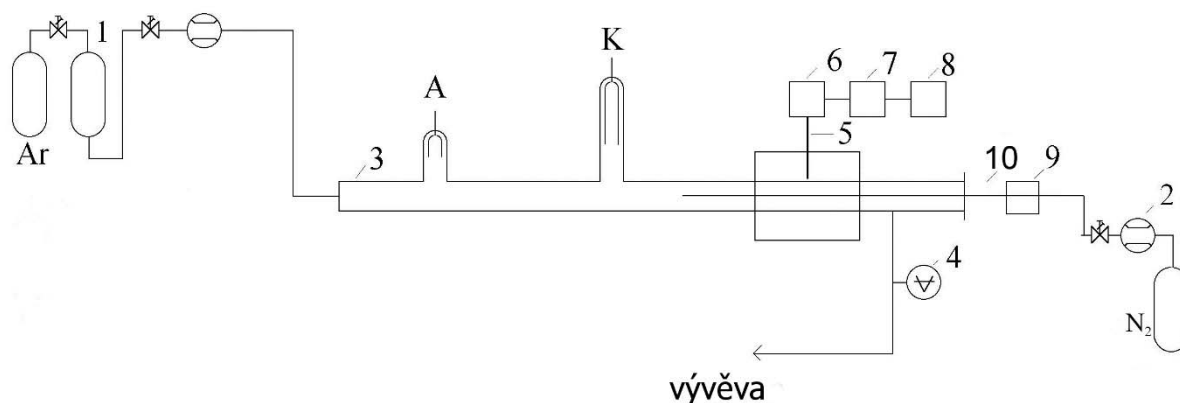
Schéma aparatury pro měření spekter argonového dohasínání s přidavkem vzduchu je na obrázku 10. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,0 V a tlaku 1 000 Pa. Spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 320–600 nm. Při této konfiguraci byla změřena i teplota stěny výbojové trubice.



Obrázek 10: Schéma aparatury: 1. katalyzátor Oxiclear, 2. regulátor hmotnostního průtoku, 3. výbojová trubice z křemenného skla, 4. kapacitní měřidlo tlaku, 5. optický kabel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. pohyblivá kapilární trubice z pyrexu.

3.1.2 Argon s vodní parou

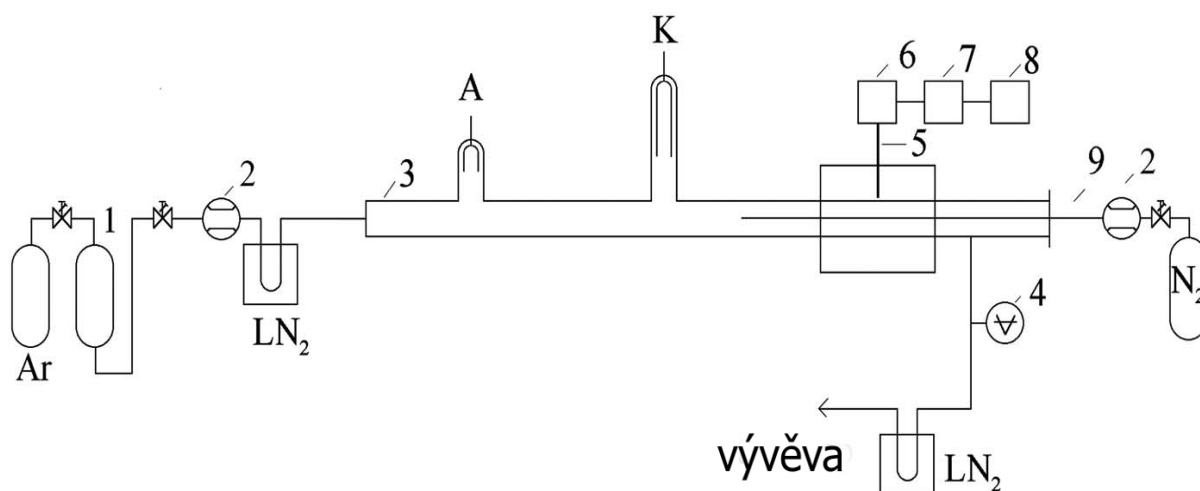
Schéma aparatury pro měření spekter argonového dohasínání s přidavkem vodní páry je na obrázku 11. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,5 V a tlaku 1 000 Pa. Spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 280–600 nm.



Obrázek 11: Schéma aparatury: 1. katalyzátor Oxiclear, 2. regulátor hmotnostního průtoku, 3. výbojová trubice z křemenného skla, 4. kapacitní měřidlo tlaku, 5. optický kabel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. baňka s vodou, 10. dávkovací titrační trubice.

3.1.3 Argon s dusíkem

Schéma aparatury pro měření spekter argonového dohasínání s přidavkem dusíku je na obrázku 12. Měření probíhalo při konstantním proudu 140 mA, napětí 1,5 V a tlaku 1 000 Pa. Měnil se zde průtok dusíku (0,2 sccm, 0,4 sccm a 0,8 sccm). Spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 320–500 nm.

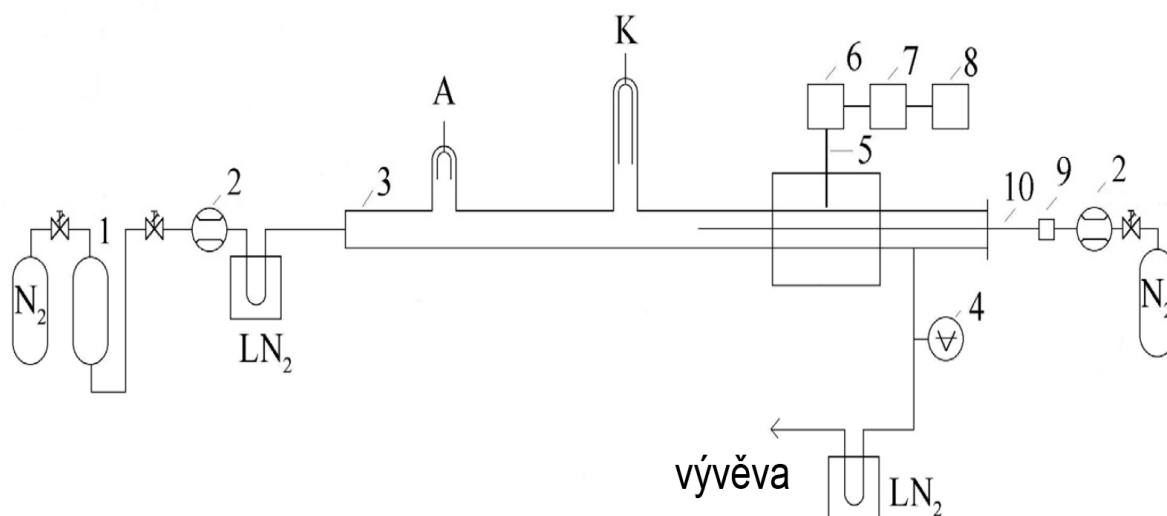


Obrázek 12: Schéma aparatury: 1. katalyzátor Oxiclear, 2. regulátor hmotnostního průtoku, 3. výbojová trubice z křemenného skla, 4. kapacitní měřidlo tlaku, 5. optický kabel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. pohyblivá kapilární trubice z pyrexu.

3.1.4 Dusík se rtuť

Schéma aparatury pro měření spekter dusíkového dohasínání s přidavkem rtuťových par je na obrázku 13. Měření probíhalo při konstantním proudu 120 mA, napětí 3,5 V a tlaku 1 000 Pa.

Spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 320–600 nm. Při této konfiguraci byla změřena i teplota stěny výbojové trubice.



Obrázek 13: Schéma aparatury: 1. katalyzátor Oxiclear, 2. regulátor hmotnostního průtoku, 3. výbojová trubice z křemenného skla, 4. kapacitní měřidlo tlaku, 5. optický kabel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. baňka se rtuť, 10. dávkovací titrační trubice.

3.2. Specifikace použitých přístrojů a plynů

V tabulce 2 a 3 jsou uvedené přístroje a plyny, které byly použity.

Tabulka 2: Použité experimentální zařízení.

| Druh zařízení | Výrobce | Typ |
|--------------------------------|---|--|
| zdroj napětí | vyrobena v laboratoři FCH VUT ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha | |
| regulátor hmotnostního průtoku | Bronkhorst | HI-TEC 200C-FAC-22-V, rozsah 7,5 ml/min. |
| regulátor hmotnostního průtoku | Bronkhorst | 200C-FAC-22-V, rozsah 2000 ml/min. |
| spektrometr | Jobin Yvon | TRIAX 550 |
| detektor | Hamamatsu | CCD detektor chlazený LN ₂ 1024×256 pixel |
| tlakoměr | Leybold | CRT 90 |
| vývěva | Lavat | rotační olejová vývěva RV05 |
| katalyzátor | Labelear | Oxiclear |

Tabulka 3: Použité plyny a jejich čistota.

| Plyn | Čistota |
|------------|--------------------------------------|
| Dusík 4.0 | obsah N ₂ min. 99,99 % |
| Dusík 6.0 | obsah N ₂ min. 99,999 9 % |
| Argon 4.6 | obsah Ar min 99,996 % |
| Kyslík 2.5 | obsah O ₂ min 99,5 % |

3.3. Výbojová trubice

Výbojová trubice o délce 970 mm a vnitřním průměru 13 mm byla vyrobena z křemenného skla. Aby bylo omezeno odprašování materiálu elektrody do výboje, byly v bočních ramenech výbojové trubice umístěny ve vzdálenosti 140 mm od sebe dvě duté molybdenové elektrody. Uvnitř výbojové trubice byla umístěna tenká titrační kapilára z pyrexového skla (obrázek 14). Přes trubičku byla dávkována rtuť do prostoru dohasínání. Všechna měření byla prováděna při pokojové teplotě 300 K. Záření bylo přiváděno do spektrometru pomocí optického kabelu zhotoveného z křemenného skla. Vlákno bylo umístěno v jezdcí, který se pohyboval po celé délce výbojové trubice.

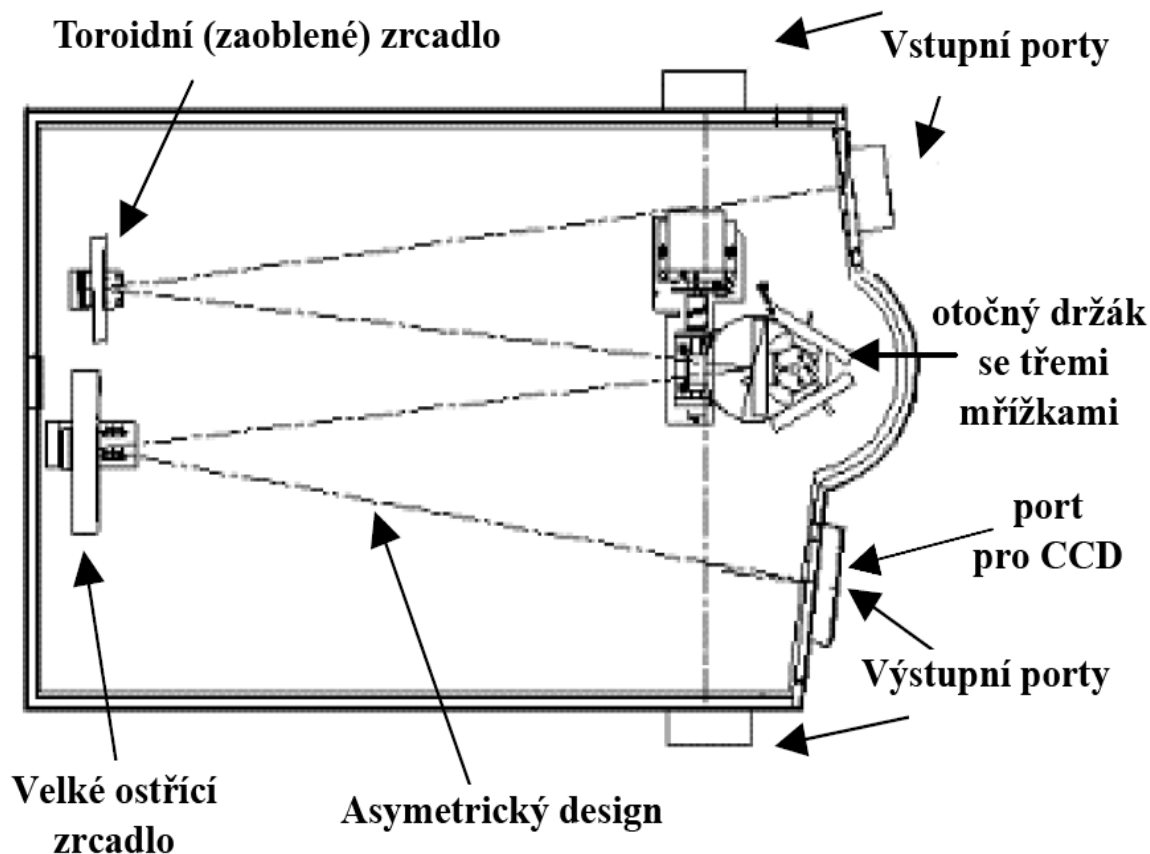


Obrázek 14: Fotografie detailu titrační dávkovací trubice v laboratoři FCH VUT

3.4. Optický spektrometr TRIAX 550

Protože čáry spekter jsou od sebe nepatrně vzdáleny, potřebujeme spektrometry, které mají rozlišovací schopnost řádově setin nm. V našem případě byl používán spektrometr Jobin Yvon Triax 550. Schéma je možné vidět na obrázku 15.

Světlo je pomocí optického kabelu vedeno do spektrometru Jobin Yvon Triax 550. Světlo procházelo vstupní štěrbinou, která určovala intenzitu světelného toku. Pro měření byly zvoleny mřížky s hustotou 300 vrypů/mm a 1200 vrypů/mm. Rozložené světlo bylo snímáno pomocí CCD detektoru s rozlišením 1024×256 pixelů. Detektor byl chlazen kapalným dusíkem kvůli potlačení šumu. Byly použity různé integrační doby. Základní charakteristiky spektrometru jsou v tabulce 4.



Obrázek 15: Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 [28]

Tabulka 4: Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550 [29]

| | |
|----------------------|--|
| ohnisková vzdálenost | 0,55 mm |
| světelnost | f/6,4 |
| vstupní štěrba | 0 až 2 mm |
| velikost mřížky | 76×76 mm |
| hustota čar mřížky | 300 vrypů/mm, 1200 vrypů/mm, 3600 vrypů/mm |
| rovina snímku | 30×12 mm (šířka×výška) |

3.5. Čerpací systém

Výbojová trubice byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Aby se minimalizoval zpětný proud olejových par, byla mezi výbojovou trubicí a vývěvou umístěna vymrazovací nádoba s kapalným dusíkem. To nám zaručovalo dostatečnou čistotu plynu během experimentu. Tlak v aparatuře bylo možné regulovat pomocí kulového ventilu.

3.6. Chyba měření

Stanovení nejistoty měření lze reálně jen stěží odhadnout, protože jsou do ní zahrnuty vlivy související se stabilitou vlastního výboje, průtoku plynů, nastavení výbojového proudu nebo přítomnost šumu ve spektru. Celková nejistota měření byla tedy odhadnuta v rozmezích 10–15 %.

