

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Zlatko Kregar

Diplomski rad

SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA HLADNE PLAZME

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Slobodan Milošević
Suvoditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Damir Veža

Zagreb, 2008.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Dipl. ing fizike

Zlatko Kregar

Diplomski rad

**SPEKTROSKOPSKA
KARAKTERIZACIJA HLADNE PLAZME**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Slobodan Milošević

Suvoditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Damir Veža

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2008.

Diplomski rad je izrađen na Institutu za fiziku, Zagreb, u Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme u sklopu znanstvenog projekta „Laserska spektroskopija hladne plazme za obradu materijala”, (projekt broj 035-0352851-2856)

Voditelj rada je dr. Slobodan Milošević

Na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu rad je vodio prof. dr. Damir Veža

Mojoj Gordani

Sažetak

U ovom radu je istraživana induktivno vezana kisikova plazma. Pomoću optičke emisijske spektroskopije mjereni su intenziteti pobuđenih stanja kisikovih atoma, kisikovih molekula, molekulskih iona kisika i vodikovih atoma (vodik je prisutan kao nečistoća). Plazma je istraživana u velikom rasponu tlakova (10–520 Pa) i snaga (50–300 W). Također su istraživane različite eksperimentalne konfiguracije (mijenjan je položaj zavojnice na cijevi). Intenziteti su mjereni i u ovisnosti o udaljenosti od početka cijevi. Primjećeno je da intenziteti nekih kisikovih linija na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$), 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) i 926.3 nm (prijelaz $3d^5D^0 - 3p^5P$) pokazuju sličnu ovisnost o tlaku i snazi (veći je intenzitet za veće snage i manje tlakove), te slično ponašanje u ovisnosti o udaljenosti. Molekulske vrpce imaju drugačije ponašanje. Intenzitet vrpce molekule kisika $O_2(0,0)$ ($b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$) je primjećen na svim udaljenostima od početka cijevi. Intenzitet vrpce molekulskog iona kisika O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$) je gotovo u potpunosti lokaliziran samo na područje zavojnice. Primjećeno je povećanje intenziteta na velikoj snazi i najmanjem tlaku, što je indikacija prelaska plazme u drugi mod (E-mod u H-mod). Metodom Boltzmannovog dijagrama izmjerena je elektronska temperatura plazme izvan zavojnice od $T_e = 0.15 \pm 0.02$ eV. Rezultati mjerenja raspravljani su u kontekstu različitih sudarnih procesa.

Sadržaj

1. Uvod	2
2. Teorijske osnove	4
2.1. Plazma	4
2.2. Procesi u plazmi	5
2.3. Stvaranje plazme u laboratoriju	11
2.4. Spektroskopska analiza plazme	12
2.5. Struktura i širenje spektralne linije	14
2.6. Katalitička sonda	17
3. Eksperimentalni postav	19
4. Rezultati	30
4.1. Kisikova plazma	30
4.2. Kisikova plazma na višim tlakovima	34
4.3. Kisikova plazma na nižim tlakovima	37
4.4. Mjerenja katalitičkom sondom	41
4.5. Određivanje temperature pobuđenja	43
4.6. Spektralna analiza uzduž cijevi	45
5. Diskusija	51
6. Zaključak	63
7. Literatura	65

1. Uvod

U ovom radu se istražuje induktivno vezana kisikova plazma (ICP¹) pomoću optičke emisijske spektroskopije. Glavni cilj ovog rada je dobivanje informacija o samoj plazmi, kao i o procesima koji se u njoj odvijaju, iz analize spektara. Osim korištenja spektroskopskih metoda, u jednom dijelu rada korišten je i dodatni mjerni uređaj – katalitička sonda, za određivanje koncentracije kisikovih atoma.

Induktivno vezana plazma, te njena spektroskopska analiza pomoću spektrometra ima veliki broj trenutačnih, kao i potencijalnih primjena. Jedna od najvažnijih primjena induktivno vezane plazme je u procesu proizvodnje različitih elektroničkih komponenti (jetkanje plazmom i naparavanje pojačano plazmom) koje su nezamjenjive u ogromnom broju uređaja koji se danas nalaze u širokoj uporabi. Ovakva plazma se primjenjuje i u modifikaciji različitih materijala [1], kao i u modifikaciji površina (npr. poboljšavanje efikasnosti solarnih ćelija, ili u industriji papira [2]). Potencijalna primjena induktivno vezane plazme je nov način sterilizacije materijala i tkiva, odnosno vrlo učinkovito uništavanje bakterija plazmom [3]. Pri procesu sterilizacije važno je korištenje emisijske spektroskopije, jer se u upravo pomoću spektara snimljenih u različitim vremenskim intervalima procesa može pratiti uništenje bakterija. Također je u induktivno vezanu plazmu moguće ubacivati pare različitih tekućina (voda, etanol, metanol i aceton), te razmatrati njihov utjecaj na karakteristike plazme [4].

Optička emisijska spektroskopija (OES) vrlo je raširena metoda u atomskoj fizici (ali i ostalim granama fizike), a korištenje spektrometara sa difrakcijskom rešetkom je prokušana i poznata eksperimentalna tehnika koja je u zadnje vrijeme pojavom bržih, kompaktnijih i preciznijih spektrometara (tehnologija izrade rešetki je jako napredovala), te jednostavnih i brzih detektora (CCD² kamera) postala ponovno aktualna.

Uz OES razvijene su mnoge metode koje se koriste u analizi plazme, npr. VUVAS (Vacuum Ultra Violet Absorption Spectroscopy) [5], CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy)

¹ Engl. Inductively Coupled Plasma

² Engl. Charged-Coupled Device

[6], kao i LIF (Laser Induced Fluorescence), te TALIF (Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence) [7].

Za razumijevanje svih procesa koji se događaju u plazmi potrebno je karakterizirati plazmu, odnosno poznavati parametre kao što su: temperature čestica (iona, neutrala i elektrona), koncentracije tih čestica, lokalna električna i magnetska polja, kao i utjecaj aparature (površine u kojoj se nalazi plazma, rubova). U ovom radu su na temelju poznavanja nekih od tih parametara pojašnjeni procesi koji su zabilježeni u eksperimentu.

2. Teorijske osnove

2.1. Plazma

Plazma je jedno od četiri stanja materije. Materija se na najnižim temperaturama, odnosno najnižim energijama njezinih konstituenata nalazi u krutom stanju, a kako temperatura i energija rastu materija prolazi kroz tekuće i plinovito stanje, te se na najvećim temperaturama nalazi u stanju plazme. Atomi i molekule slobodno se gibaju u prostoru (plinovito stanje), a u kada dođe do ionizacije jednog ili više atoma ili molekula dolazimo u stanje plazme.

Znači, plazma³ je plin u kojem se barem jedan dio čestica nalazi u ioniziranom stanju. U plazmi imamo nasumično gibanje i nabijenih (slobodni elektroni, ioni i ionske molekule) i neutralnih čestica (atomi i molekule). Sve čestice u plazmi međudjeluju sudarno (kao i u običnom plinu) i Coulombskim silama (jer zbog nabijenih čestica u plazmi postoji električno polje). Zbog prisutnosti slobodnih nosioca naboja plazme su električki vodljive, a mogu imati i električnu vodljivost veću od najboljih metalnih vodiča (zlata i bakra).

Zanimljivo je da je upravo plazma najraširenije stanje vidljive materije u svemiru. Zvijezde, dijelovi maglica, intraplanetarni, intrastelarni i intragalaktički plinovi su u stanju plazme. Plazmu je također moguće primijetiti i na Zemlji: munje i ostali oblici električnog pražnjenja atmosfere, ionosfera i polarna svjetla⁴. Umjetno stvorene plazme postoje u širokom rasponu od termonuklearne fuzije, hladne plazme koja se koristi u proizvodnji elektroničkih elemenata, TV uređaja, lasera do neonskih žarulja i sličnih svjetlosnih izvora.

Za znanstvene, kao i praktične primjene plazma je vrlo interesantna zbog dvaju važnih karakteristika. Prvo, postižu se velike temperature i energije što je izvanredno zanimljivo i za znanost i za primjenu. Kao drugo, upravo zbog stvaranja visoko energetske pobuđene materije u plazmi dolazi do kemijskih reakcija koje nisu moguće u normalnim uvjetima, tako da u

³ Pojam plazme je prvi uveo fizičar Irving Langmuir 1928. za opis plinskih izboja.

⁴ Lat. Aurora borealis (australis)

plazmama nastaju egzotične molekule koje ne mogu nastati u normalnim uvjetima (AlH, MnH [8], TiH, , ZnH ili MgH [9]).

Plazme se mogu podijeliti na visoko i nisko temperaturne plazme. Također, plazme se mogu razlikovati i na drugi način, postoje termalna i netermalna plazma. Kod termalnih plazmi su sve čestice (elektroni, ioni i neutrali) u termičkoj ravnoteži (barem lokalnoj termičkoj ravnoteži – LTE⁵), odnosno na istoj temperaturi. Netermalne plazme imaju različite elektronske i ionske temperature, odnosno elektroni nisu u LTE sa ionima i neutralima. U **tablici 2.1** su prikazane karakteristike različitih vrsta plazmi.

Nisko temperaturna plazma		Visoko temperaturna plazma
termalna	netermalna	Fuzijska plazma $T_i \approx T_e \approx > 10^7 K$
$T_i \approx T_e \approx T \approx < 2 \cdot 10^4 K$ Lučni izboji pri normalnom tlaku	$T_i \approx T \approx 300 K$ $T_i \ll T_e \approx < 10^5 K$ Niskotlačni izboji	

Tablica 2.1 : Karakteristike različitih vrsta plazmi.

Jasno je da su visoko temperaturne plazme (npr. fuzijske plazme) ujedno i termalne plazme, zato što su im elektronske i ionske temperature vrlo slične. Induktivno vezane plazme su niskotemperaturne netermalne plazme, u kojima je ionska temperatura ujedno i temperatura plina (na približno sobnoj temperaturi od 300 K), a elektronska temperatura im je značajno veća od temperature plina (najčešće između 1 i 5 eV, ali manja od 10 eV).

2.2. Procesi u plazmi

Glavno obilježje plazme je njezin stupanj ionizacije, odnosno procesi kojima nastaju slobodni elektroni i ioni. Općenito postoje tri glavna procesa. Prvi je direktna ionizacija, odnosno jedna nabijena čestica izbacuje vezani elektron iz atoma ili molekule, tako da nakon procesa

⁵ LTE – engl. local thermodynamical equilibrium

ostaju pozitivno nabijeni ion i dva slobodna elektrona. Ovako općenito definirana ionizacija se detaljnije može opisati kao pet različitih procesa.