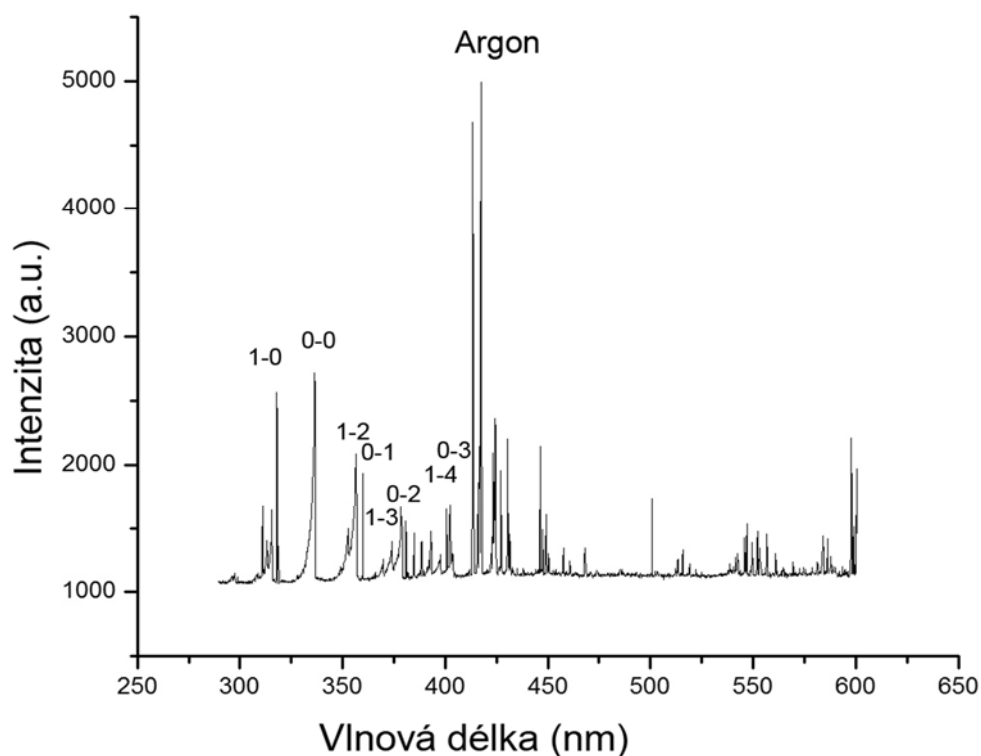
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola je rozdělena do několika podkapitol. Ty jsou rozděleny podle experimentů, které byly provedeny. Jsou to reakce argonu se vzduchem, vodní parou a dusíkem a reakce dusíku s přídavkem rtuti. Pozornost je věnována změně naměřené relativní intenzity na vzdálenosti při jednotlivých měřeních. Relativní intenzita byla integrací přepočtena na intenzitu v jednotkách a.u.

Množství naměřených experimentálních dat bylo velké, proto jsou v práci uvedeny typické výsledky, které jsou poté shrnuty do prezentovaných grafů.

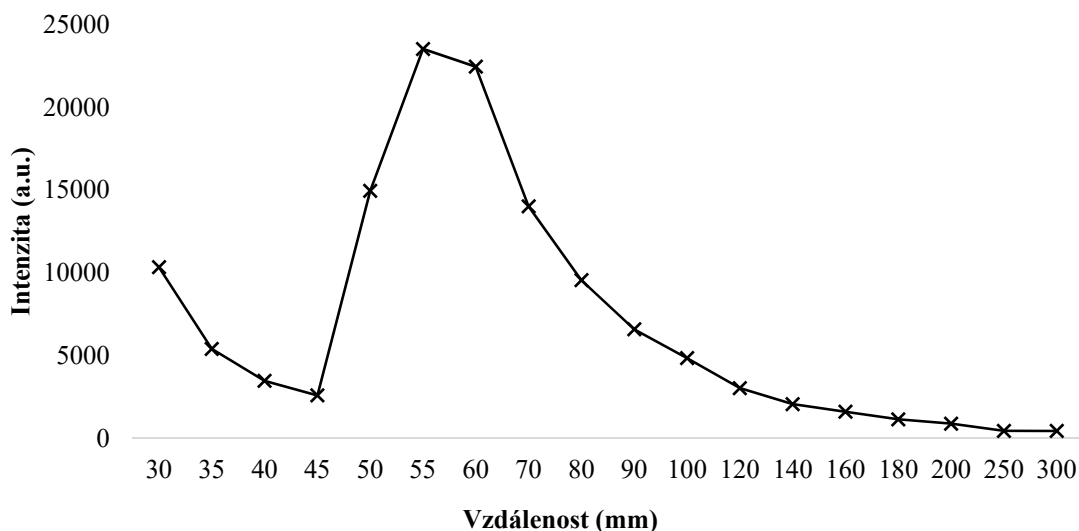
4.1. Argon se vzduchem

Měření spekter argonu s přídavkem vzduchu bylo provedeno při různých vzdálenostech od aktivního výboje. Z naměřených intenzit sestrojeny grafy závislosti intenzity na vlnové délce. Typické spektrum můžeme vidět na obrázku 16, kdy vzdálenost od aktivního výboje byla 200 mm. Ve spektru jsou viditelné argonové čáry a dusíkové spektrální pásy.



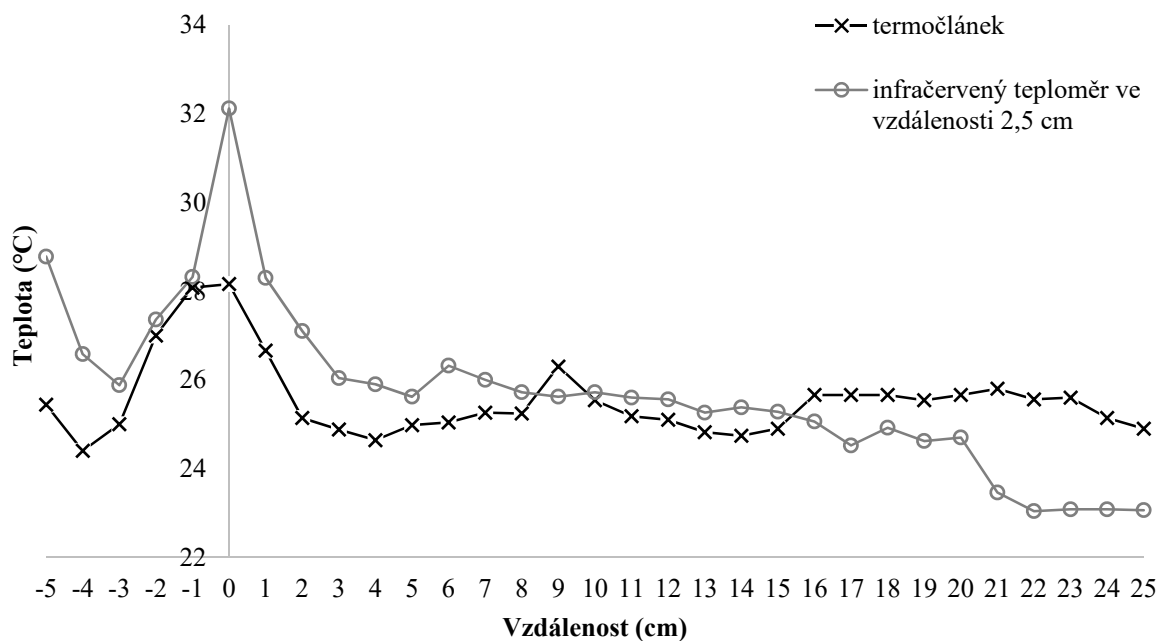
Obrázek 16: Spektrum argonového výboje s přídavkem vzduchu

Závislost intenzity na vzdálenosti od aktivního výboje lze vidět na obrázku 17. Nejdříve vidíme pokles intenzity, který je nepatrný. Dále následuje rychlý nárůst intenzity na maximální hodnotu, což je způsobeno smícháním vzduchu s proudícím argonem. Ve druhé části intenzita klesá z důvodu klesající argonové koncentrace, což je způsobeno snížením přenosové rychlosti excitace.



Obrázek 17: Závislost intenzity přechodu 0-1 na vzdálenosti.

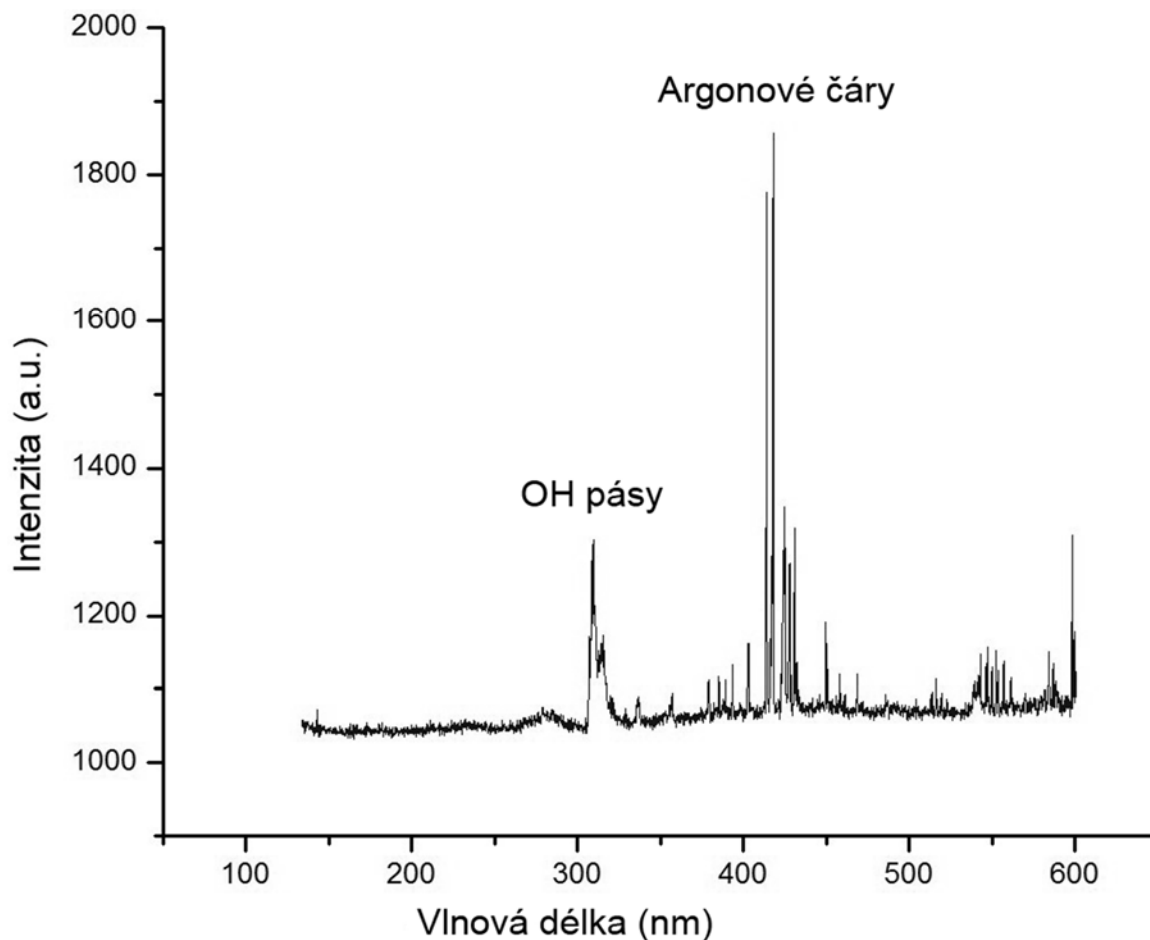
Na obrázku 18 vidíme změřené teploty pro konfiguraci argon se vzduchem. Teplota byla pro porovnání měřena dvěma různými teploměry - termočlánkem a infračerveným teploměrem. Infračervený teploměr byl ve vzdálenosti 2,5 cm od vnější stěny výbojové trubice, termočlánek byl přiložen přímo na výbojovou trubici a uchycen plastickou hmotou. Teplota byla změřena i v aktivním výboji (v grafu je to vyznačeno zápornými hodnotami na ose x). Vidíme, že jak termočlánek, tak i infračervený teploměr mají v aktivním výboji nejdříve pokles teplot a poté velký nárůst. Se vzdáleností u obou teploměrů teplota klesá. U infračerveného teploměru je klesání strmější než u termočláneku. Poté se dostanou do hodnoty, kdy je teplota už skoro konstantní. Vidíme tedy, že teplota vnější stěny výbojové trubice je největší na konci aktivního výboje a na začátku v samotném dohasínání, což se dá očekávat.



Obrázek 18: Měření teplot ve výboji argon a vzduch.

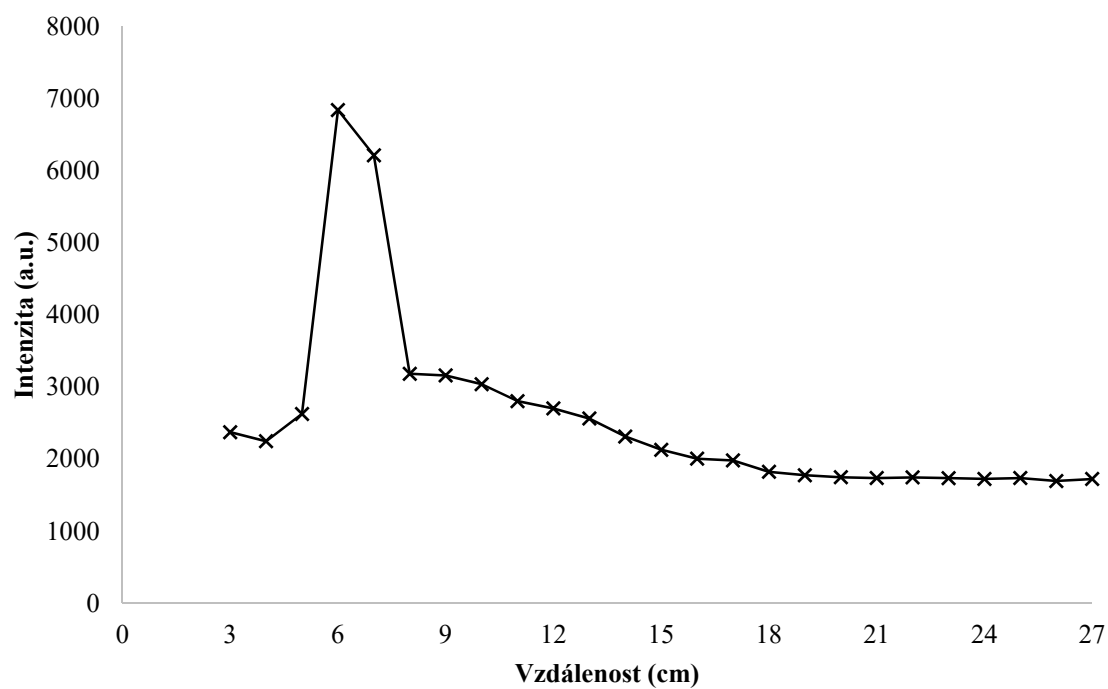
4.2. Argon s vodní parou

Měření spekter argonu s přídavkem vodní páry bylo provedeno pro různé průtoky argonu (0–100 sccm) v aktivním výboji, vodní pára byla do dohasínání přidávána profukováním baňky s destilovanou vodou dusíkem. Pro každý průtok byla provedena řada měření pro vzdálenosti 3–27 cm od aktivního výboje. Na obrázku 19 můžeme vidět spektrum argonu s přídavkem vodní páry. Průtok argonu byl 50 sccm a vzdálenost od aktivního výboje byla 10 cm. Ve spektru lze rozlišit OH pás na 309 nm a argonové čáry. Intenzita OH byla vyhodnocena a její závislosti na čase dohasínání vyneseny do grafů.