Direktna ionizacija elektronskim sudarom je elektronska ionizacija neutrala – prethodno nepobuđenih atoma i molekula. Energija tog elektrona mora biti dovoljno velika da do ionizacije dođe u jednom koraku. Taj proces je najčešći u netermalnim plazmama, u kojima postoje velika električna polja, sa malim udjelom pobuđenih neutrala.

Stepenasta ionizacija elektronskim sudarom je elektronska ionizacija već prethodno pobuđenih neutrala. Energije elektrona mogu biti i niže od ionizacijske energije pojedinog atoma ili molekule. Ovaj proces je čest u termalnim (energetskim) plazmama u kojima su stupanj ionizacije, kao i koncentracija pobuđenih neutrala veći.

Ionizacija sudarima s teškim česticama je proces koji se događa prilikom sudara ion-molekula ili ion-atom, ali i prilikom sudara neutrala sa elektronski i vibracijski pobuđenim neutralima. Bitno je da je ukupna energija sudara veća od ionizacijske energije neutrala. U ovom slučaju može doći i do *asocijativne ionizacije* – to je proces pri kojem se dva pobuđena atoma sudare i pri tom se spoje u ioniziranu molekulu i slobodni elektron (to je situacija kada je energija sudara manja od ionizacijske energije pojedinih atoma, ali veća od ionizacijskog potencijala molekule).

Fotoionizacijski procesi – u tim procesima dolazi do sudara neutrala sa fotonom, pri čemu nastaje elektron-ion par. Ovakvi procesi su česti u termalnim (energetskim) plazmama.

Površinska ionizacija je proces prilikom kojeg dolazi do otpuštanja elektrona sa površina čvrstih tijela zbog elektronskih, ionskih i fotonskih sudara ili zbog grijanja same površine. Ovaj proces je bitan za karakteristike plazme u blizini površina čvrstih tijela.

Disocijativno vezanje je drugi bitni proces, u tom procesu slobodni elektron disocira molekulu i pritom se veže za jednu od njih, tako da se tim procesom stvara negativni ion i slobodni atom. Ovaj proces se događa kada se u plazmi nalaze molekule ili atomi koji imaju veliki elektronski afinitet (O_2 , Cl_2 , Cl , O , $F...$). U nekim specifičnim uvjetima (visokotlačne i niskotemperaturne plazme) dolazi i do trećeg procesa kojim se stvaraju nabijene čestice. To je stvaranje kompleksnih iona, pri tom procesu na jedan negativni ion se može vezati jedan ili više neutralnih atoma ili molekula, pri čemu se stvara kompleksni ion [10].

Općenito u plazmi postoji više različitih čestica. Nabijene su elektroni, pozitivni ioni i negativni ioni. Sa druge strane, neutralne čestice mogu biti pobuđene ili u osnovnom stanju.

Elektroni su elementarne negativno nabijene čestice, mase 3-4 reda veličine manje od iona i neutralnih čestica. Zbog male mase elektroni imaju veliku mobilnost i zbog toga lakše prihvaćaju energiju od električnih polja. Elektroni lako prenose energiju na sve ostale komponente plazme i tako ostvaruju ionizaciju, pobuđivanje, disocijaciju ostalih čestica u plazmi. Raspodjela energije elektrona u plazmi (za ravnotežni slučaj $T_e = T_i = T_0$) je prvenstveno ovisna o temperaturi elektrona T_e i tada se ponaša prema **Maxwell-Boltzmannovoj** raspodjeli. Bitna veličina koja određuje ponašanje čestica u plazmi je srednja brzina $\bar{v}$ u Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (2.1)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta, T temperatura plina, a M masa molekule. Može se također odrediti i srednji slobodni put čestice λ . Za konstantnu temperaturu T , taj put ovisi samo o tlaku (obrnuto je proporcionalan):

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2} r^2 p} = \frac{ct}{p} \quad (2.2)$$

gdje je r radijus čestice, p tlak plina, a ct konstanta koja ovisi samo o plinu. Na sobnoj temperaturi za molekularni kisik ct konstanta iznosi $9.1 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$, dok za atomarni kisik iznosi $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ [11]. Srednji slobodni put za atome kisika pri tlakovima od 70–40–10 Pa iznosi 0.4–0.7–2.8 mm, dok na istim tlakovima za molekulu kisika taj put iznosi 0.1–0.2–0.9 mm.

Drugi važni konstituenti plazme su ioni (pozitivni i negativni), koji su u većini slučajeva jednostruko ionizirani (višestruka ionizacija je moguća u jako vrućim plazmama – zvijezde i nuklearni reaktori). Ioni su teške čestice, pa uglavnom ne mogu primiti energiju izravno iz električnog polja zbog čestih sudara i intenzivne izmjene energije prilikom tih sudara. Zbog vrlo čestih sudara raspodjela energije iona u plazmi je uglavnom Maxwell-Boltzmannova, dok je ionska temperatura T_i vrlo bliska temperaturi neutralnog plina T_0 . Elektronske temperature su različite od ionskih zato što zbog male mase elektroni prije dođu u termodinamičku ravnotežu sa

drugim elektronima nego sa ionima i neutralima. Kada se u plazmi uspostavi električno polje, nabijene čestice se preraspodjeljuju. Reakcija nabijenih čestica stvara efekt zasjenjenja polja koji plazmi daje kvazi neutralnu karakteristiku (taj efekt se naziva **Debye–ovo zasjenjenje**). Može se definirati i **Debye–va duljina** λ_D koja predstavlja udaljenost na kojoj potencijal (u Debye–Hückelovoj aproksimaciji potencijal ima ekponencijalnu ovisnost) padne na $1/e$ svoje početne vrijednosti. Zapravo, predstavlja udaljenost izvan koje su naboji zasjenjeni. Za hladne plazme (gdje je $T_e \gg T_i \approx T_o$) λ_D se definira kao:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (2.3)$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuumu, T_e elektronska temperatura, n_e gustoća elektrona u plazmi, dok je e jedinični naboj. Za elektronsku temperaturu od 1 eV i gustoću elektrona u plazmi od 10^{16} m^{-3} , Debye–va duljina iznosi oko 0.1 mm.

Lokalne perturbacije iz neutralnog stanja, odnosno električna polja koja nastaju takvim perturbacijama, nemaju djelovanje izvan Debye–ve kugle (kugla sa radijusom Debye–ve duljine). Zbog manje mase elektroni imaju bolji odziv na električna polja ostvarena takvim perturbacijama. Odziv elektrona se može primijetiti kao elektronske oscilacije koje imaju frekvenciju ω_P koja se naziva plazmena ili Langmuirova frekvencija. Definira se kao:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} = 18\pi \cdot n_e^{1/2} \text{ Hz} \quad (2.4)$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuumu, m_e masa elektrona, n_e gustoća elektrona u plazmi (izražena u jedinici m^{-3}), dok je e jedinični naboj. Za gustoću elektrona od 10^{16} m^{-3} (sa ovakvim plazmama mi radimo) dobija se plazmena frekvencija od 5.64·GHz, što je puno veće nego frekvencija kojom stvaramo RF plazmu (13.56 MHz).

U plazmi stalno postoji više različitih procesa, uz već opisane (direktna ionizacija, disocijacija i stvaranje složenih iona) postoje i mnogi drugi: elektron-ion i ion-ion rekombinacije,

pobuđivanje i disocijacija neutralnih čestica elektronima, relaksacija pobuđenih čestica, otpuštanje elektrona i nestanak negativnih iona i mnogi drugi. Bitna je činjenica da se svi ti procesi mogu podijeliti u dvije grupe: elastične i neelastične. Elastični sudari su sudari čestica kod kojih ne dolazi do promjene unutarnje energije sudarajućih čestica, a sačuvana je i ukupna kinetička energija. Znači, prilikom takvih sudara dolazi samo do raspršenja bez promjene energije. Elastični sudari ne mijenjaju kemijski sastav ili pobuđenja atoma i molekula, ali imaju veliku ulogu u električnoj vodljivosti plazme (difuzno i driftno gibanje), kao i u apsorpciji elektromagnetskog zračenja. Kod neelastičnih sudara dolazi do prijelaza kinetičke energije sudarajućih čestica u unutrašnju energiju. Većina do sad opisanih procesa (ionizacija, disocijacija, pobuđivanje...) su neelastični sudari – kinetička energija elektrona dovodi do promjene unutrašnjih stupnjeva slobode.

Najvažniji parametar koji je potreban za analizu ovakvih procesa je udarni presjek σ . Udarni presjeci za elastične sudare između elektrona i neutralnih atoma (uz tipične dimenzije atoma od 1-3 Å i energije elektrona od 1-3 eV) su između 10^{-15} i 10^{-16} cm², a udarni presjeci za neelastične sudare su još i manji. Također, vrlo bitan parametar je srednji slobodni put λ_{ab} – put koji prođe čestica A bez reakcije A+B odnosno sudara sa česticom B. Srednji slobodni put λ_{ab} (izražen preko udarnog presjeka) se može izračunati ovako:

$$\lambda_{ab} = \frac{1}{n_B \sigma_{ab}} \quad (2.5)$$

gdje je n_B koncentracija čestica B. U primjeru elastičnog sudara elektrona i neutrala, uz koncentraciju neutrala od $n_B = 10^{19}$ cm⁻³ (približno tolike su koncentracije atmosferskih plazmi), srednji slobodni put je približno 10 μm. U slučaju induktivno vezane plazme, kakvu mi koristimo u eksperimentu, koncentracije atoma kisika su dosta manje ($n_B = 10^{15}$ cm⁻³), te je srednji slobodni put značajno veći – oko 1 mm (što je samo malo veće od Debyeve duljine).

Iz srednjeg slobodnog puta i udarnog presjeka se može izračunati stupanj reakcije⁶ R_r . Ako se skupina čestica tipa **a**, sa koncentracijom n_a giba brzinom v_a , i reagira sa skupinom čestica tipa **b**, ima frekvenciju sudara $\nu_{ab} = v_a/\lambda_{ab} = v_a\sigma_{ab}n_b$. Stupanj reakcije je tada:

$$R_r = n_a\nu_{ab} = n_an_bv_a\sigma_{ab} \quad (2.6)$$

u jedinicama $m^{-3}s^{-1}$. Konstanta reakcije⁷ je tada $k_r = v_a\sigma_{ab}$, a mjeri se u jedinicama m^3s^{-1} . Iz ovoga je jasno da vjerojatnost odvijanja reakcije ovisi o koncentracijama reaktanata i o konstanti reakcije.

Ponašanje pobuđenih atoma i molekula je jako važno za razumijevanje plazme. Pobuđenja mogu biti elektronska (za atome i molekule), vibracijska i rotacijska (za molekule). Posljedica visokih elektronskih temperatura (i zbog toga velikih elektronskih energija) u plazmi je velika učestalost elektronskog pobuđivanja atoma i molekula. Energija velikog broja tako pobuđenih atoma i molekula je od 5 do 10 eV. Ukoliko je kvantnim izbornim pravilima dopuštena relaksacija energije takvog stanja u osnovno stanje doći će do emisije fotona (do radijativnog prijelaza). Ovakva elektronski pobuđena stanja se nazivaju **rezonantno pobuđena stanja**. Rezonantna stanja uglavnom imaju kratko vrijeme života (10^{-6} do 10^{-8} s), te zbog toga njihov utjecaj na kinetiku i kemijske reakcije u plazmi nije velik. Ako je zbog kvantnih izbornih pravila zabranjen radijativni prijelaz između energetski višeg i nižeg stanja, vrijeme života tog stanja se značajno produžuje, čak i do $1.4 \cdot 10^5$ s [12]. Takva stanja se nazivaju **metastabilna stanja**. Njihovo dugo vrijeme života je razlog zbog kojeg ta stanja imaju veći utjecaj na kinetiku i kemijske reakcije u plazmi. Metastabilna stanja ne moraju svoju energiju smanjivati samo zračenjem fotona, već preko različitih sudarnih procesa čime direktno utječu na većinu procesa u plazmi.

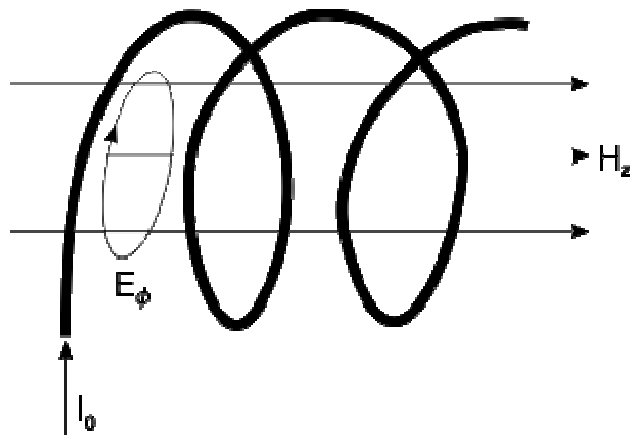
⁶ Engl. reaction rate

⁷ Engl. reaction coefficient

2.3. Stvaranje plazme u laboratoriju

Za stvaranje plazme u laboratorijskim uvjetima koristi se mnogo metoda. Jedan od načina laboratorijskog stvaranja plazme je pomoću visokofrekventnih izvora električne struje. Na ovakav način izbjegava se kontakt između elektrode i plazme, a često niti nema elektroda. Takvi izvori mogu raditi u raznim dijelovima spektra elektromagnetskog zračenja. Najvažniji su radiofrekventno (RF) područje i mikrovalno područje. U ovom radu se razmatra radiofrekventna plazma. Postoje dva načina interakcije plazme sa RF elektromagnetskim poljem⁸: induktivno vezanje i kapacitivno vezanje.

Kako je u ovom radu proučavana induktivno vezana RF plazma, ona će biti detaljnije objašnjena. Općeniti princip nastanka induktivne RF plazme je prikazan na *slici 2.1*.



Slika 2.1 : Stvaranje induktivno vezane plazme

Visokofrekventna izmjenična struja prolazi kroz zavojnicu te inducira visokofrekventno magnetsko polje u smjeru osi zavojnice, na slici 2.1 označeno kao H_z . Magnetsko polje zatim inducira visokofrekventno električno polje u okomitom smjeru, odnosno koncentrično na elemente zavojnice, na slici 2.1 to polje je označeno E_ϕ . Ovako stvorena induktivno vezana plazma može biti prilično snažna, te se može održavati na širokom rasponu snaga. Kako je magnetsko polje koje nastaje unutar zavojnice ovisno o struji u zavojnici, tako je i električno polje ovisno o frekvenciji. Tako je za održavanje električnog polja potrebna frekvencija struje od

⁸ U daljnjem tekstu korištena je kratica EM polje

otprilike 0.1 do 100 MHz. Ovako jake plazme i izvori mogu stvarati veliki šum i interferirati sa radio komunikacijama, a da bi se to izbjeglo koristi se nekoliko standardnih frekvencija koje su oslobođene za korištenje u ovakvim izvorima. Najpoznatija od njih je na 13.56 MHz kakva se i koristi u našem eksperimentu (a vrlo često se koristi i standardna frekvencija na 27.12 MHz). Uz inducirana električna polja, pojavljuje se i statičko električno polje. Takvo polje je posljedica činjenice da se pri korištenju RF izvora na zavojnici stvara razlika potencijala. U plazmi može doći i do promjene moda, tj. promjene dominantnog polja. Na nižim snagama (te nižim elektronskim gustoćama) je statičko električno polje veće od induciranog polja, i taj mod se naziva ***E-mod***. Kada se ulazna snaga poveća iznad neke kritične vrijednosti, dolazi do značajnog povećanja intenziteta i elektronske gustoće, tada inducirano polje dominira nad elektrostatskim i takav se mod naziva ***H-mod***.

2.4. Spektroskopska analiza plazme

Plazma se može analizirati pomoću velikog broja eksperimentalnih tehnika. Važna i jednostavna metoda za analizu plazme je optička spektroskopija, točnije emisijska spektroskopija. Kao što je već napomenuto u plazmi postoji veliki broj atoma i molekula koji se nalaze u pobuđenom stanju. Jasno je da stalno dolazi do relaksacije tih pobuđenih atoma prema osnovnom stanju, odnosno do prijelaza elektrona sa višeg u niže energetska stanje:

$$h \cdot \nu_{ij} = E_i - E_j \quad (2.7)$$

gdje h Planckova konstanta, ν_{ij} frekvencija zračenja, E_i energija višeg stanja i E_j energija nižeg stanja. Znači, u plazmi stalno nastaje elektromagnetsko zračenje koje može biti i ponovno apsorbirano u plazmi (dok ne dođe do ruba plazme). Najčešće se može pretpostaviti da je plazma optički tanka, što znači da u većem dijelu spektra zračenja koje nastaje u plazmi nema ponovne apsorpcije.

Vjerojatnost spontanog elektronskog prijelaza iz višeg u niži diskretni nivo je dana sa:

$$\frac{dP_{i \rightarrow j}}{dt} = A_{i \rightarrow j} \quad (2.8)$$

gdje je $A_{i \rightarrow j}$ Einsteinov koeficijent spontane emisije. Uz pretpostavku termodinamičke ravnoteže između zračenja i sistema, koncentracije atoma u višem stanju n_i i koncentracije atoma u nižem stanju n_j su povezane preko Boltzmannovog zakona:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \times \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{T} \right) \quad (2.9)$$

gdje su g_i i g_j statističke težine za pojedini nivo, $\hbar\omega$ energijska razlika između dvaju nivoa, a T temperatura pobuđenja.

Za dobivanje informacija o stanju sistema najvažniji parametar je intenzitet. Intenzitet se definira kao:

$$I = \varepsilon(\nu) \cdot h\nu_{i \rightarrow j} \cdot n_i \cdot A_{i \rightarrow j} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \quad (2.10)$$

gdje su $\varepsilon(\nu)$ spektralni odziv sistema za detekciju, ν frekvencija emitiranih fotona, V volumen iz kojeg se detektira zračenje (to je zapravo dimenzija izvora), Ω prostorni kut detekcije, $A_{i \rightarrow j}$ Einsteinov koeficijent spontane emisije, i n_i koncentracija atoma u danom stanju. Relacija (2.10) vrijedi za optički tanko sredstvo (odnosno za slučaj zanemarive reapsorpcije zračenja).

Primjećuje se da se uvrštavanjem relacije (2.9) za koncentraciju atoma u više pobuđenom stanju u relaciju (2.10) dobiva veza između apsolutnog intenziteta i temperature pobuđenja u plazmi. Problem može stvarati činjenica da ta veza ovisi o mnogim parametrima ($A_{i \rightarrow j}$, $\varepsilon(\nu)$, ...) koji ne moraju biti poznati za svaku spektralnu liniju. Zbog toga se može koristiti poznata spektroskopska metoda – **Boltzmannov dijagram**. U ovom slučaju razmatra se omjer intenziteta

više spektralnih linija, ali samo one linije koje imaju isto konačno stanje. Omjer intenziteta je tada:

$$\frac{I_{i \rightarrow j}}{I_{k \rightarrow j}} = \frac{A_{i \rightarrow j} \cdot \nu_{i \rightarrow j} \cdot g_i \cdot e^{-E_i/k_B T}}{A_{k \rightarrow j} \cdot \nu_{k \rightarrow j} \cdot g_k \cdot e^{-E_k/k_B T}} \quad (2.11)$$

Gdje su sa i, k označeni viši nivoi, a sa j konačni nivo. Logaritmiranjem i sređivanjem izraza (2.11) dobije se [13]:

$$\ln \left(\frac{I_{i \rightarrow j}}{I_{k \rightarrow j}} \right) = \ln(KONST) - \frac{E_i - E_k}{k_B T} \quad (2.12)$$

Primjećuje se da je relacija (2.12) zapravo jednačba pravca, a koeficijent smjera tog pravca je $1/k_B T$, pa se uvrštavanjem mjerenih intenziteta i poznatih energija pobuđenih stanja lako dobiva temperatura pobuđenja. Naravno, jasno je da je potrebno imati mjerenje intenziteta barem tri spektralne linije koje su posljedica relaksacije u isto konačno stanje i da je medij u LTE.