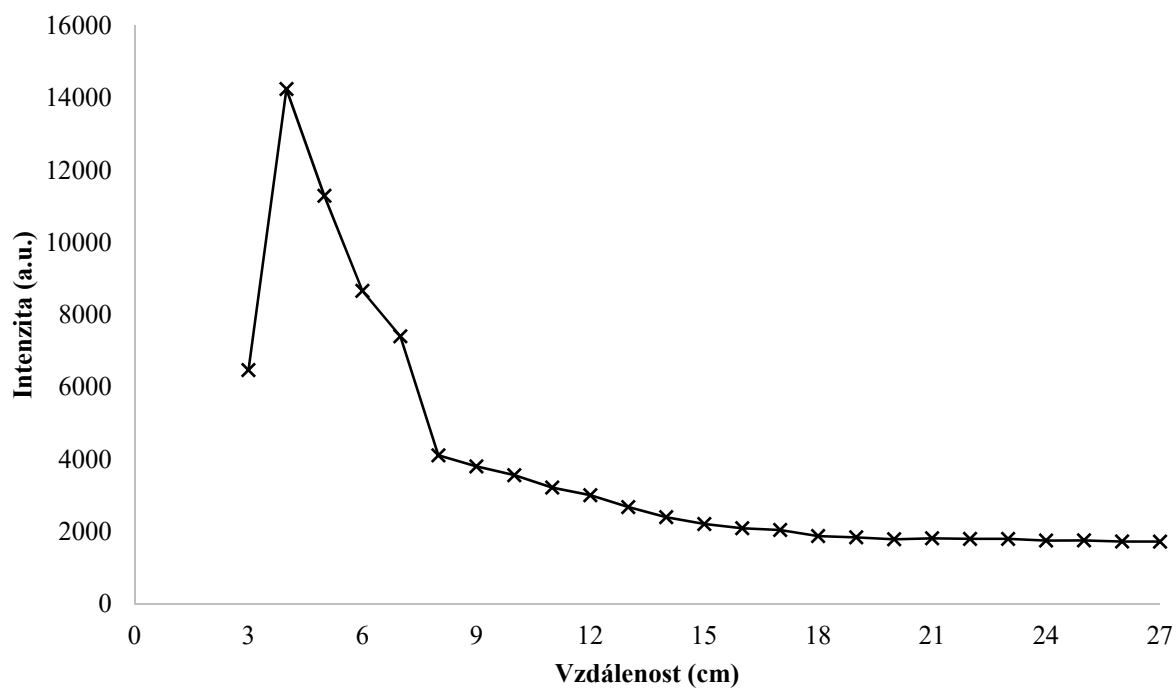


Obrázek 19: Spektrum argonového výboje s přídavkem vodní páry.

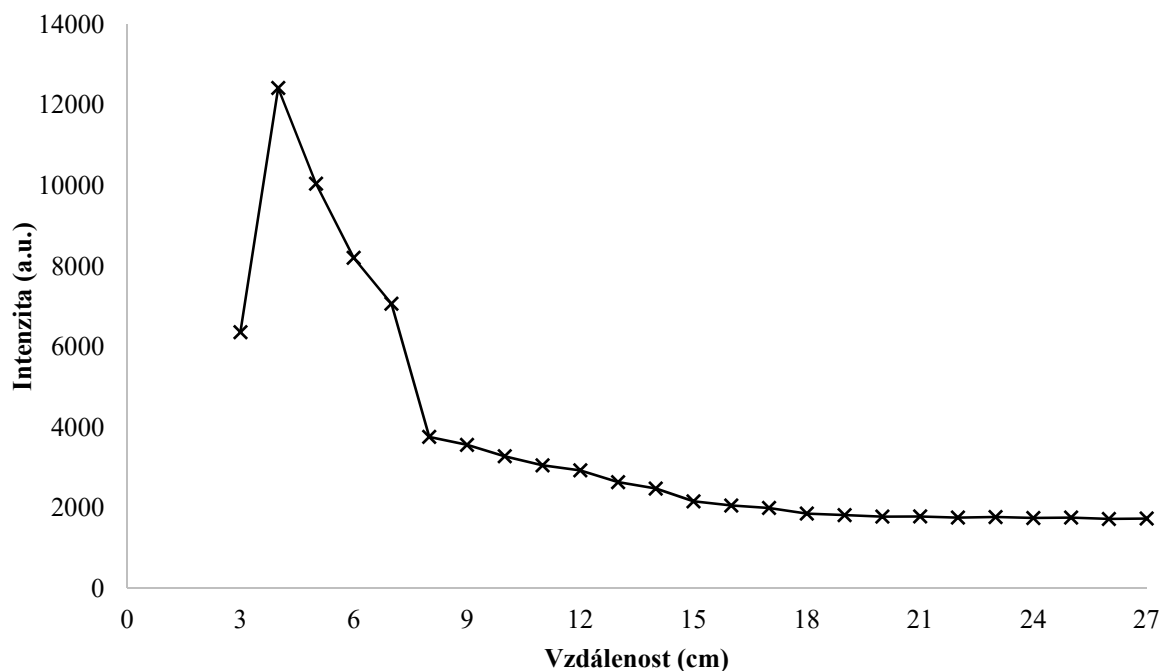
Na obrázcích 20, 21, 22 a 23 vidíme grafy závislosti těchto intenzity na vzdálenosti pro průtoky 20–100 sccm. Můžeme vidět strmý nárůst intenzity, který je ve vzdálenosti 6 cm od aktivního výboje, potom prudký pokles do vzdálenosti 9 cm od aktivního výboje. Od vzdálenosti 10 cm až do vzdálenosti 27 cm je pokles mírný, skoro konstantní.



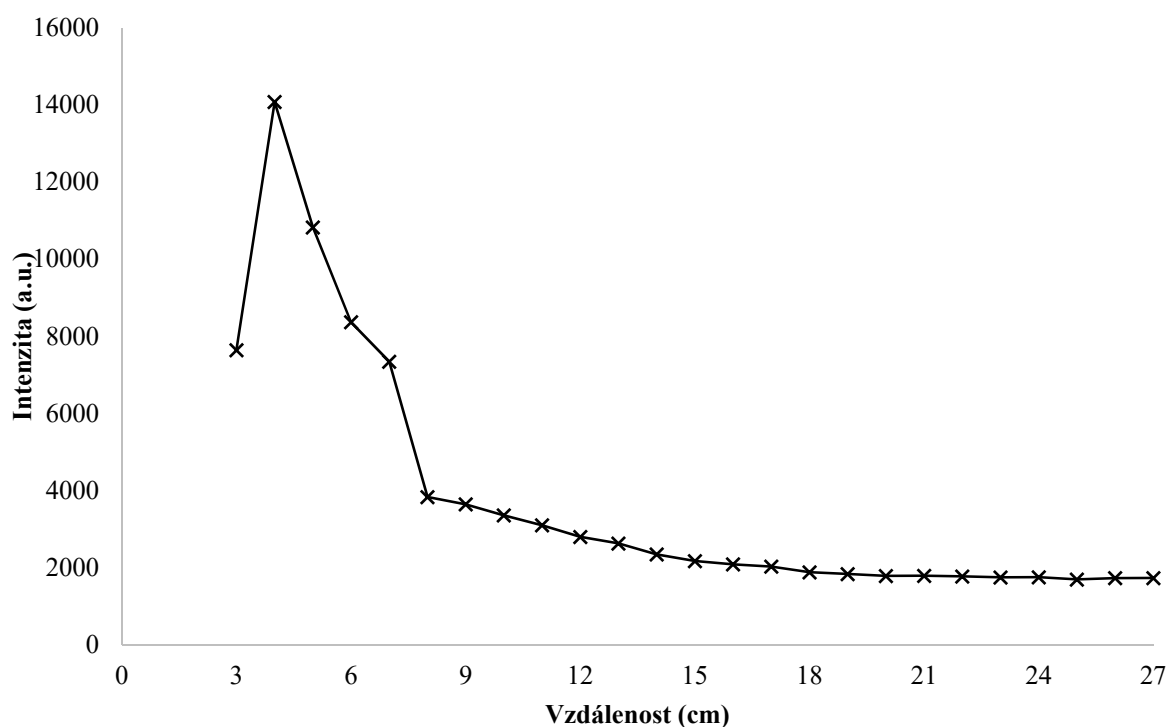
Obrázek 20: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtok 20 sccm.



Obrázek 21: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtok 50 sccm.

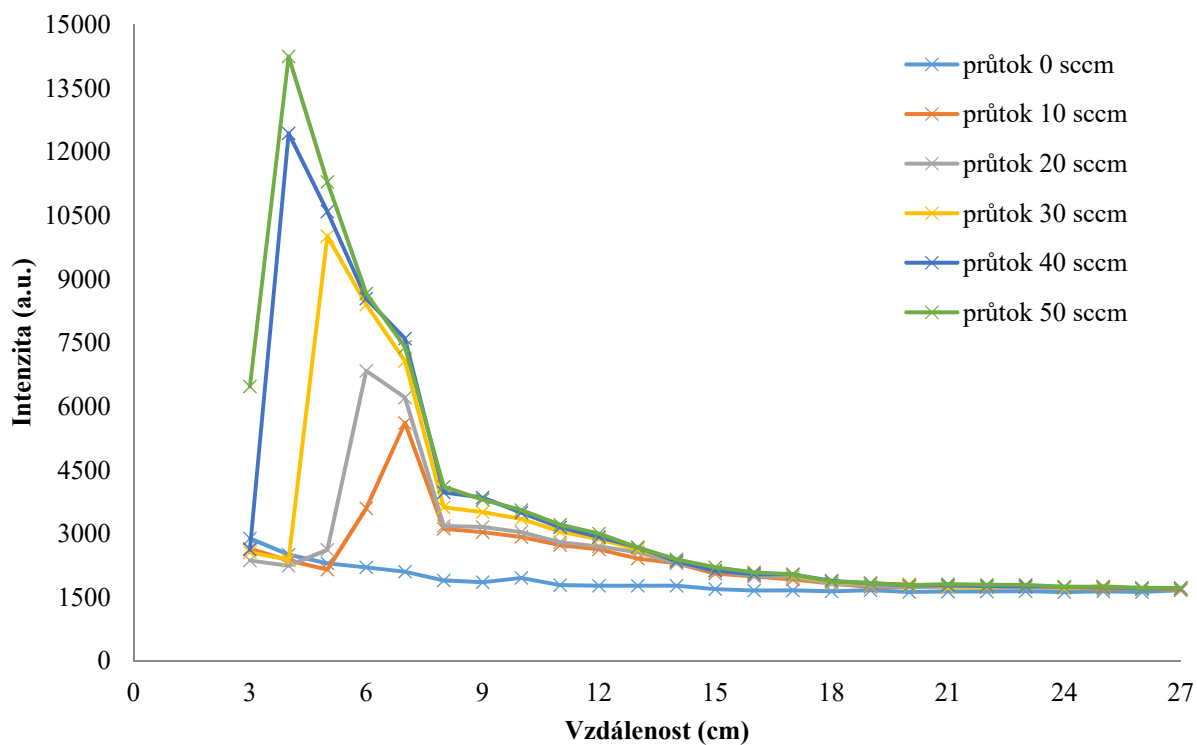


Obrázek 22: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtok 70 sccm.

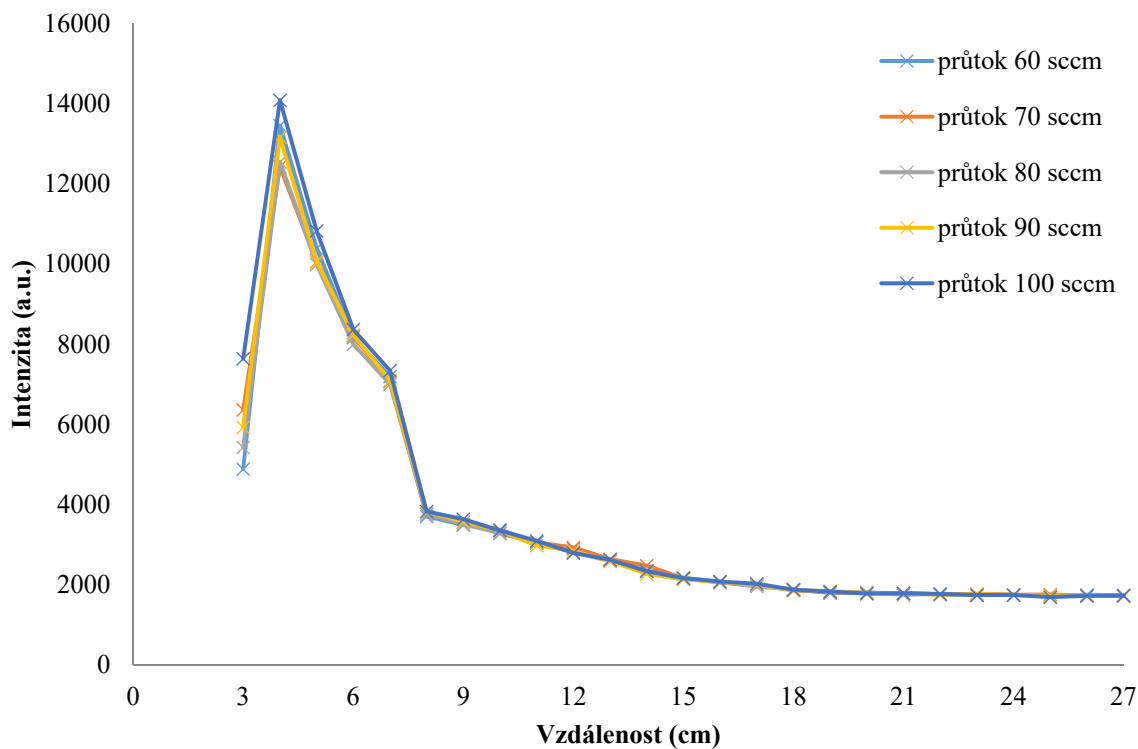


Obrázek 23: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtok 100 sccm.

Na obrázku 25 vidíme, že při vyšších průtocích 60–100 sccm se nám výsledná závislost nemění a výsledky jsou stejné. Zde tedy nemá změna průtoku vliv na výslednou závislost. U nižších průtoků, které jsou na obrázku 24 je vidět, že změna průtoku argonu v aktivním výboji má vliv i na výslednou závislost. Maximum intenzity se s rostoucím průtokem posouvá do nižších časů dohasínání.



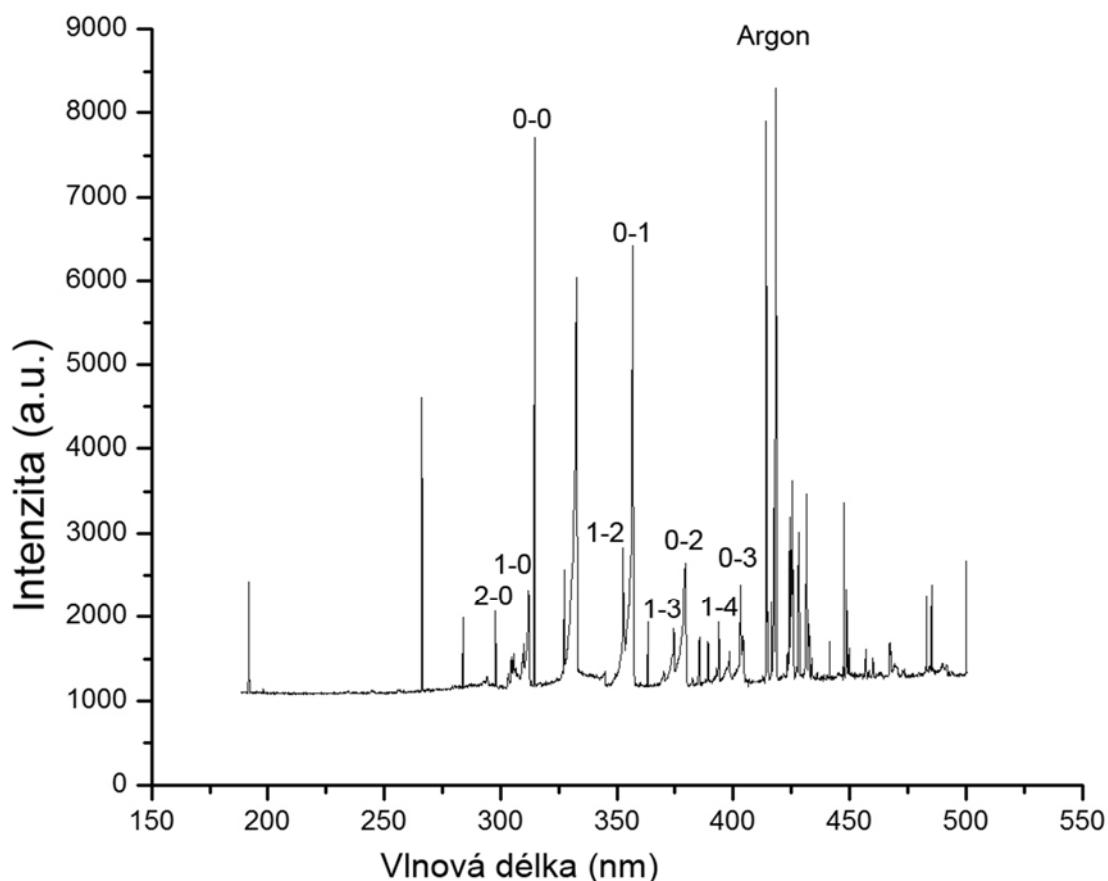
Obrázek 24: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtoky 0–50 sccm.



Obrázek 25: Závislost intenzity na vzdálenosti výboji argonu s vodní parou. Průtoky 60–100 sccm.

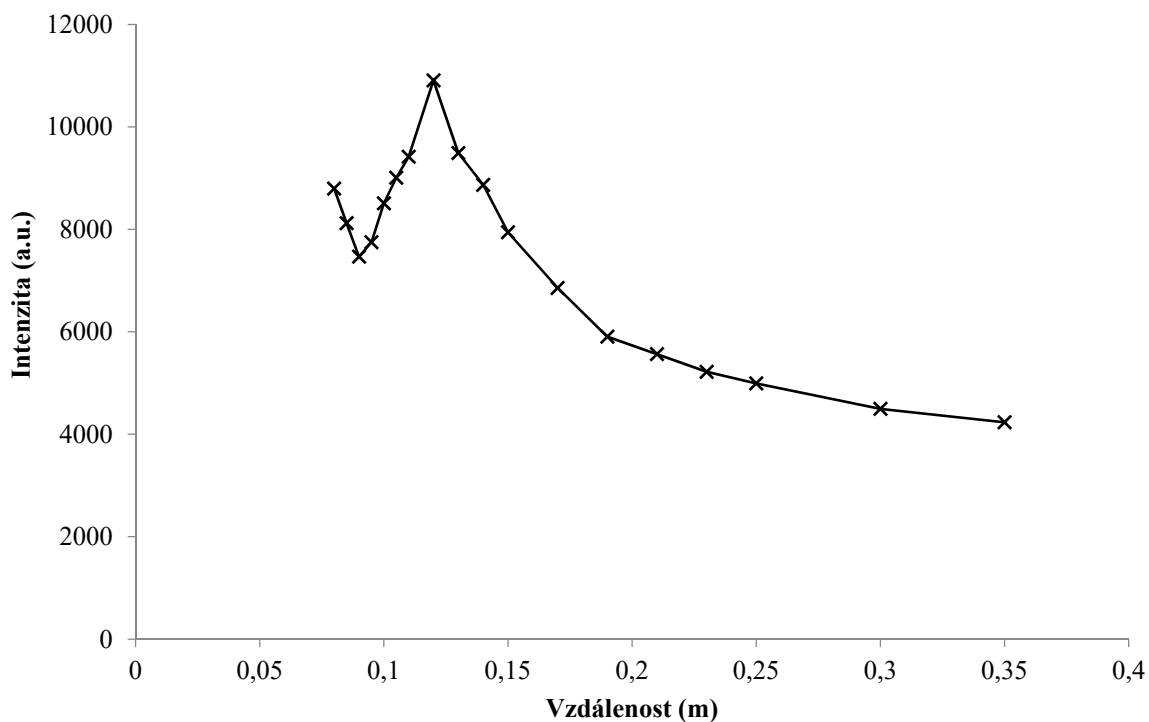
4.3. Argon s dusíkem

Měření spekter argonu s přídavkem dusíku bylo provedeno pro různé průtoky dusíku (0,2 sccm, 0,4 sccm a 8 sccm), který byl přidáván titrační kapilárou. Pro každý průtok byla provedena řada měření pro vzdálenosti 8–35 cm od aktivního výboje. Na obrázku 26 můžeme vidět spektrum argonu s přídavkem dusíku. Průtok dusíku byl 0,4 sccm a vzdálenost od aktivního výboje byla 10 cm.

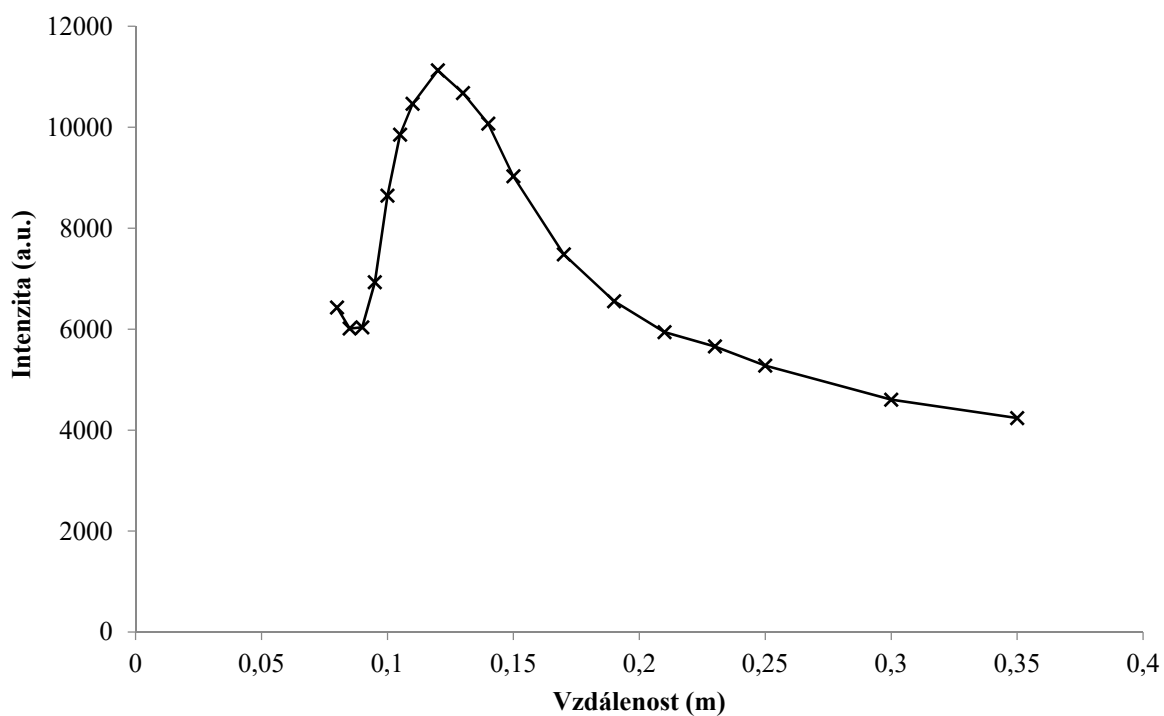


Obrázek 26: Spektrum argonového dohasínání s přídavkem dusíku.

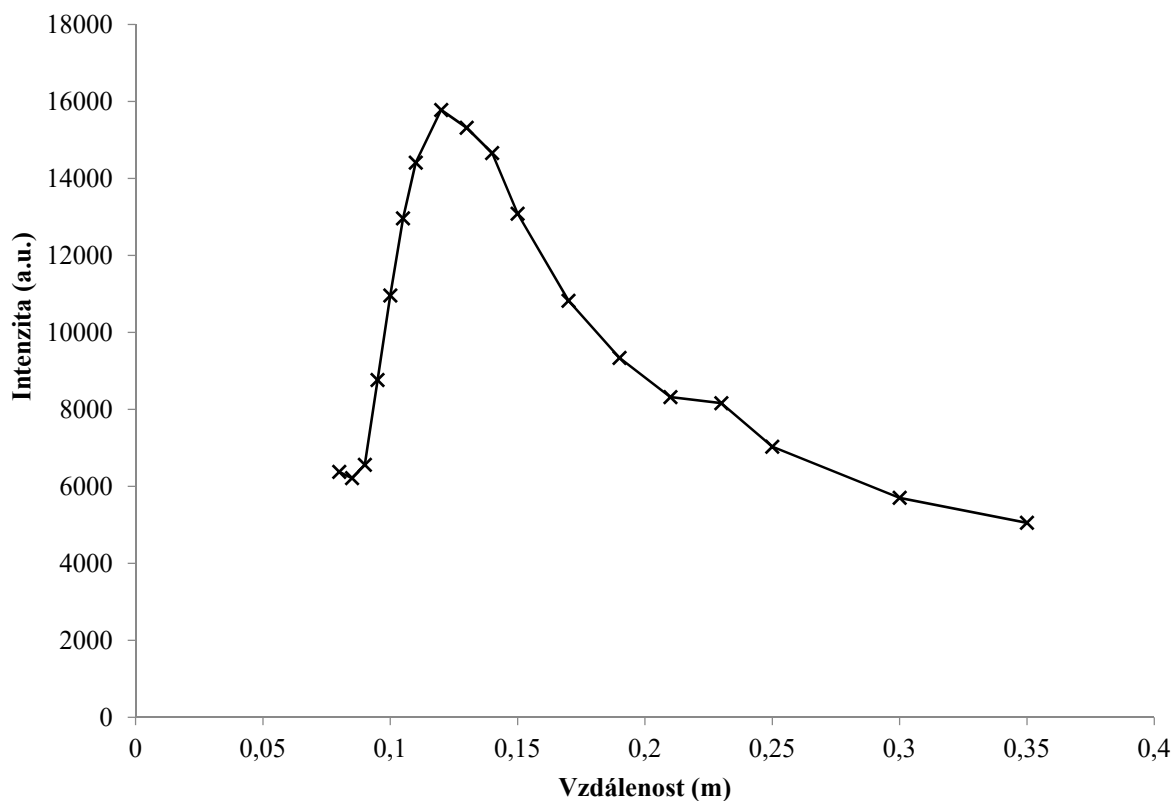
Na obrázcích 27, 28 a 29 můžeme vidět závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém dusíku, přechod 0-0. Na obrázcích 30, 31 a 32 vidíme závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém dusíku, přechod 0-1.



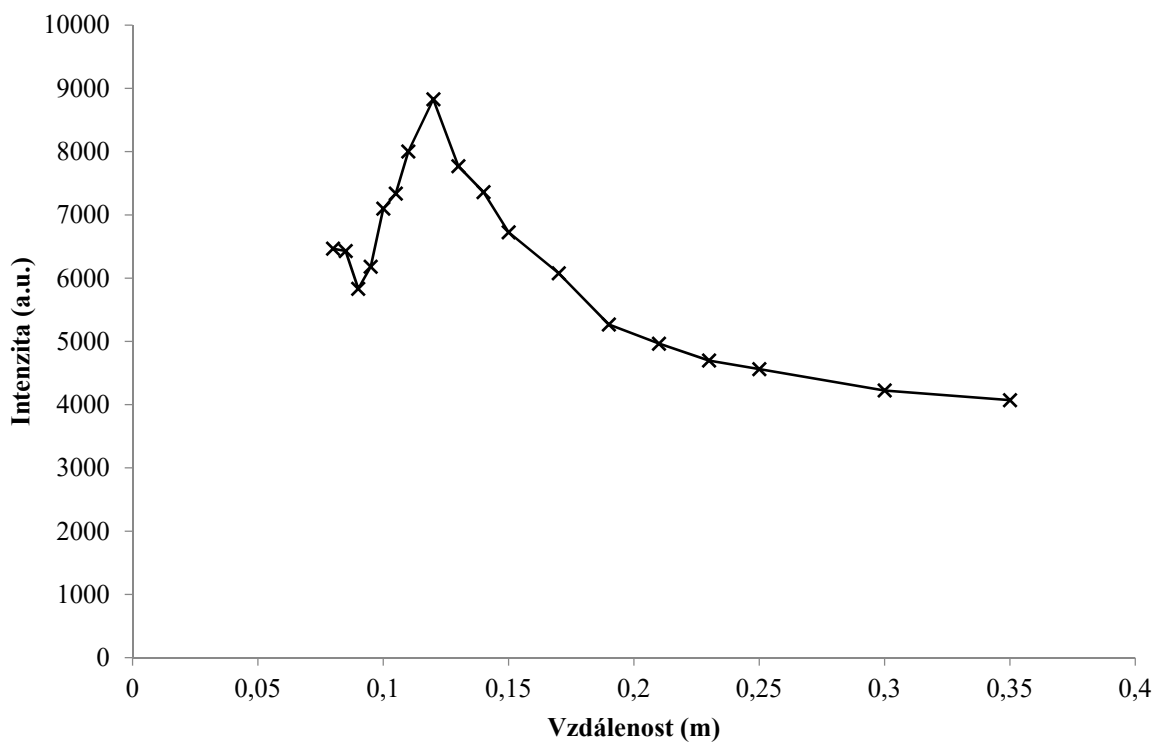
Obrázek 27: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-0. Průtok titrační trubici 0,2 sccm



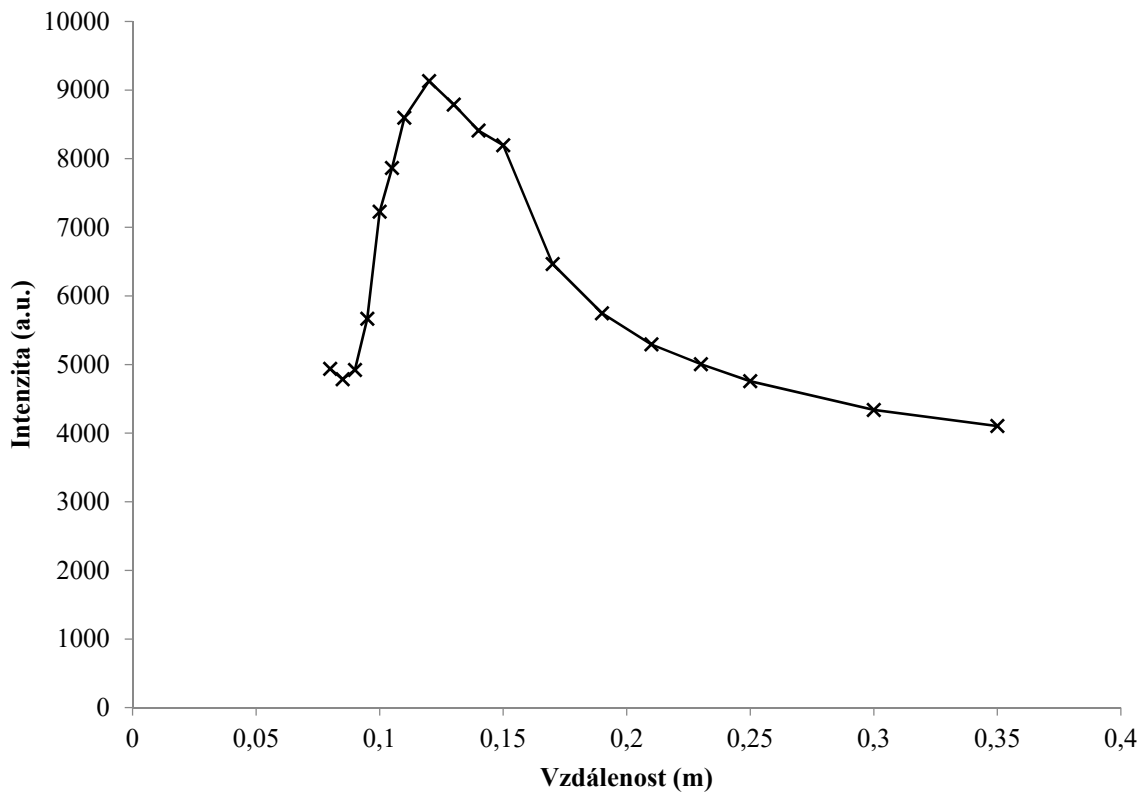
Obrázek 28: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-0. Průtok titrační trubici 0,4 sccm.