2.5. Struktura i širenje spektralne linije

Za detaljnu analizu spektralnih linija zračenja iz plazme bitno je poznavati strukturu i profil spektralne linije. Pobuđeno stanje atoma E_i ima konačno vrijeme života (odnosno konačnu vjerojatnost relaksacije u niže stanje). Vrijeme života je obrnuto proporcionalno Einsteinovim koeficijentu $A_{i \rightarrow j}$: $\tau = A_{i \rightarrow j}^{-1}$. Prema kvantno – mehaničkim relacijama neodređenosti, energetski nivo E_i nije apsolutno tanak, već ima širinu $\Delta E \propto \hbar/\tau = \hbar A_{i \rightarrow j}$, znači da emitirani foton ima **prirodnu širinu spektralne linije** $\Delta\omega = A_{i \rightarrow j}$, ta širina ne ovisi o vanjskim utjecajima i posljedica je same prirode kvantne mehanike. Tipično, ta širina je vrlo mala $\Delta\omega \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$. Prirodna širina linija uglavnom ima oblik *Lorentzovog profila*.

U stvarnosti spektralne linije imaju puno veću širinu od upravo opisane prirodne širine linija. Postoje tri glavna razloga za širenje linija u realnim uvjetima.

Dopplerovo širenje spektralnih linija je posljedica gibanja izvora zračenja. Zbog termalnih efekata atomi i molekule se gibaju, a brzine tog gibanja mogu biti velike (npr. u plinu ili u plazmi). Detektor koji miruje opaža fotone koji imaju frekvenciju promijenjenu prema formuli za Dopplerov pomak $\omega = \omega_{i \rightarrow j} \left(1 \pm \frac{v_x}{c}\right)$, ovisno o smjeru gibanja atoma (prema ili od detektora). Dopplerov doprinos profilu linije brzo (eksponencijalno) pada za pomak frekvencije od centralne frekvencije, takav oblik sa niskim “krilima” linije se naziva Gaussov profil. Poluširina Dopplerovog profila spektralne linije je:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{i \rightarrow j}} = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{T(K)/A} \quad (2.13)$$

gdje je $T(K)$ temperatura plina (u Kelvinima), a A atomska masa čestice koja emitira zračenje. Za atome kisika na 300 K, za opaženu atomsku liniju na $\lambda = 777.4$ nm širenje iznosi samo $\Delta\lambda = 0.0024$ nm. Jasno je da je Dopplerovo širenje najizraženije na visokim temperaturama i za lake čestice. Za vodik, linija H_β na $\lambda = 486.1$ nm, pri temperaturi $T = 10000$ K širenje iznosi $\Delta\lambda = 0.035$ nm, što pokazuje da čak i na visokim temperaturama i za lagane atome Dopplerovo širenje nije jako izraženo.

Sudarno širenje (širenje tlakom) spektralnih linija je posljedica stalnih sudara čestica u plazmi sa drugim česticama. U vremenu sudara faza elektromagnetskih oscilacija se mijenja slučajno, tako da su oscilacije harmoničke samo između sudara. Širenje spektralnih linija zbog širenja tlakom je dosta značajno sa višim tlakovima te je značajnije od širenja zbog prirodne širine.

Starkovo širenje spektralnih linija se pojavljuje u situaciji kada je gustoća nabijenih čestica u plazmi dovoljno velika (stupanj ionizacije mora biti barem 10^{-2}) da električna polja utječu na energetske nivoe atoma. Postoje dvije različite podvrste Starkovog efekta.

Prva je kada efekt uzrokuju električna polja teških iona. Tada (za sporo gibajuće ione) Starkov efekt se opisuje statistički pomoću *kvazistatičke aproksimacije*, u tom slučaju na atom djeluju električna polja najbližih susjeda (efektivno atom se stalno nalazi u međudjelovanju s ionima). Ta

električna polja se mogu procijeniti na: $E \propto e^2/r^2 \propto n_e^{2/3}$, gdje je r prosječna udaljenost između nabijenih čestica, a n_e elektronska gustoća.

Promjena valne duljine zbog utjecaja susjednih iona je (na primjeru kisikove atomske linije na 777.4 nm, glavni kvantni broj je n=3) [14]:

$$\Delta\lambda_S \approx \frac{3e^2 a_0 n(n-1) \lambda_{nk}^2 \cdot n_e^{2/3}}{8\pi^2 \varepsilon_0 \hbar c} = 6.7 \cdot 10^{-12} \text{ nm} \cdot (n_e(\text{cm}^{-3}))^{2/3} \quad (2.14)$$

gdje je a_0 Bohrov radijus, a λ_{nk} valna duljina osnovne linije.

Starkovo širenje u slučaju induktivno vezane plazme sa elektronskom gustoćom od $n_e = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (najviša elektronska gustoća plazme u eksperimentu), te za kisikovu liniju na 777.4 nm (glavni kvantni broj je n=3) iznosi: $\Delta\lambda_S = 0.067 \text{ nm}$, što je ispod mogućnosti detekcije spektrometra.

Starkov efekt može biti i induciran električnim poljima brzih elektrona, a tom slučaju radi se od *sudarnoj aproksimaciji*. Sada atom koji emitira zračenje većinu vremena nije u nikakvoj interakciji, osim u kratkom vremenu interakcije sa brzim elektronom. Takav efekt je proporcionalan koncentraciji slobodnih elektrona.

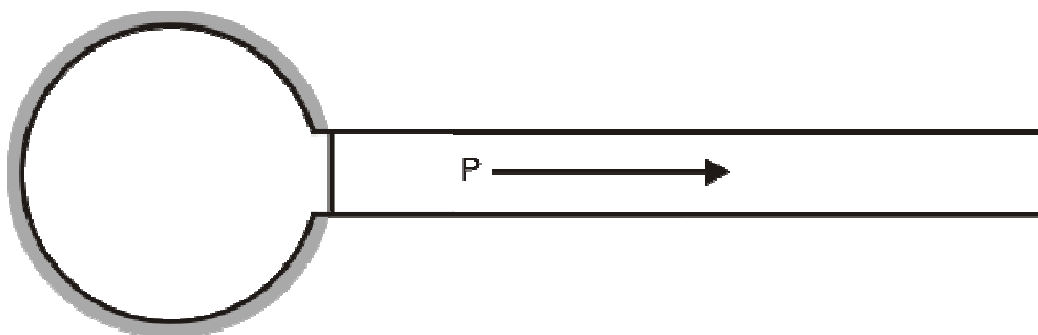
Ukupan Starkov efekt koji je posljedica električnih polja iona i elektrona se za H_β liniju na 486.1 nm je:

$$\Delta\lambda_S \approx \alpha_{1/2} \cdot (2.5 \cdot 10^{-9}(\text{nm})) \cdot (n_e(\text{cm}^{-3}))^{2/3} \quad (2.9)$$

gdje je $\alpha_{1/2}$ parametar koji ovisi o koncentraciji elektrona n_e i elektronskoj temperaturi T.

2.6. Katalitička sonda

Osim spektroskopskim metodama analize, plazma je u ovom radu analizirana i pomoću optičke katalitičke sonde. Optička katalitička sonda mjeri koncentracije atoma u plazmi, a djeluje na principu rekombinacije atoma na površini sonde, odnosno vezanja atoma iz plazme sa atomom na površini (npr. reakcija $O + O \rightarrow O_2$). Bitno je da se pri rekombinaciji dvaju atoma oslobodi energija koja je približno jednaka energiji vezanja molekule kisika. Manji dio te energije preuzmu molekule u obliku vibracijske energije, a veći dio preuzme kruto tijelo u obliku povećanja unutarnje energije. Mjerenjem te energije koja se generira rekombinacijom atoma na površini sonde može se izračunati gustoća atoma u blizini sonde. Sonda se zagrijava, dok ne dostigne ravnotežnu temperaturu, a nakon gašenja plazme sonda se hladi. Iz brzine hlađenja (grijanja) pri isključivanju (uključivanju) plazme računa se gustoća atoma. Optička katalitička sonda je prikazana na *slici 2.2*.



Slika 2.2 : Optička katalitička sonda

Na slici je sivom bojom označen dio sonde koji je prekriven katalitičkim materijalom (u ovom slučaju to je nikal), a promjer vrha sonde iznosi otprilike 300 μm [15]. U plazmi se na vrhu sonde stvori tanki sloj stabilnog oksida čiji je rekombinacijski koeficijent poznat i iznosi 0.27 [16]. Zagrijavanjem katalitičkog materijala, taj vrh sonde se ponaša kao crno tijelo, odnosno zrači prema Planckovom zakonu. To zračenje (na slici označeno kao energetski tok P) se optičkim

vlaknom prenosi do detektora (IR fotodiode) i tako se određuje temperatura sonde. Iz promjene temperature u vremenu izračunava se gustoća atoma.

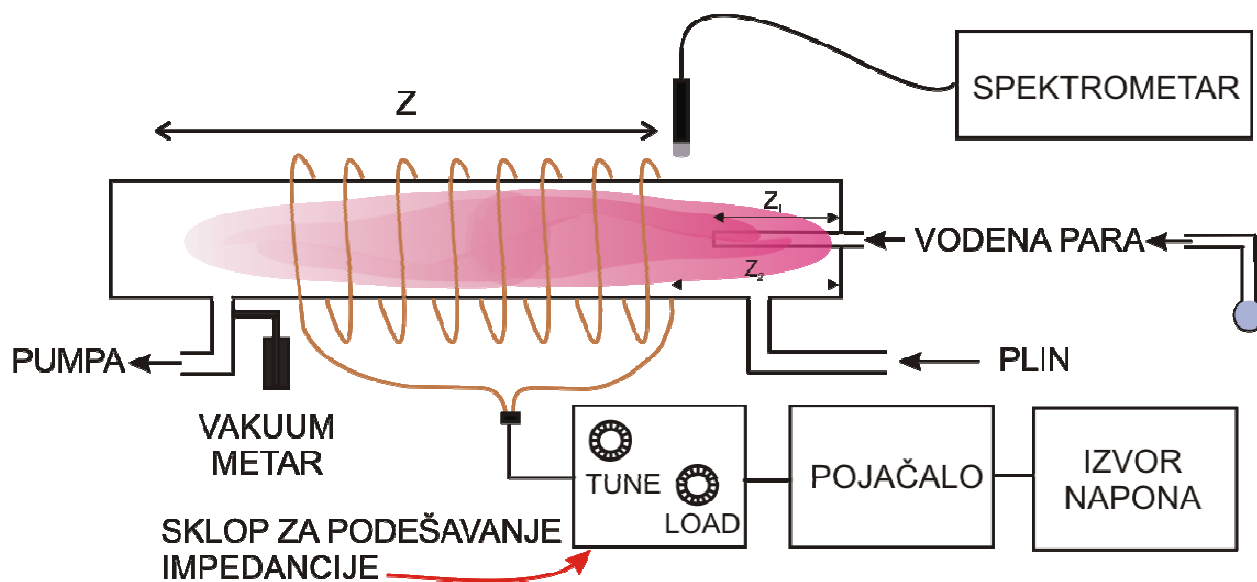
Na *slici 2.3* je prikazan vrh katalitičke sonde, snimljen mikroskopom *Digital Blue QX3+* sa povećanjem od 60 puta, nakon izvršenih mjerenja u plazmi.