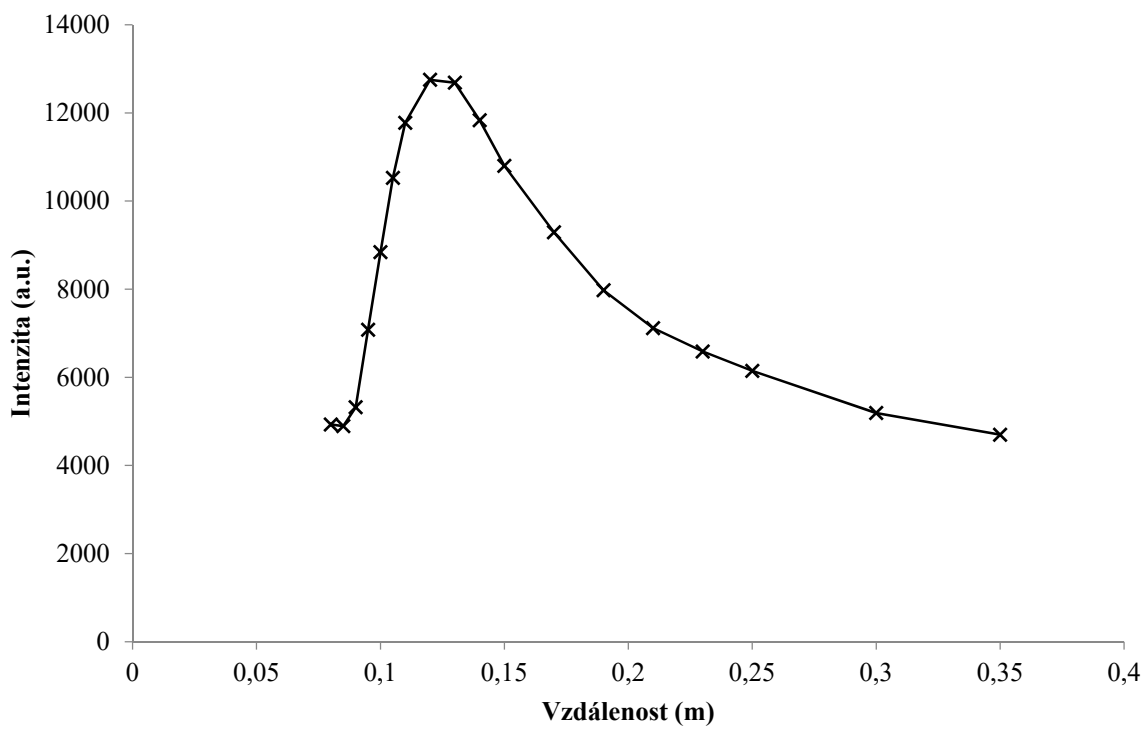
Obrázek 29: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-0. Průtok titrační trubici 0,8 sccm.



Obrázek 30: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-1. Průtok titrační trubici 0,2 sccm.

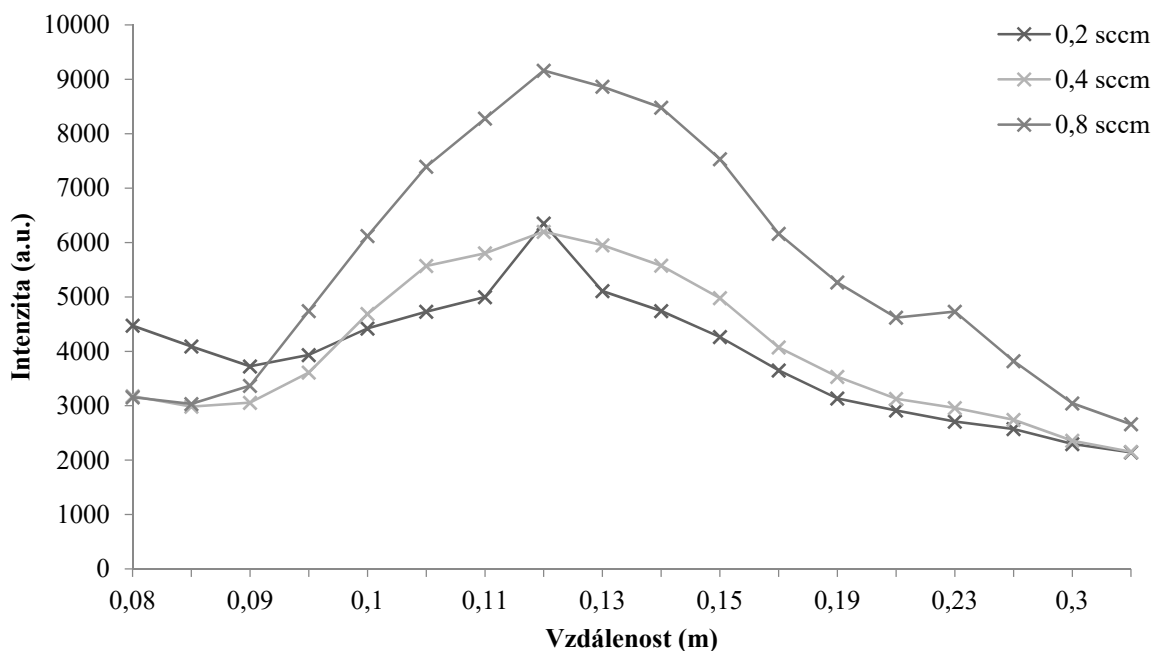


Obrázek 31: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-1. Průtok titrační trubici 0,4 sccm.

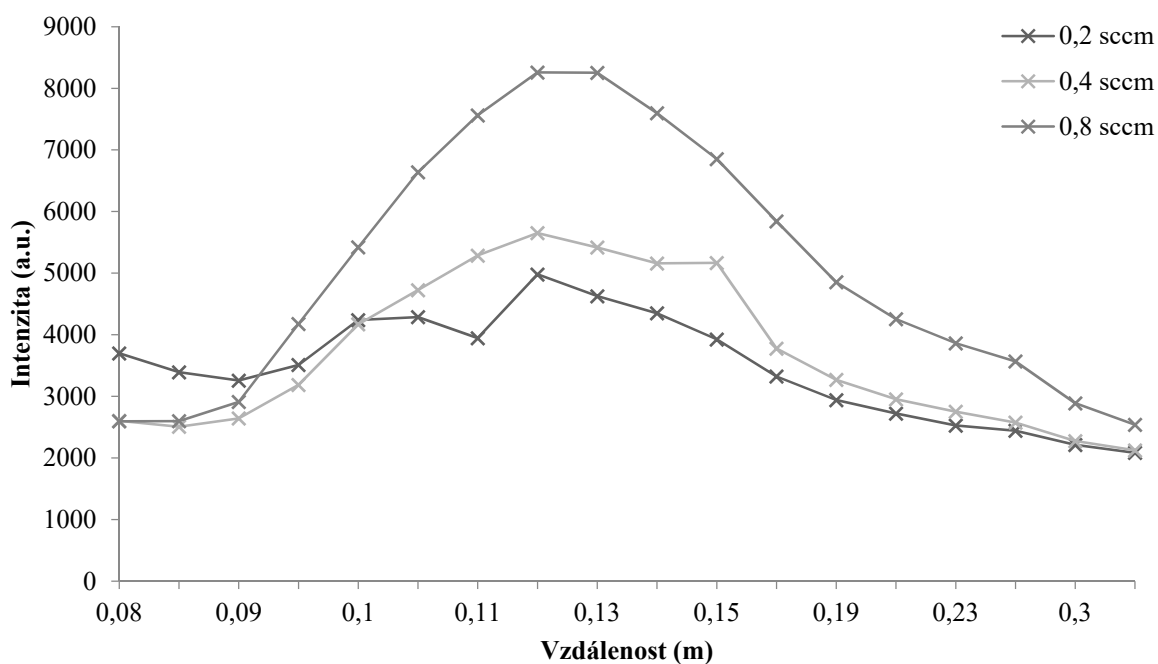


Obrázek 32: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-1. Průtok titrační trubici 0,8 sccm.

Na obrázku 33 vidíme závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém dusíku, přechod 0-0, pro různé průtoky. Tato závislost může být rozdělena do dvou částí. První část představuje rychlý nárůst intenzity na maximální hodnotu v důsledku smíchání dusíku s tekoucím argonem. Od určité vzdálenosti vidíme snížení intenzity, kterou lze pozorovat v druhé části. Jak vidíme, vyšší koncentrace dusíku nevede k prudšímu rozpadu intenzity, míra poklesu téměř nezávisí na koncentraci dusíku. Podobně je tomu i u druhého pozitivního systému, přechod 0-1, který nám ukazuje obrázek 34.



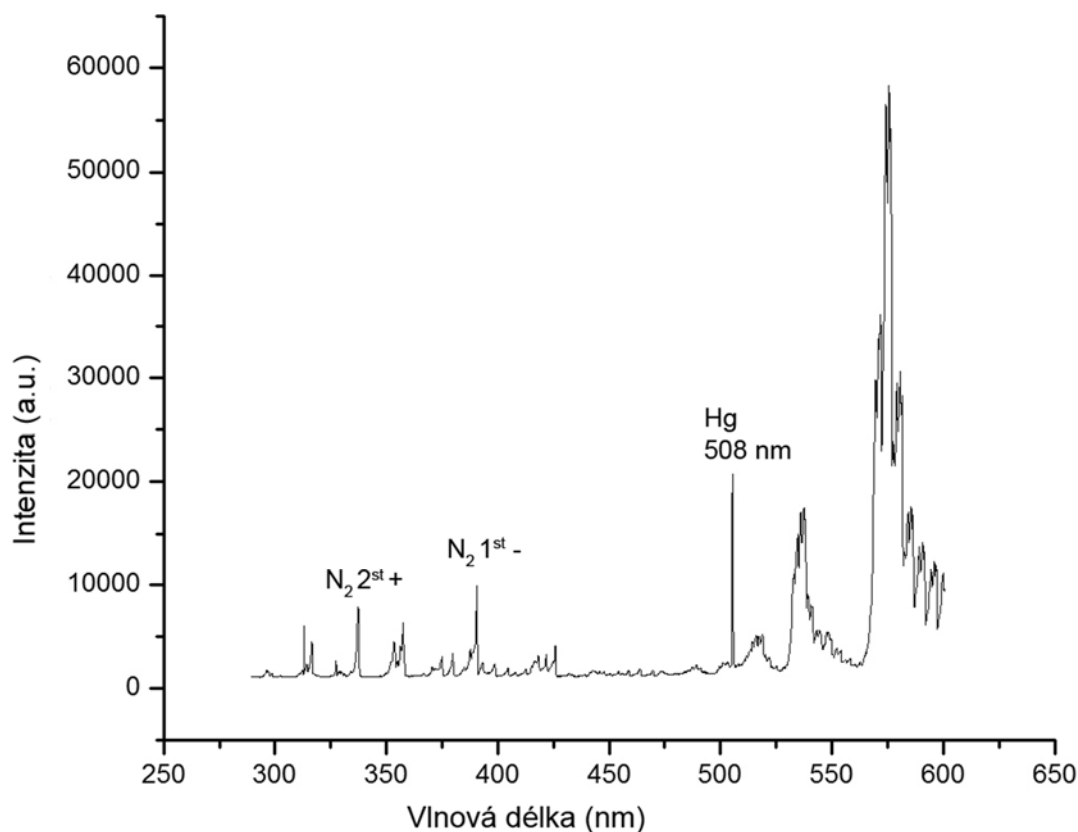
Obrázek 33: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-0.



Obrázek 34: Závislost intenzity na vzdálenosti pro druhý pozitivní systém přechod 0-1.

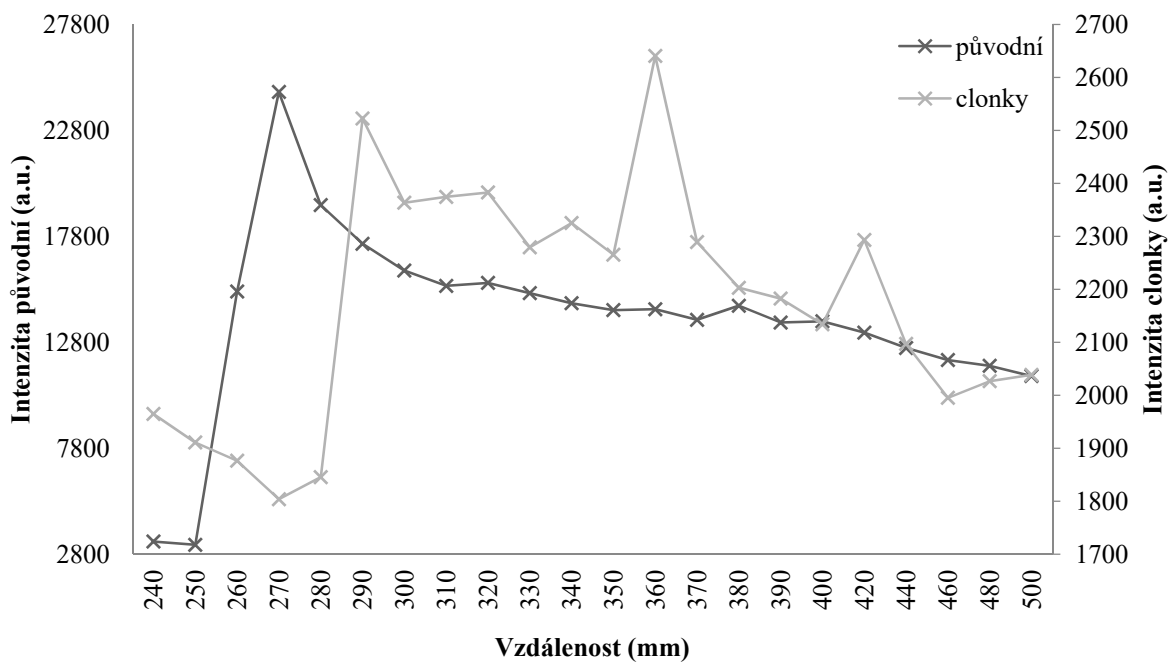
4.4. Dusík se rtutí

Měření spekter dusíku s přidavkem rtuti bylo provedeno pro různé průtoky rtuti (20 sccm, 40 sccm a 80 sccm) titrační kapilárou. Pro každý průtok bylo měření provedeno pro dvě různé konfigurace: původní a clonky. Měnila se nám opět vzdálenost. Na obrázku 35 vidíme spektrum dusíku s přidavkem rtuti, kdy průtok titrační trubicí byl 80 sccm, a vzdálenost byla 25 cm od aktivního výboje.