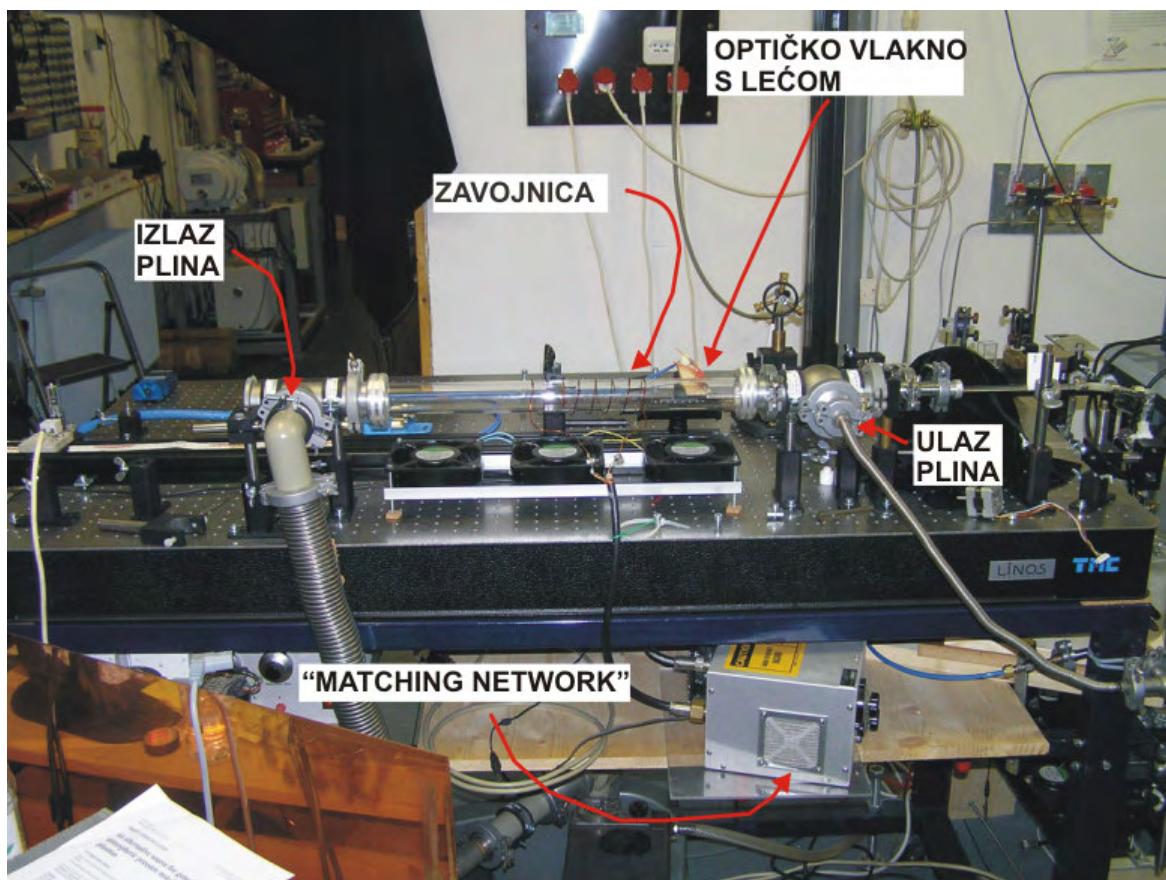
***Slika 2.3 :** Vrh optičke katalitičke sonde, snimljen mikroskopom sa povećanjem od 60 puta, nakon mjerenja.*

3. Eksperimentalni postav

Glavni cilj cijelog eksperimenta je stvaranje hladne plazme, a zatim njena spektroskopska analiza. Za stvaranje plazme i njenu analizu korišten je postav kakav je prikazan shematski na *slici 3.1*, te fotografiran na *slici 3.2*. Sastoji se od staklene cijevi od borosilikatnog stakla (takvo staklo je prozirno za valne duljine veće od 300 nm, pa i za infracrveno područje) duljine 45 cm, unutarnjeg promjera 3.8 cm, te vanjskog promjera 4 cm. Na cijev je u osam namotaja namotana lakirana bakrena žica promjera 1.5 mm, ukupna duljina zavojnice je 14 cm. Zavojnica se mogla pomicati uzduž cijevi (na slici je položaj zavojnice u odnosu na rub cijevi označen sa Z_2).



Slika 3.1: Shema eksperimentalnog postava.



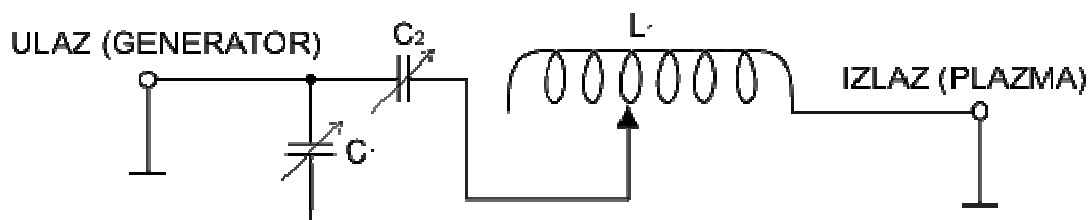
Slika 3.2: Fotografija eksperimentalnog postava.

Staklena cijev je priključena na rotacijsku vakuumsku pumpu *Speedivac ED75* pomoću koje je moguće postići vakuum sve do 1 Pa. Tlak je mjereno pomoću *MKS Baratrona* – tlakomjera koji je postavljen na izlaznoj cijevi. Plin je u staklenu cijev uveden s desne strane, a protok plina je mjereno mehaničkim mjeracom protoka *Cole-Palmer* kojim su izmjereno protoci od 30 do 100 ml/min.

Kao izvor napona korišten je *Hameg HM8131-2* generator. Njime je stvaran sinusoidalni puls amplitude od 0.2 do 1.2 V i frekvencije 13.56 MHz, koji je provjeravan na osciloskopu *Trio CS-2110* (da bi se uočila bilo kakva izobličenja signala). Signal je zatim pojačan radio-frekventnim *RIZ SW KV 300 W VF* pojačalom. Na pojačalu je i očitana snaga koja se isporučuje sistemu. Pojačalo može prenositi snagu i do 300 W, a na njemu se mogu promatrati prenesena i reflektirana komponenta snage. Omjer prenesene P_F (forward power) i reflektirane snage P_R

(reverse power) mora biti najmanje $P_F:P_R = 3:1$ da dođe do izboja, odnosno do uspostavljanja plazme.

Signal tada dolazi na jedan od najbitnijih dijelova eksperimentalnog postava – sklop za podešavanje impedancije (engl. matching network) *Manitou Systems MTK-600-L-13*. Taj sklop služi za podešavanje impedancije plazme u odnosu na impedanciju RF izvora koja iznosi $50\ \Omega$. U sklopu se koristi tzv. "L" izvedba kruga koja je prikazana na *slici 3.3*.



Slika 3.3: shema sklopa za podešavanje impedancije

Ovaj električni krug se sastoji od zavojnice induktiviteta $L_1 = 0.9\ \mu\text{H}$, promjenjivog paralelno spojenog odvodnog kondenzatora (engl. shunt) $C_1 = 1000\ \text{pF}$ i serijski spojenog kondenzatora $C_2 = 488\ \text{pF}$ (pomoću tog kondenzatora se može optimizirati opterećenje i za najmanje impedancije) [17]. Radi se o vakuumskim promjenjivim kondenzatorima, a nazivaju se *LOAD* i *TUNE* (C_1 i C_2).



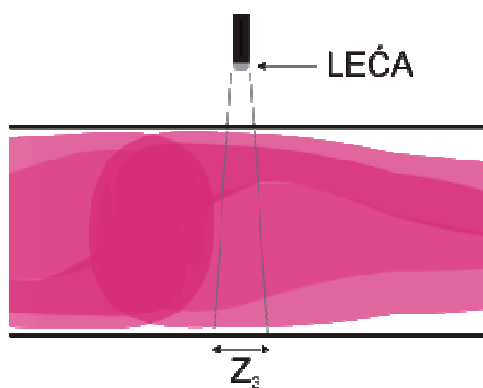
Slika 3.4: unutrašnjost sklopa za podešavanje impedancije

Na *slici 3.4* označena je zavojnica L_1 (kojoj može također biti promjenjen induktivitet, smanjivanjem broja namotaja), te promjenivi kondenzator C_2 (C_1 se nalazi iza C_2 i ne vidi se na

ovoj fotografiji). Promjenama kapaciteta tih kondenzatora postiže se optimalna podešenost između impedancija opterećenja i generatora, te se tako postiže maksimum prenesene snage sa izvora (minimizira se reflektirana snaga).

Potrebno je napomenuti da se unutar cijevi nalazi staklena kapilara vanjskog promjera 6 mm, unutrašnjeg promjera 1 mm i duljine 5 cm (koja je označena sa Z_1 na *slici 3.1*). Kapilara je pri kraju zataljena i ima rupicu od oko 100 μm kroz koju je moguće u cijev ubacivati pare raznih tekućina [4]. Ta kapilara je posebno bitna jer mijenja kapacitivna svojstva cijevi, odnosno dolazi do efektivnog loma simetrije cijevi (plazma ima malo drugačiji oblik na desnoj strani). Zagrijavanje cijevi tijekom eksperimenta nije jako izraženo, ali su ipak ispod cijevi postavljeni mali ventilatori koji hlade cijev, tj. održavaju je na približno sobnoj temperaturi.

Optičko vlakno sa lećom koje prikuplja svjetlost koja dolazi iz plazme je prvi korak u detekciji. Vlakno se sastoji od sedam spojenih vlakana i dugačko je 2 m. Na kraju vlakna se nalazi leća **74-UV** promjera 5 mm, fokalne duljine od 10 mm, koja je propusna za zračenje između 200 i 2000 nm. Bitna karakteristika je divergencija snopa manja od 2° , što znači da leća skuplja svjetlost iz sloja cijevi širokog najviše $Z_3 = 5.5$ mm (prikazano na *slici 3.5*). Tako mala divergencija snopa ne vodi do velikih problema u prostornoj rezoluciji, odnosno razlikovanju između specifičnih područja u plazmi.