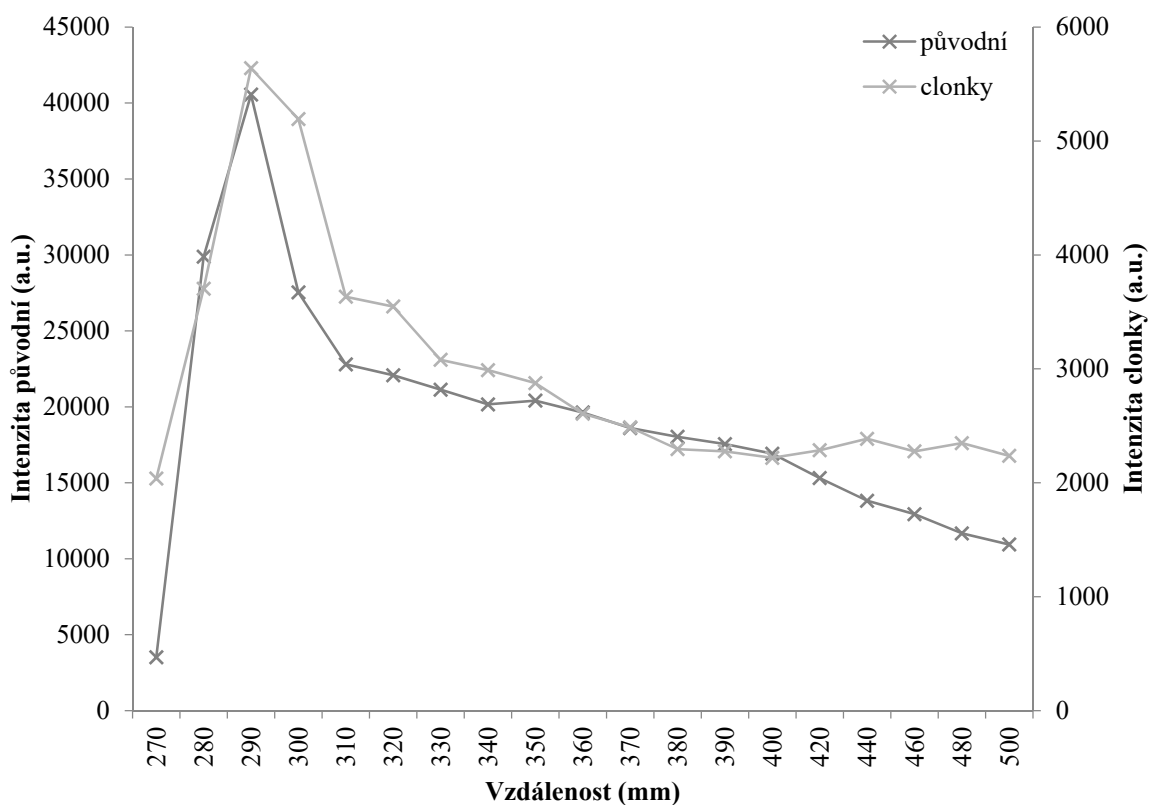


Obrázek 35: Spektrum dusíkového výboje s přidavkem rtuti.

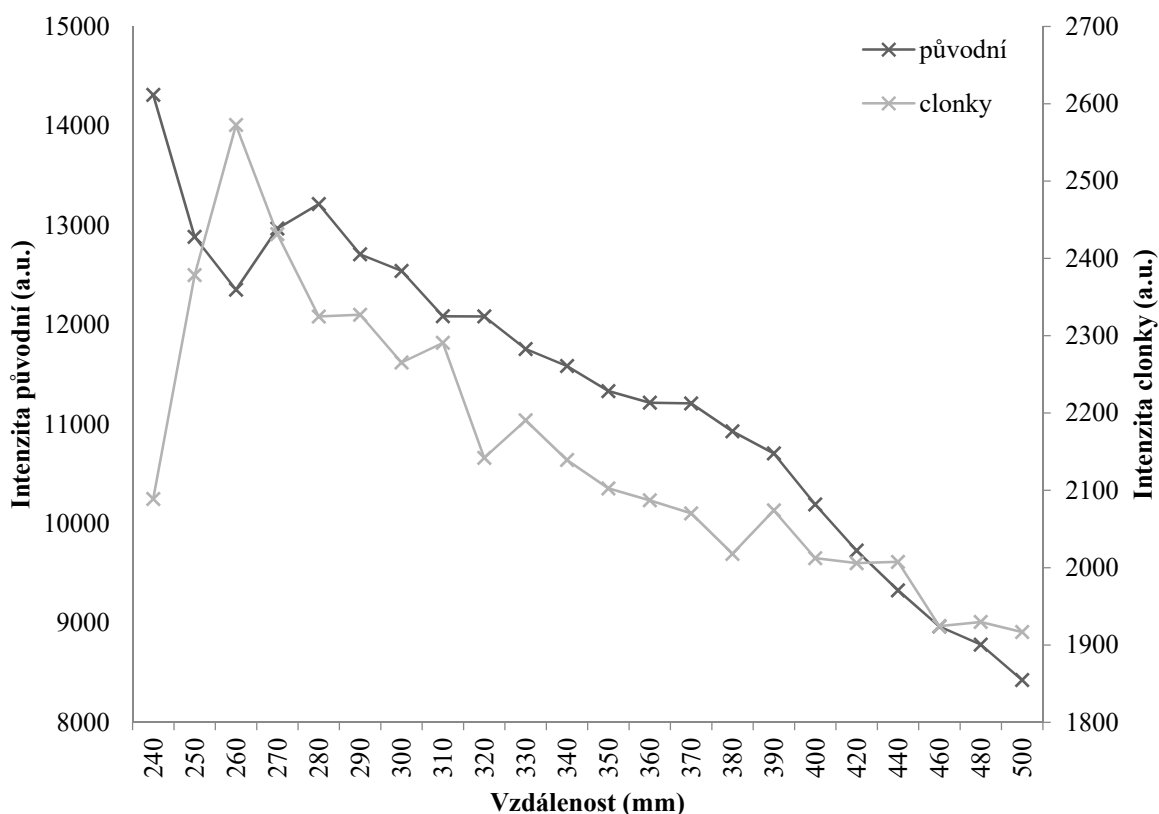
Na obrázcích 36, 37 a 38 je vidět rozdíl mezi původní konfigurací a clonkami, které byly popsány v úvodu, pro různé průtoky. Při původní konfiguraci je intenzita řádově větší než při měření clonkami. Je to způsobeno, že při použití clonek není signál tak velký, protože je zúžen. Na obrázku 36 vidíme v původní konfiguraci nejdříve rychlý nárůst a poté mírný pokles intenzity. Oproti tomu clonky mají také rychlý nárůst, ale poté už není vidět jednoznačný pokles. Na obrázku 37 je nárůst i pokles u původní konfigurace i u clonek podobný. Nejsou zde žádné výchylky. Rtuťovou čáru lze pozorovat ve vzdálenosti 30 cm. U obrázku 38 nárůst intenzity u clonek, ale v původní konfiguraci je nejdříve mírný pokles potom nárůst a poté mírný pokles.



Obrázek 36: Závislost intenzity na vzdálenosti dusíkového dohasínání s přidavkem rtuti. Průtok aktivním výbojem 40% - 0,8 l/min, průtok titrační trubicí 20% - 20 ml/min.

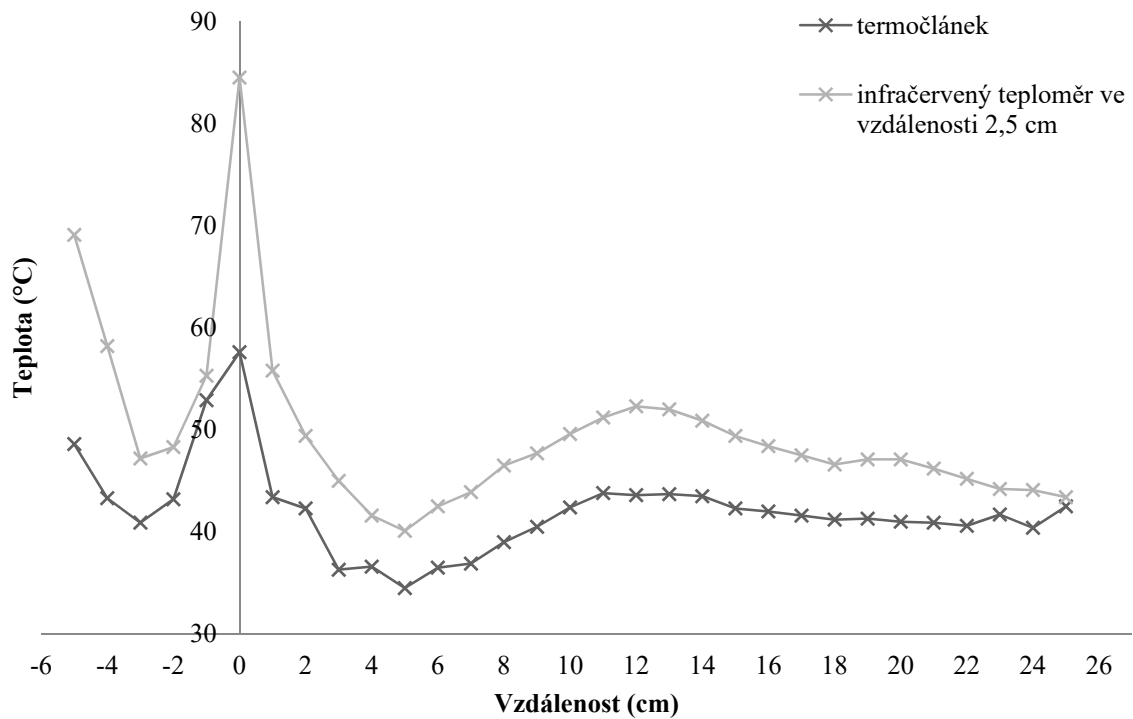


Obrázek 37: Závislost intenzity na vzdálenosti dusíkového dohasínání s přidavkem rtuti. Průtok aktivním výbojem 40% - 0,8 l/min, průtok titrační trubicí 40% - 40 ml/min.

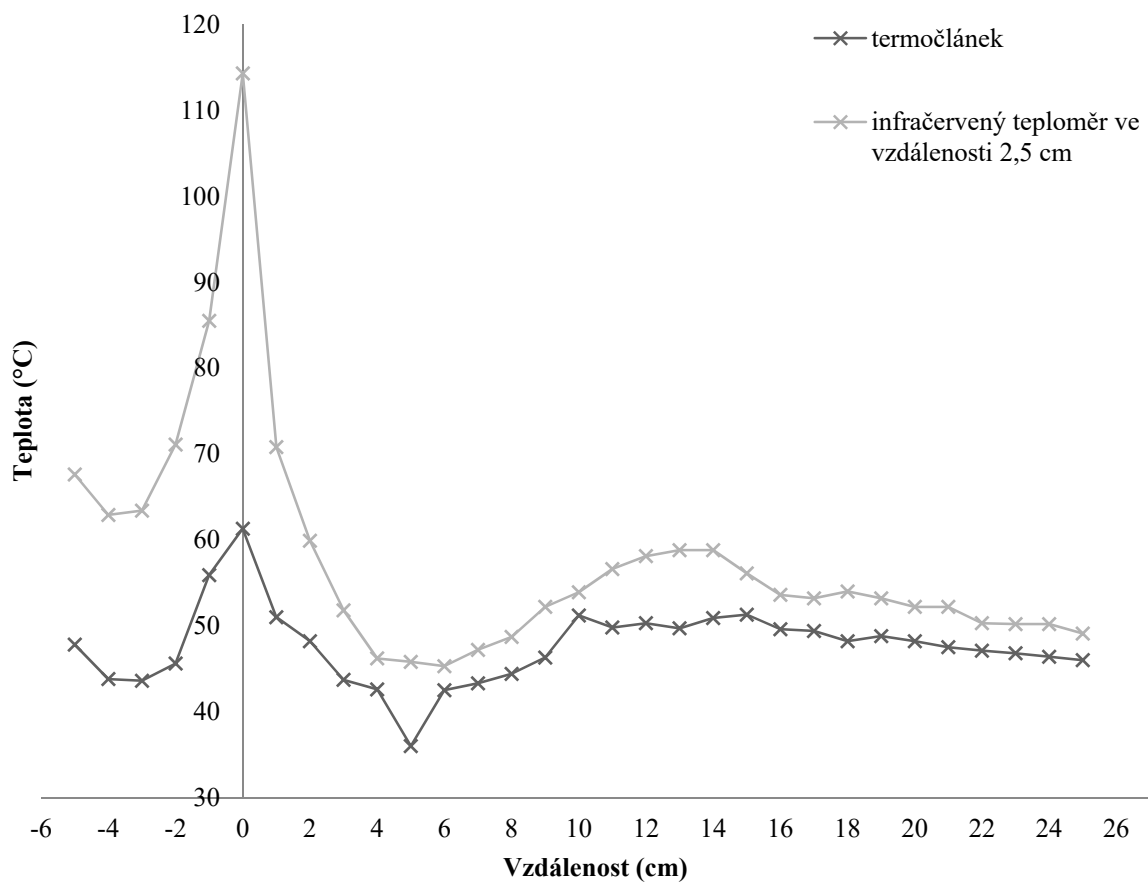


Obrázek 38: Závislost intenzity na vzdálenosti dusíkového dohasínání s přidavkem rtuti. Průtok aktivním výbojem 40% - 0,8 l/min, průtok titrační trubicí 80% - 80 ml/min.

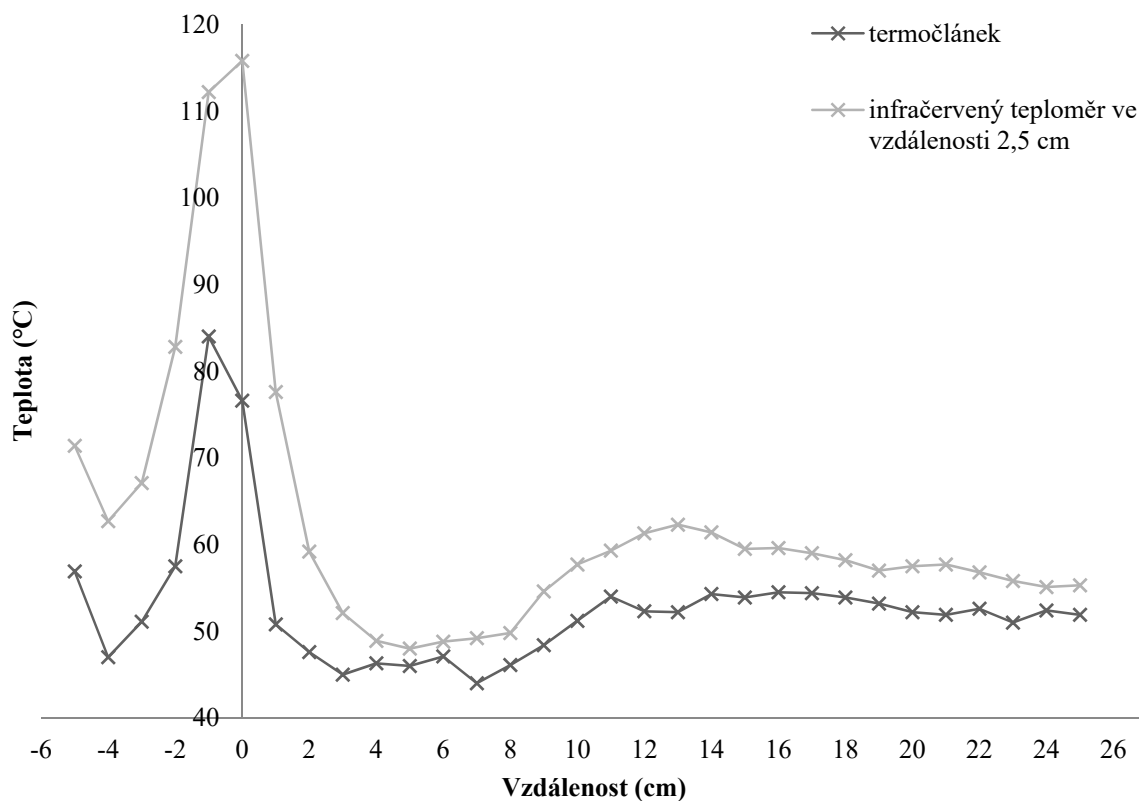
V čistém dusíku jsme měřili pro různé proudy (50 mA, 100 mA, 150 mA a 200 mA) teplotu termočlánkem a infračerveným teploměrem ve vzdálenosti 2,5 cm. Na obrázcích 39, 40, 41 a 42 vidíme rozdíl mezi termočlánkem a infračerveným teploměrem. V aktivním výboji vidíme nejdříve pokles teploty, poté strmý nárůst a pak pokles, který má skoro konstantní hodnotu. Nejvyšší teplota je u obou měření na konci aktivního výboje a na začátku samotného dohasínání. Na obrázku 43 vidíme srovnání obou teploměrů pro všechny proudy. Při zvětšujícím se proudy se zvyšuje i maximální teplota, která byla naměřena.