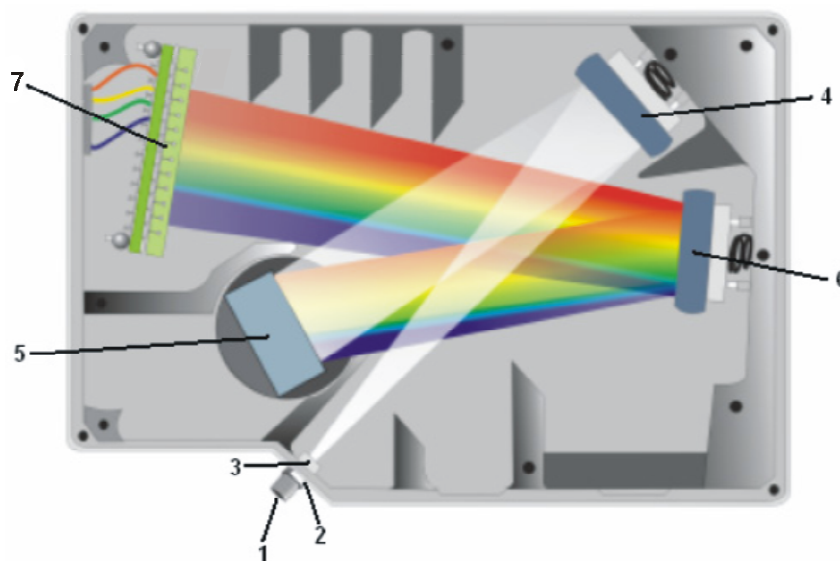
Slika 3.5: Divergencija snopa leće

Optičko vlakno sa lećom nalazi se na pomičnom postolju koje se može pomicati cijelom dužinom cijevi i od same cijevi je udaljeno 4 mm. Snimanje spektara se izvodi pomoću **Ocean**

Optics LIBS 2000+ spektrometra koji se sastoji od sedam minijaturnih spektrometara **HR 2000**. Svaki minijaturni spektrometar ima različitu optičku rešetku, tj. različiti broj zareza rešetke (od 600 do 1800 zareza po milimetru), svaki spektrometar pokriva jedno područje spektra. **HR 2000** spektrometar je prikazan na *slici 3.6*, dok je na *slici 3.7* prikazan njegov princip rada.

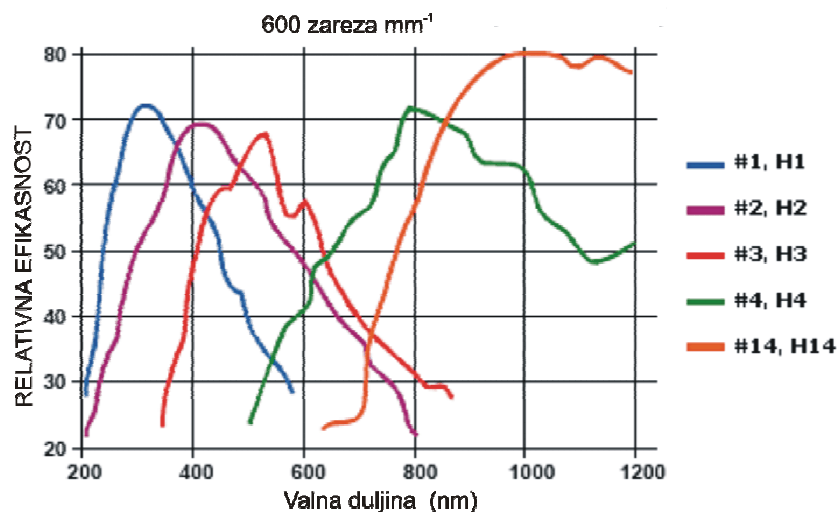


Slika 3.6: Minijaturni spektrometar HR 2000

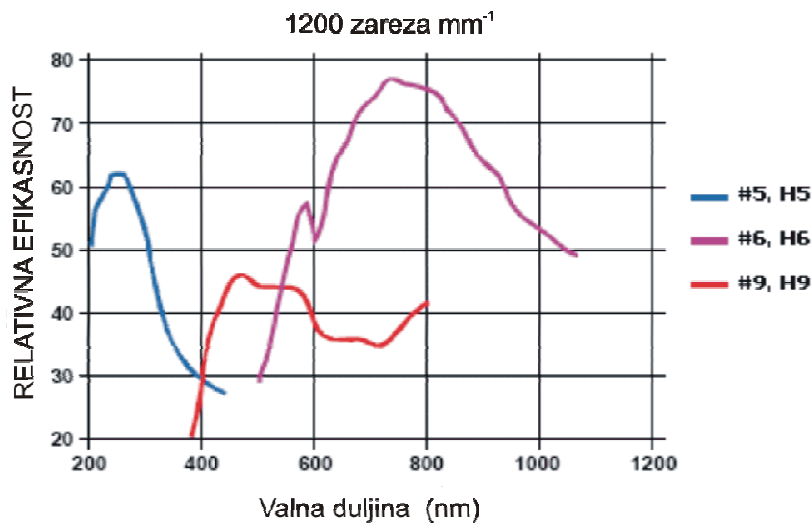


Slika 3.7: Princip rada minijaturnog spektrometra HR 2000 i najvažniji dijelovi. **1** – SMA konektor, **2** – ulazna pukotina (dimenzija pukotine određuje rezoluciju), **3** – filter (spriječava ulazak zračenja osim na traženim valnim duljinama), **4** – kolimacijsko zrcalo (usmjerava svjetlost na rešetku), **5** – difrakcijska rešetka, **6** – fokusirajuće zrcalo (fokusira svjetlost na CCD detektor), **7** – CCD detektor (pretvara optički u digitalni signal koji se zatim analizira na računalu).

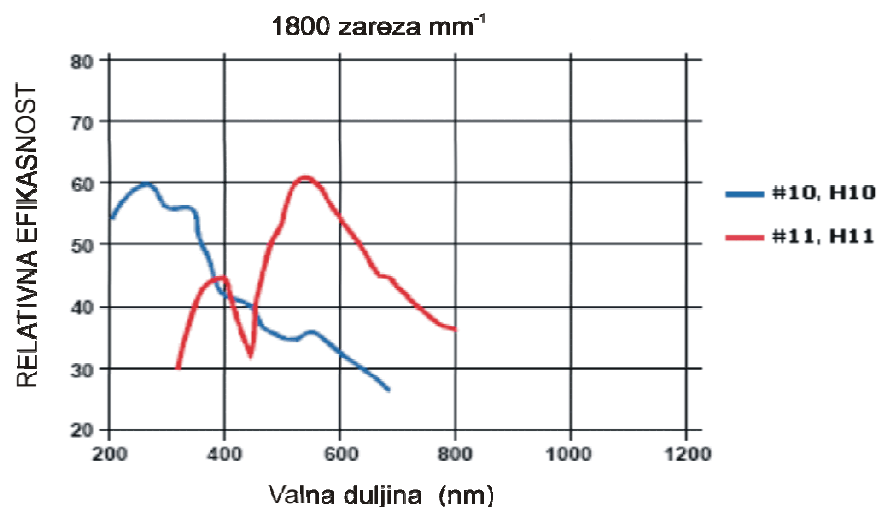
Efikasnost rešetki, odnosno optimalno područje rada u ovisnosti o valnoj duljini koju je izmjerio proizvođač [18] prikazana je na *slikama 3.8, 3.9 i 3.10*.



Slika 3.8: Efikasnost rešetki sa 600 zarezova mm^{-1} u ovisnosti o valnoj duljini, preuzeto sa [18].



Slika 3.9: Efikasnost rešetki sa 1200 zarezova mm^{-1} u ovisnosti o valnoj duljini, preuzeto sa [18].

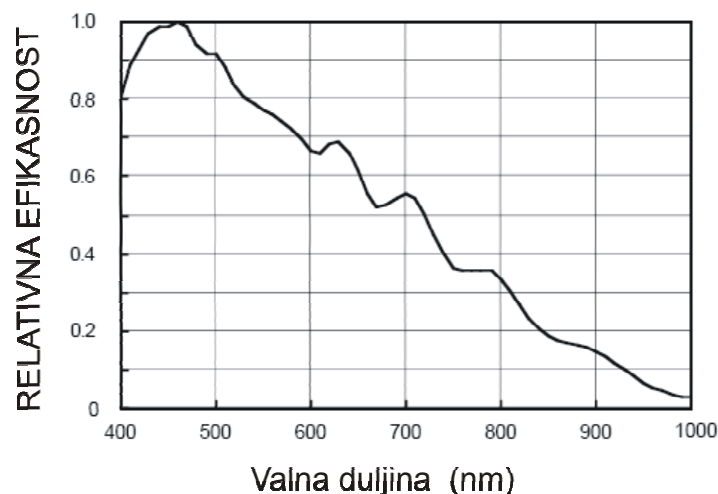


Slika 3.10: Efikasnost rešetke sa 1800 zarezova mm^{-1} u ovisnosti o valnoj duljini, preuzeto sa [18].

Spektralna rezolucija svakog od minijturnih spektrometara ovisi o broju zarezova na rešetki, kao i o širini ulazne optike (u našem slučaju ulazne pukotine). Povećanjem broja zarezova se povećava rezolucija spektrometra, ali se tim povećanjem smanjuje spektralni raspon i snaga signala. Smanjenje promjera ulazne pukotine ili optičkog vlakna također povećava rezoluciju, ali i smanjuje snagu signala. Ukupna spektralna rezolucija LIBS 2000+ spektrometra je postignuta optimalnom kombinacijom ova dva efekta i iznosi 0.1 nm u području između 200-980 nm.