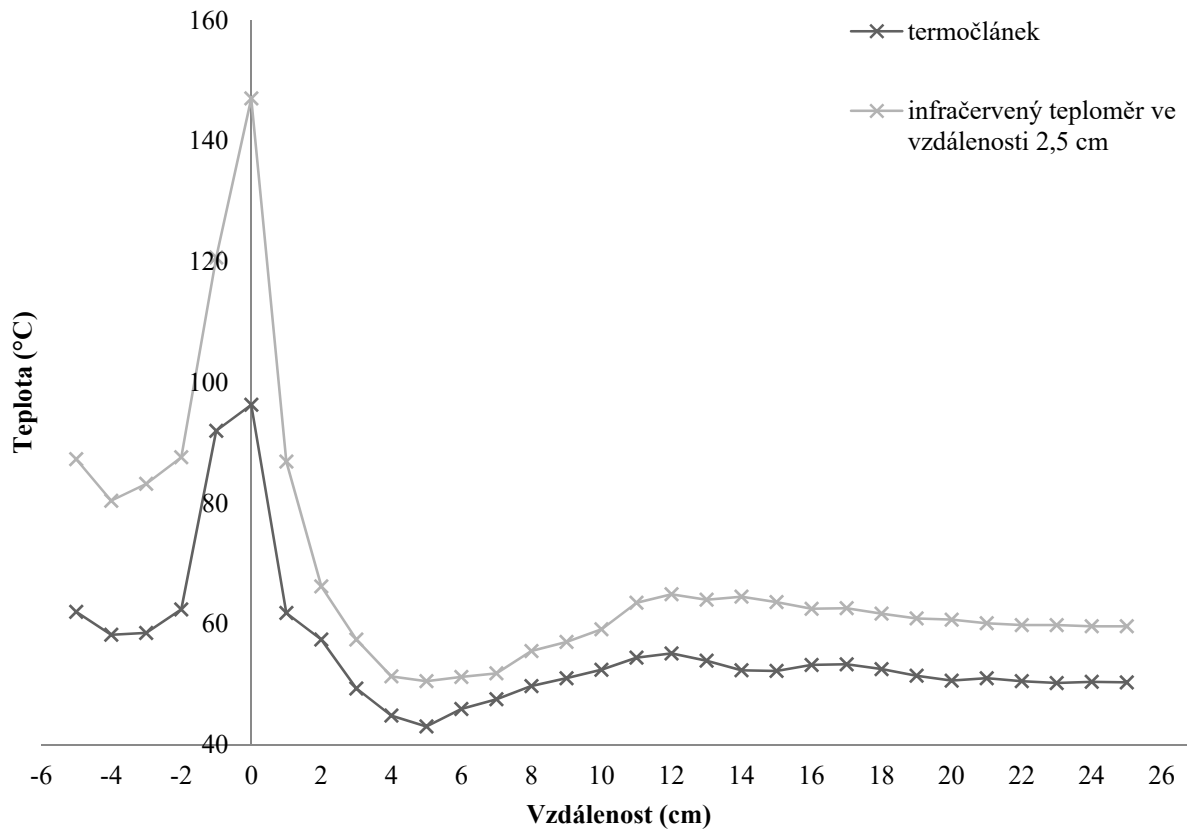
Obrázek 39: Měření teplot v čistém dusíku při proudu 50 mA.



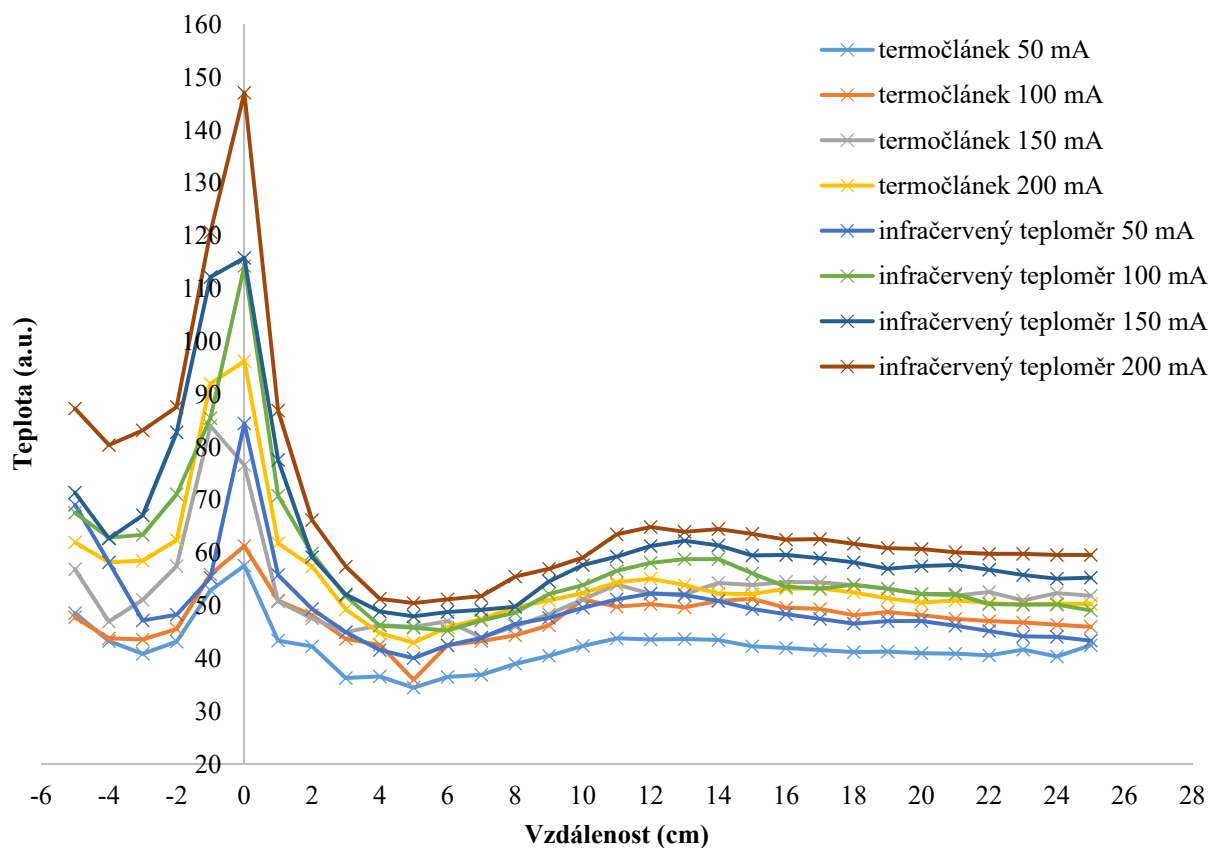
Obrázek 40: Měření teplot v čistém dusíku při proudu 100 mA.



Obrázek 41: Měření teplot v čistém dusíku při proudu 150 mA.



Obrázek 42: Měření teplot v čistém dusíku při proudu 200 mA.



Obrázek 43: Měření teplot v čistém dusíku – srovnání.

5. ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na sledování kinetických procesů probíhajících v dohasínajícím dusíkovém a argonovém plazmatu (některé i v aktivním výboji) generované stejnosměrným výbojem v proudícím režimu. Při konfiguraci s čistým dusíkem byl vidět i jev pink afterglow.

Tato práce je rozdělena do čtyř kapitol. V první kapitole byl řešen argon se vzduchem. V této konfiguraci byla měřena teplota stěny výbojové trubice a to i v aktivním výboji. Teplota změřena infračerveným teploměrem byla vyšší než teplota změřena termočlánkem.

Ve druhé kapitole byla měřena konfigurace argonu s vodní parou. Zde byl měněn průtok argonu. Bylo zjištěno, že při změně průtoku se nám grafy příliš nelišily. Vždy tam byl vidět rychlý nárůst a pomalý pokles. Od průtoku 50 sccm byly závislosti intenzity na vzdálenosti stejné. Změna průtoku neovlivnila výsledný graf.

Ve třetí kapitole byla konfigurace argonu s dusíkem. Měnil se průtok dusíku. Bylo zde zjištěno, že vyšší koncentrace dusíku nevedla k prudšímu rozpadu intenzity, míra poklesu téměř nezávisela na koncentraci dusíku. Bylo u přechodu 0-0 i 0-1.

Ve čtvrté kapitole byla měřena konfigurace dusíku se rtuť. Měření bylo provedené pro různé průtoky rtuť. Při každém průtoku bylo měření provedeno pro dvě různé konfigurace. Původní a clonky. Při měření clonkami byla výsledná intenzita řádově o jednotku nižší než při měření pomocí původní konfigurace. V čistém dusíku byla změřena i teplota stěny výbojové trubice a to pro různé proudy. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se proudem se zvyšovala i maximální teplota. Teplota měřená infračerveným teploměrem byla opět vyšší než termočlánkem.

Výsledky experimentů argonu se vzduchem byly prezentovány na konferenci „Symposium on Plasma Physics and Technology“ v roce 2016 v Praze a následně byly publikovány v časopise Plasma Physics and Technology [23]. Článek je v příloze předkládané práce.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HOROVÁ, Zuzana. *FyzWeb hvizdy* [online]. 2007 [cit. 2017]. Dostupné z: http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf
- [2] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy*. 2006, (1).
- [3] SCHMIEDT, Lukáš. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1999. Dostupné také z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>
- [4] MARTINEK, František. Jak vznikají nádherné polární záře. *100+1* [online]. 2013 [cit. 2017]. Dostupné z: <http://www.stoplusjednicka.cz/polarni-zare-nebeske-malovani>
- [5] MAZÁNKOVÁ, Věra. *Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009.
- [6] KRČMA, FRANTIŠEK; BOCKOVÁ, IVANA; MAZÁNKOVÁ, VĚRA; SOURAL, IVO; HRDLIČKA A.; KANICKÝ V. *Excitation of mercury atoms in nitrogen post-discharge*. Brno: Faculty of Chemistry, University of technology, 2014, (1).
- [7] KUBEŠ, Pavel. *Impulsní silnoproudové výboje a jejich diagnostika*. 2014.
- [8] SYSTEMS, PSM. *Plasma Theory and Mechanisms* [online]. 2016 [cit. 2017]. Dostupné z: http://www.psm.co.kr/eng/information/infor_02.asp
- [9] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. *Sborník Letní školy vakuové techniky*. Velké Losiny: Česká vakuová společnost, 2006, 14(2-6).
- [10] KOZÁKOVÁ, Zdeňka. *Plazmochemie I*. 2013.
- [11] PLŠKO E. A KOL., . *Fyzikální základy indukčně vázaného plazmatu*. Komorní Lhotka: 2 THETA Český Těšín, 1994.
- [12] DOC. RNDR. VLADIMÍR AUBRECHT, CSc. *Technické aplikace plazmatu*. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2003, s. 23. Dostupné také z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/80-214-2517-2.pdf>
- [13] PROF. RNDR. PETR KULHÁNEK, CSc. *Úvod do teorie plazmatu*. První upravené. Praha: AGA (Aldebaran Group for Astrophysics), 2017, s. 384.
- [14] TESLÍKOVÁ, Ivana. *Studium dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí titrace rtuťových par*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012.
- [15] DOC. ING. IVO HLAVATÝ, Ph.D. *Laserové a plazmové řezání* [online]. b.r. [cit. 2017]. Dostupné z: <http://homen.vsb.cz/~hla80/2009Svarovani/16-17-83-84.pdf>

- [16] KHUN JOSEF, a Vladimír SCHOLTZ. *Nizkoteplotní plazma IV – doutnavý výboj*. 2012, (42).
- [17] SOURAL, Ivo. *Studium procesů v dohasínajícím plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/11012/5313>
- [18] KRČMA, František. *Optická emisní spektroskopie plazmatu*. Brno: Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2012.
- [19] KRČMA, František a Pavel SLAVÍČEK. *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. b.r. Dostupné také z: <http://www.fch.vutbr.cz/home/krcma/vyuka/plazma/optickadiagnostika.pdf>
- [20] ROHAN, Pavel a ET. AL. *Argon* [online]. 2011 [cit. 2017]. Dostupné z: http://www.catp.cz/publikace2.php?download=argon_11.pdf
- [21] WIKIPEDIE, Příspěvatelé. Argon. *Wikipedie: Otevřená encyklopedie* [online]. 2017 [cit. 2017]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Argon>
- [22] MAZÁNKOVÁ, Věra, David TRUNEC a František KRČMA. *Study of argon flowing afterglow with nitrogen injection*. 2013, **0021-9606**.
- [23] MAZÁNKOVÁ, Věra, David TRUNEC, Kateřina PETROVÁ a František KRČMA. *Study of argon afterglow with the air addition*. 2016, **2336-2634**.
- [24] WIKIPEDIE, Příspěvatelé. Rtuť. *Wikipedie: Otevřená encyklopedie*. 2017. Dostupné také z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Rtu%C5%A5>
- [25] MZP, . Rtuť a sloučeniny (jako Hg). *IRZ* [online]. b.r. [cit. 2017]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/88>
- [26] MAZÁNKOVÁ, Věra, František KRČMA, Ivana BOCKOVÁ, Sural IVO a V. GUERRA. *Mercury Titration in Nitrogen Post-Discharge*. 2010, **0373-3742(1)**.
- [27] BOCKOVÁ, Ivana. *Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010.
- [28] YVON, Jobin. Imaging Spectrograph. <Http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Mono/triax.pdf> [online]. b.r. [cit. 2017].
- [29] HORIBA, Ltd. *IHR550 Imaging Spectrometer* [online]. b.r. [cit. 2017]. Dostupné z: <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Mono/iHR.pdf>

PŘÍLOHA 1

–

KOPIE PŘÍSPĚVKU Z ČASOPISU A KONFERENCE

**„SYMPOSIUM
ON PLASMA PHYSICS AND TECHNOLOGY“**

V ROCE 2016

V PRAZE

STUDY OF ARGON AFTERGLOW WITH THE AIR ADDITION

MAZÁNKOVÁ V.^{a,*}, TRUNEC D.^b, PETROVÁ K.^a, KRČMA F.^a

^a Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

^b Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

* mazankova@fch.vut.cz

Abstract. The reaction kinetics in argon flowing afterglow (post-discharge) with the air addition was studied by optical emission spectroscopy. The optical emission spectra were measured along the post-discharge flow tube. A zero-dimensional kinetic model for the reactions in the afterglow was developed. This model allows to calculate the time dependencies of particle concentrations.

Keywords: argon afterglow, optical emission spectroscopy, kinetic model.

1. Introduction

Besides different types of plasma argon plasma generated by electrical discharges has an exceptional position for its exploitation. A lot of treatment techniques and production of thin films and multilayer systems are arranged in argon plasma atmosphere [1]. Special position has also argon afterglows containing different impurities. Afterglow systems containing oxygen or nitrogen have a wide range of applications in different fields due to the presence of reactive oxygen or nitrogen species (oxygen atoms, excited metastable oxygen and nitrogen molecules) [2, 3]. The afterglows of Ar-O₂ or Ar-N₂ plasmas have been studied experimentally or theoretically by numerous groups. The published studies mainly aimed to determine the concentrations of reactive species in the treatment area. Theoretical kinetic model of Ar-N₂ flowing afterglow was developed by Loiseau et al. [4] and recently a model for Ar-N₂ mixture was also developed by Shneider et al. [5] in order to study population inversion in this gas mixture. A zero dimensional kinetic model in Ar-O₂ surface-wave microwave discharges was developed by Kutasi et al [6, 7] to investigate electron and heavy particle kinetics and dissociation of O₂ molecules in the discharge and the flowing afterglow. The present work is focused on the experimental study of air addition directly to the argon flowing afterglow. The intensity of the arising nitrogen second positive system (SPS) was measured in dependence on decay time by optical emission spectroscopy. A simple kinetic model was developed in order to explain the experimental results.