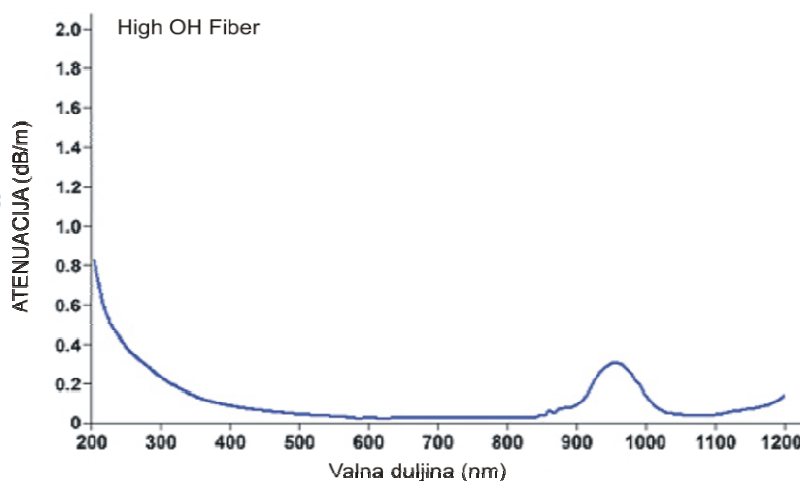
Snimanje spektara se izvodi pomoću **Sony ILX-511** CCD linearnog detektora, po jedan za svaki minijturni spektrometar. Svi detektori imaju ukupno 14336 piksela, odnosno svaki od njih ima 2048 piksela (dimenzije piksela su $14 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$), a detektori imaju 12 bitnu A/D konverziju. Detektor može mjeriti i do 4000 jedinica⁹ u intenzitetu, a za jednu jedinicu nije uvijek potreban isti broj fotona, npr. na 400 nm je potrebno 75 fotona, a na 600 nm 41 foton za jednu jedinicu. Osjetljivost cijelog sistema, odnosno veza između stvarnog signala i detektiranog signala nije ista za sve valne duljine, te ovisi o mnogo parametara. To su odziv detektora, gubici u optičkom vlaknu, efikasnost rešetke, odziv ulazne optike, te efekti tamne struje. Odziv CCD detektora je prikazan na **slici 3.11**, te pokazuje da detektor ima manju efikasnost na većim valnim duljinama.

⁹ Engl. counts



Slika 3.11: Efikasnost Sony ILX–511 CCD detektora u ovisnosti o valnoj duljini [19]

Gubici unutar optičkog vlakna sa visokim koncentracijama OH molekule¹⁰ prikazani su na **slici 3.12**, a posljedicu su apsorpcije unutar optičkog vlakna (apsorpcija u vrpčama OH molekule oko 900 nm), kao i UV području



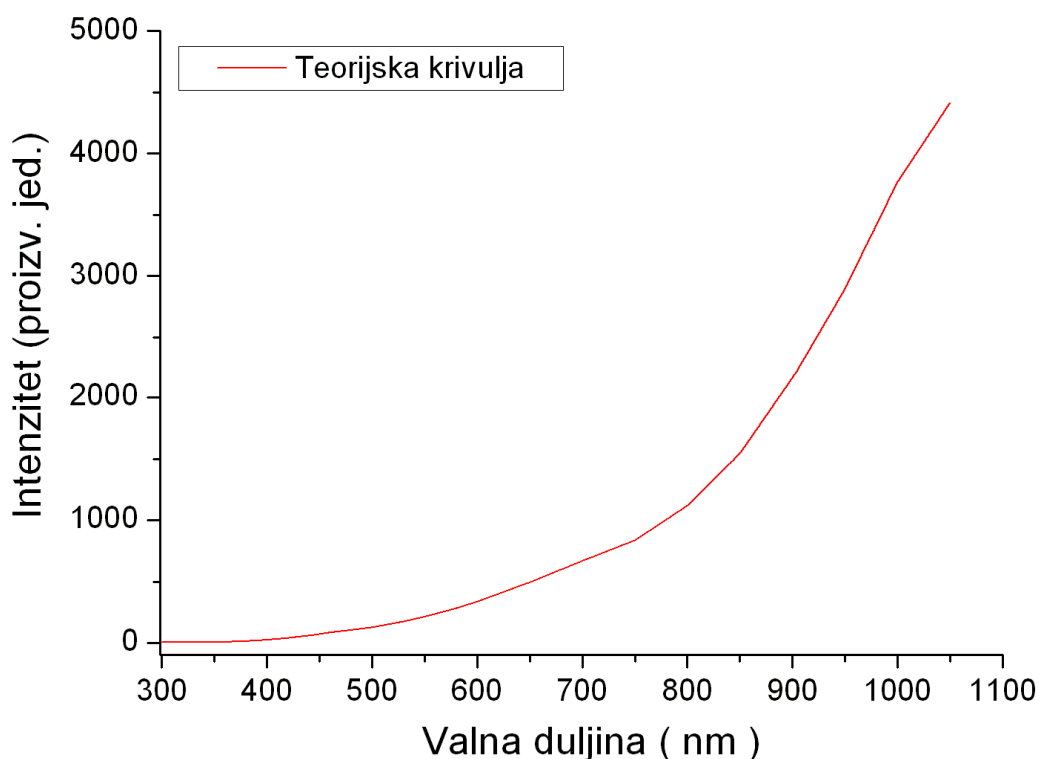
Slika 3.12: Gubici unutar optičkog vlakna u ovisnosti o valnoj duljini [20]

Efikasnost rešetke je već spomenuta (**slike 3.8, 3.9 i 3.10**) i može imati veliki utjecaj na osjetljivost sistema. Sličan utjecaj može imati i odziv ulazne optike, kao i utjecaj tamne struje. Bitan parametar je i vrijeme integracije, tj. koliko je dug vremenski interval u kojem se snima spektar (može biti između 2 milisekunde i 2 sekunde). Primjećeno je da za mala integracijska vremena (ili male intenzitete) uopće ne dolazi do reakcije detektora na pobudu (za jednu jedinicu

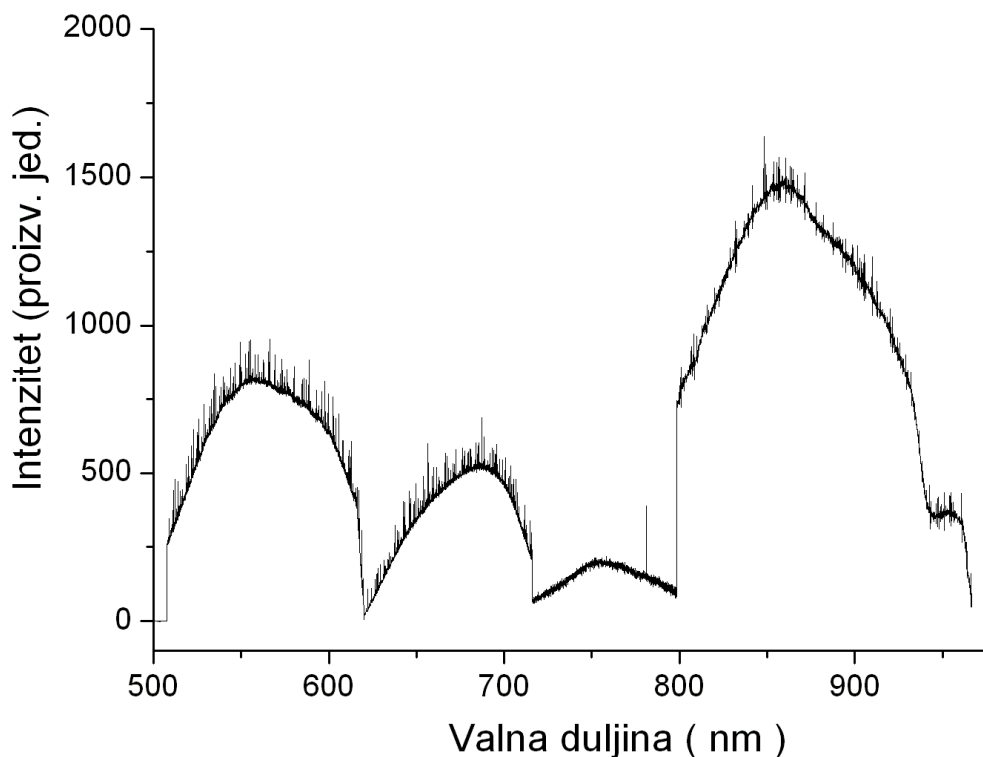
¹⁰ Engl. High OH fiber

je potrebno i do 30-tak fotona više na manjim valnim duljinama nego na većim), te su stoga manje valne duljine značajno podcijenjene u odnosu na veće.

Kako spektralni odziv nije jednak za svih sedam područja, potrebno je prije mjerenja izvršiti kalibraciju spektrometra. Kalibracija je napravljena pomoću poznatog svjetlosnog izvora, odnosno lampice ***Ocean Optics LS-1-CAL***. Teorijski poznati spektar zračenja te lampe je prikazan na *slici 3.13* (zračenje crnog tijela), a snimljeni spektar je prikazan na *slici 3.14*.



Slika 3.13 : Teorijski spektar lampe LS-1-CAL (spektar zračenja crnog tijela).



Slika 3.14 : Snimljeni spektar lampe LS-1-CAL .

Primjećuje se da svaki od spektrometara u različitim područjima valnih duljina ima sličan oblik odziva, prema rubovima područja osjetljivost sistema pada. Iz omjera intenziteta snimljenog spektra lampe i teorijskog spektra dobivena je kalibracijska krivulja pomoću koje su kalibrirani svi spektri koji su razmatrani za daljnju analizu.

Spektri su kontrolirani i snimani na osobno računalo pomoću posebnog potprograma koji je napisan unutar **LabVIEW** programskog paketa. Taj potprogram omogućuje kontrolu mnogih parametara koji su ključni za odvijanje eksperimenta. Najvažniji parametar je vrijeme integracije, tj. koliko je dug vremenski interval u kojem se snima spektar (može biti između 2 i 2000 ms). Ostali parametri su: ukupno vrijeme trajanja snimanja, lokacija snimanja na računalu te vremenski razmak između dva intervala snimanja (nije mijenjan tijekom eksperimenta).

Program omogućuje i snimanje tamnog spektra (spektar laboratorijske pozadine) koji se oduzima od spektra plazme i tako se dobije spektar bez pozadinskih svjetlosnih izvora (koji se uvijek mogu uočiti, iako je laboratorij zamračen). Na ovaj način se također isključuje i efekt tamne struje u detektoru.