2. Experimental setup

The flowing configuration of argon DC discharge with the air admixture was used for this experimental study. The experimental set-up was already used for our previous studies of argon afterglow with nitrogen admixture [8] and nitrogen afterglow with mercury vapour admixture [9]. A simplified schematic drawing of the experimental set-up is given in Figure 1. The active

discharge was created in a quartz discharge tube with the inner diameter of 12 mm at the constant total gas pressure of 1000 Pa and the discharge power of 50 W. Hollow molybdenum electrodes were placed in the side arms (at the interelectrode distance of 120 mm) of the main discharge tube. The argon gas was of 99.99 % purity and it was further cleaned by Oxiclear. The reactor system was pumped continuously by a rotary oil pump. The argon flow of 1400 sccm was automatically controlled by the Bronkhorst mass flow controller. The synthetic air was prepared by mixing of nitrogen and oxygen (8 sccm N₂ + 2 sccm O₂) and flow was also automatically controlled by the Bronkhorst mass flow controllers. The moveable capillary tube for air addition was made of Pyrex and it was immersed upstream from the discharge into the quartz tube at its axis. Its external diameter was 2 mm, the inner diameter was 0.5 mm and the length was 400 mm. The position of the output end of capillary tube was fixed at 50 mm from the end of the active discharge (nearest edge of the side arm with cathode). The flow analysis was performed in the same way as in previous study on argon metastable quenching [8]. The input gas temperature was 300 K.

The optical spectra were measured by Jobin Yvon monochromator TRIAX 550 with 300 gr/mm and 1200 gr/mm grating and with CCD detector. The emitted light was led to the entrance slit of the monochromator by the multimode quartz optical fibre movable along the discharge tube.

3. Results and Discussion

The optical emission spectra were measured in the active discharge with grating 1200 gr/mm and in the afterglow with grating 300 gr/mm. The argon metastable concentration in the active discharge was determined from the spectra using the self-absorption method [10]. However, no self-absorption was observed, so the mean (across the tube diameter) metastable concentration was below 10⁹ cm⁻³. Only the SPS and argon lines were found in the spectra. The N₂(C) state, which is the upper state of SPS, is

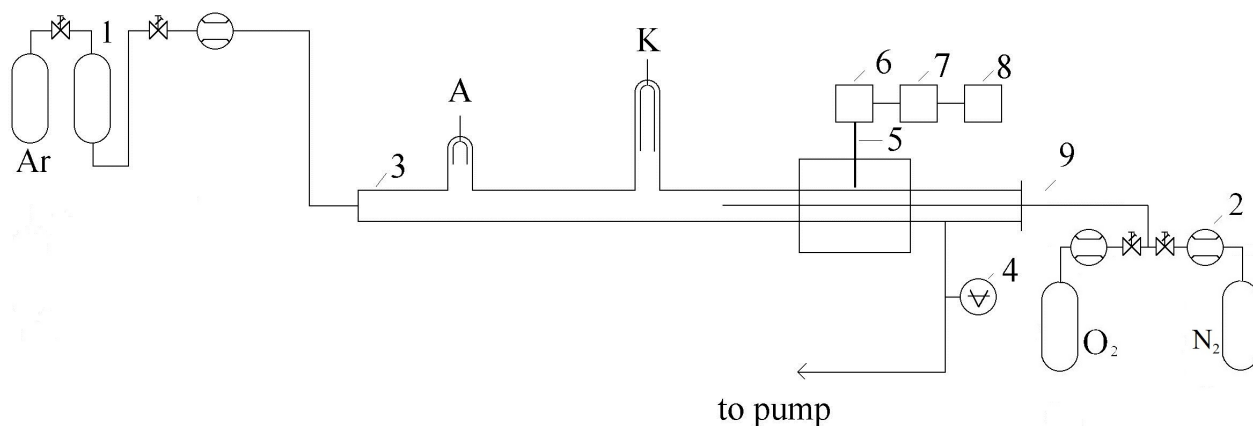


Figure 1. Scheme of the experimental setup. 1 — catalyzer Oxiclear; 2 — mass flow controllers; 3 — quartz discharge tube; 4 — capacitance gauge; 5 — quartz optical fibre; 6 — monochromator Jobin Yvon Triax 550; 7 — CCD; 8 — PC; 9 — movable Pyrex capillary tube.

produced by excitation transfer in collisions of argon metastable $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ with nitrogen molecules.

As it can be seen from Figure 2, no transitions from the upper state with $v > 2$ were observed, which is typical for the population of $\text{N}_2(\text{C})$ state by excitation transfer from $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ state. The SPS intensity was measured as a function of position along the flow tube. The SPS was identified 20 millimeters before the addition point. An example of the recorded post-discharge spectrum after air addition is shown in Figure 2. The dependence of SPS intensity on the distance from active discharge is shown in Figure 3. This dependence can be divided into two parts. The first part represents a rapid increase of SPS intensity to the maximal value due to the mixing of air with flowing argon.

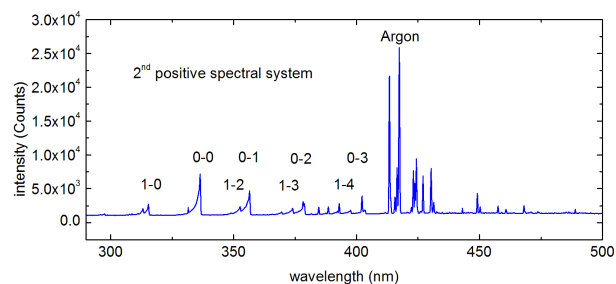


Figure 2. Overview spectrum of argon post-discharge with air titration.

In the second part the SPS intensity decreases due to the decrease of argon metastable concentration and thus due to the decrease of excitation transfer rate. A zero-dimensional kinetic model for the argon — air afterglow was developed. The initial concentrations of argon $[\text{Ar}]_0$, molecular oxygen $[\text{O}_2]_0$ and molecular nitrogen $[\text{N}_2]_0$ in ground states were calculated from the equation of state for ideal gas for $T = 300$ K and from corresponding flow rates. The concentration of argon ground state was considered to be constant. At our experimental conditions the electrons are thermal-

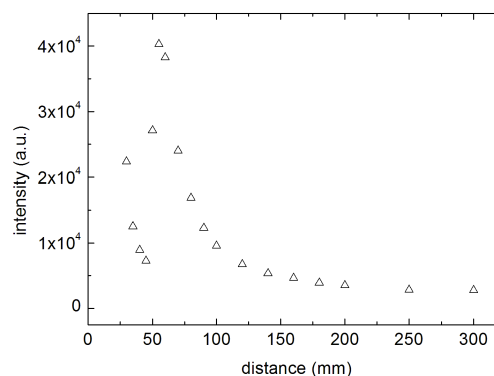


Figure 3. The dependence of SPS intensity (0-1 transition) on distance from active discharge.

ized due to collisions with argon atoms. The time needed for the electron temperature decrease within 10% of neutral gas temperature was calculated using data published by Trunec et al. [11]. This calculated time for estimated initial electron energy of 4 eV was 1.2 ms, which corresponds to the distance of 2.4 cm in the flow tube. So, the electron temperature was equal to neutral gas temperature (300 K) in our experiment and this electron temperature was also used in the kinetic model. The reactions involved in the model and their rate coefficients were taken from [8, 9, 12]. The resulting system of differential equations was solved numerically. The results of the kinetic model are shown in Figures 4, 5 and 6.

The Figure 4 shows the time dependence of electron and ion concentrations. During the first hundred μs , the Ar^+ ions are converted to Ar_2^+ molecular ions, however both these ions react with atomic and molecular oxygen and also with molecular nitrogen in charge transfer reactions producing O^+ , O_2^+ and N_2^+ ions. Thereafter the O^+ ions and all nitrogen ions are

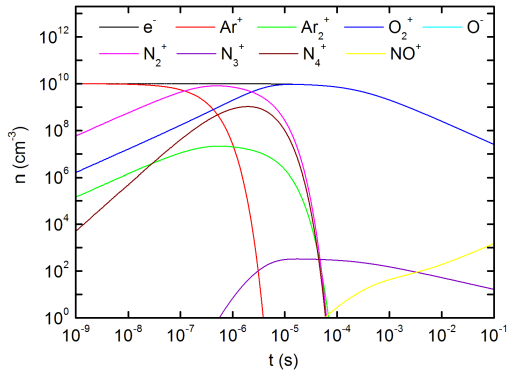


Figure 4. The calculated time dependence of electron and ion concentrations in the afterglow.

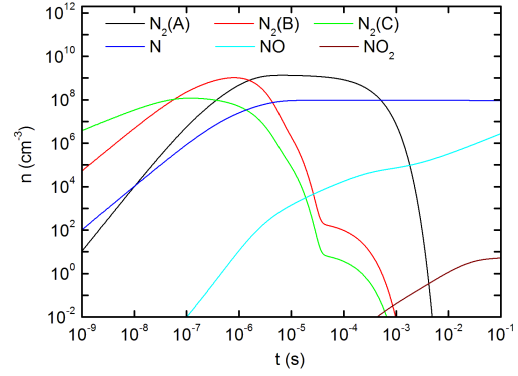


Figure 6. The calculated time dependence of nitrous oxides concentrations in the afterglow.

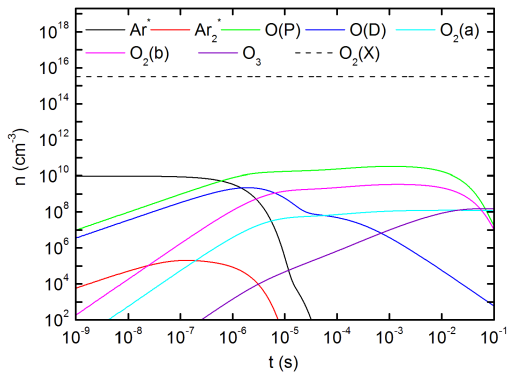


Figure 5. The calculated time dependence of neutral particle concentrations in the afterglow.

converted to O_2^+ ions by exothermic charge transfer reaction. So, after the first millisecond all positive ions are converted to O_2^+ ions. Thus, after the first millisecond only electrons and O_2^+ ions are the remaining charged particles, which recombine mutually and their concentrations further decrease and also the O_2^+ ions react again in exothermic charge transfer reaction with arising NO.

The Figure 5 shows the time dependence of neutral oxygen species and excited argon and oxygen species concentrations. The Ar^* metastables produced in the discharge are converted to excimer Ar_2^* molecules, both Ar^* and Ar_2^* react with molecular oxygen producing atomic oxygen in ground or excited state. After the first millisecond, the concentrations of argon excited species are negligibly small. Mutual reactions of O and O_2 produce ozone and metastable oxygen molecules $O_2(a)$ and $O_2(b)$. So after the first millisecond the remaining neutral particles with significant concentrations in afterglow are atomic oxygen in ground state O(P), metastable molecular oxygen states $O_2(a)$ and $O_2(b)$ and ozone together with argon and molecular oxygen in ground states. The concentration of metastable atomic oxygen O(D) is very low

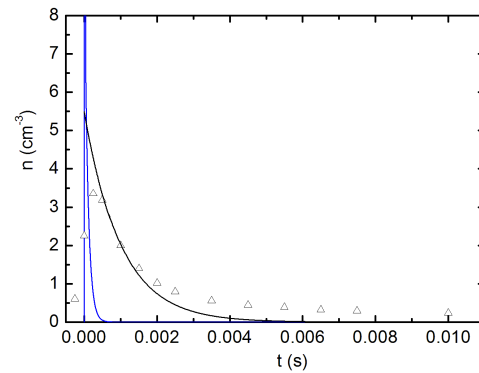


Figure 7. The comparison of calculated $N_2(C)$ concentration with measured SPS intensity. Blue line – calculated $N_2(C)$ concentration, black line – convolution of calculated $N_2(C)$ concentration with apparatus function, triangles – measured SPS intensities.

(around 10^4 cm^{-3}).

The Figure 6 shows the time dependence of nitrogen and nitrous oxides species concentrations. The $N_2(C)$ states produced in excitation transfer reaction decays to $N_2(B)$ which decays further to $N_2(A)$. All these three nitrogen excited states are also quenched by O_2 producing oxygen atoms. The nitrogen atoms are produced in collisions of two $N_2(A)$ molecules. The atomic oxygen and nitrogen then react and nitrous oxides are produced.

The results from the kinetic model are compared with measured SPS intensities in Figure 7.

In order to compare directly the results of model with experimental results the convolution of kinetic model results with an apparatus function of experimental setup was calculated [8]. The apparatus function accounts for the light propagation in flow tube wall. This light propagation in the wall leads to the slower decrease of SPS intensity in the experiment. So calculated SPS intensity decay is in good agreement with experimental data except the times longer than 5 ms, when there is still very low nonzero experimentally

measured SPS intensity. The origin of this very low SPS intensity is not clear.

4. Conclusions

The flowing argon afterglow with air addition was studied using optical emission spectroscopy. The optical emission spectroscopy was used to measure the nitrogen SPS along the flow tube, which arises in excitation transfer between argon metastables and nitrogen molecules. The kinetic model shows time dependences of different species in the afterglow. The argon and nitrogen excited states decay very quickly mainly by quenching with molecular oxygen. Also the argon and nitrogen ions decay very quickly due to charge transfer reactions to molecular oxygen. So after first millisecond only oxygen species are important. Then atomic oxygen reacts with atomic nitrogen producing NO and further NO₂.

Acknowledgements

The research was supported by Czech Ministry of Education, Youth and Sports, project No. COST CZ LD15010 and within the collaboration of the COST Action CM 1401.

References

- [1] S. Saloum, M. Naddaf, and B. Alkhaled. Diagnostics of N₂-Ar plasma mixture excited in a 13.56 MHz hollow cathode discharge system: application to remote plasma treatment of polyamide surface. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41(4):045205, 2008.
- [2] M. Mafra, T. Belmonte, F. Poncin-Epaillard, A. Maliska, and U. Cvelbar. Treatment of hexatriacontane by Ar-O₂ remote plasma: Formation of the active species. *Plasma Process. Polym.*, 6(S):S198–S203, 2009.
- [3] S. Lerouge, M. R. Wertheimer, and L'H. Yahia. Plasma sterilization: a review of parameters, mechanisms, and limitations. *Plasma Polym.*, 6(3):175–188, 2001.
- [4] J. F. Loiseau, P. Pignolet, and B. Held. Numerical simulation of Ar-N₂ excitation transfer in flowing afterglow. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25(5):745–750, 1992.
- [5] M. N. Shneider, A. Baltuška, and A. M. Zheltikov. Population inversion of molecular nitrogen in an Ar: N₂ mixture by selective resonance-enhanced multiphoton ionization. *J. Appl. Phys.*, 110(8):083112, 2011.
- [6] K. Kutasi, P. Sá, and V. Guerra. O₂ dissociation in Ar-O₂ surface-wave microwave discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45(19):195205, 2012.
- [7] K. Kutasi, R. Zaplotnik, G. Primc, and M. Mozetic. Controlling the oxygen species density distributions in the flowing afterglow of O₂/Ar-O₂ surface-wave microwave discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47(2):025203, 2014.
- [8] V. Mazánková, D. Trunec, and F. Krčma. Study of argon flowing afterglow with nitrogen injection. *J. Chem. Phys.*, 139(3):164311, 2013.
- [9] V. Mazánková, D. Trunec, and F. Krčma. Study of nitrogen flowing afterglow with mercury vapor injection. *J. Chem. Phys.*, 141(3):154307, 2014.
- [10] M. Schulze, A. Yanguas-Gil, A. von Keudell, and Awakowicz P. A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41(3):065206, 2008.
- [11] D. Trunec, P. Spanel, and D. Smith. The influence of electron-electron collisions on electron thermalization in He and Ar afterglow plasmas. *Chem. Phys. Lett.*, 372:728–732, 2003.
- [12] C. D. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora, and M. Touzeau. Methane decomposition and active nitrogen in a N₂-CH₄ glow discharge at low pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8:463–478, 1999.