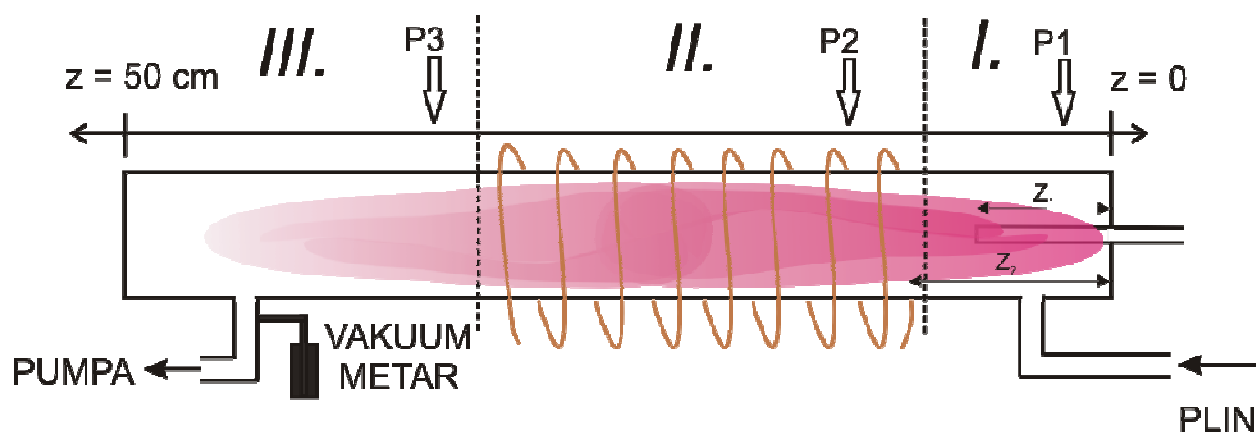
Plazma je fotografirana i CCD digitalnim fotoaparatom *Olympus C-765*, s optičkim uvećanjem od 10 puta i rezolucijom od 4 megapiksela.

4. Rezultati

4.1. Kisikova plazma

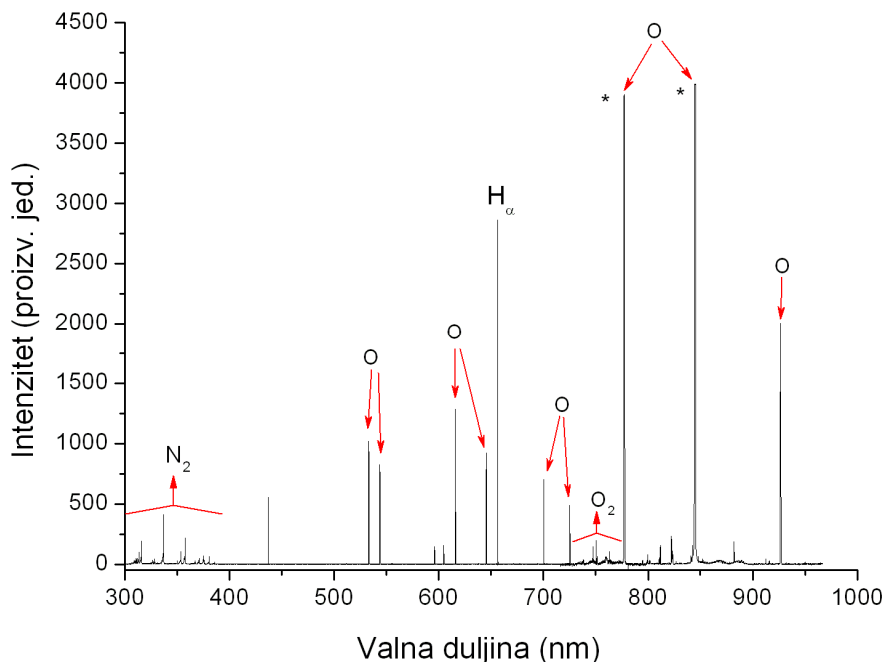
Spektroskopska mjerenja u induktivnoj kisikovoj plazmi zahtijevaju kontrolu mnogih parametara. Zbog toga je prvo potrebno izvršiti mjerenje pri kojim se na zadanim parametrima (tlaku i snazi), pronalazi optimalna pozicija na koju se postavlja optičko vlakno pomoću kojeg se snimaju spektri. Također je u prvom mjerenju izvršena i identifikacija svih atomskih i molekulskih linija i vrpce koje se pojavljuju u spektrima.

Pri izmjerenom tlaku O_2 u cijevi od 40 Pa, uključen je uređaj (*slika 3.1*), pri snazi od 250 W, te je dobivena plazma. Snimani su spektri plazme na različitim dijelovima cijevi, odnosno na mjestima različitih uvjeta plazme, a mogu se razlikovati tri područja. Područje između početka cijevi i početka zavojnice (označeno sa *I.*), područje unutar zavojnice (označeno sa *II.*), te područje nakon zavojnice (označeno sa *III.*), kao što je označeno na *slici 4.1*. Potrebno je naglasiti da je u ovom slučaju zavojnica bila postavljena otprilike u središnji dio cijevi, tj. udaljenost zavojnice od početka cijevi je $Z_2 = 12$ cm.

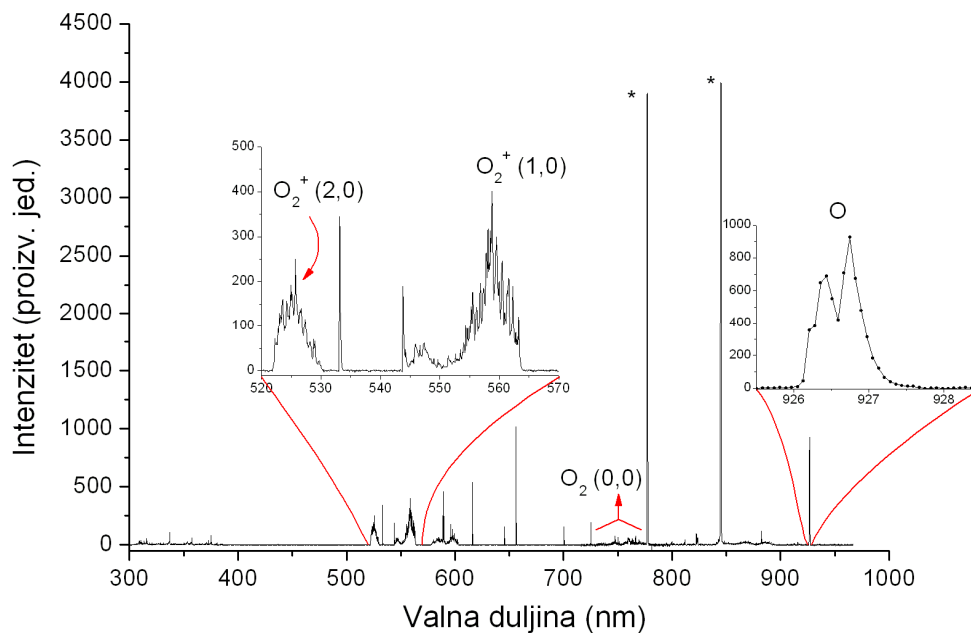


Slika 4.1 : Prikaz pozicija na kojima se nalazilo optičko vlakno. P1 je pozicija na $z = 1$ cm , P2 je pozicija na $z = 15$ cm , a P3 je pozicija na $z = 27$ cm.

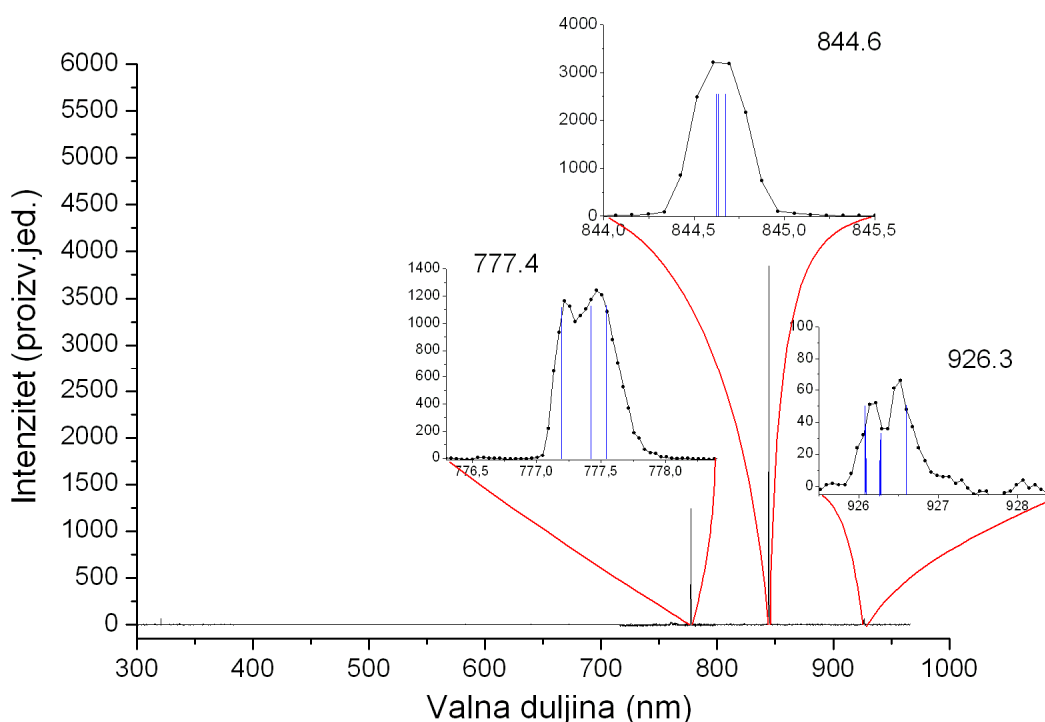
Spektri (*slika 4.2* , *slika 4.3* i *slika 4.4*) su snimani sa integracijskim vremenom spektrometra od 1 s i u rasponu od 300 nm do 970 nm, iako spektrometar može snimati i do 200 nm borosilikatna cijev nije prozirna za valne duljine zračenja manje od 300 nm.



Slika 4.2 : Snimljeni spektar na poziciji P1 (prije zavojnice, $z = 1$ cm), simbolom * su označene dvije dominantne kisikove linije (777.3 nm i 844.6 nm) koje se nalaze u zasićenju.



Slika 4.3 : Snimljeni spektar na poziciji P2 (na početku zavojnice, $z = 15$ cm), simbolom * su označene dvije dominantne kisikove linije (777.3 nm i 844.6 nm) koje se nalaze u zasićenju.



Slika 4.4 : Snimljeni spektar na poziciji P3 (poslije zavojnice, $z = 27$ cm).

Na prethodnim slikama identificirane su atomske i molekulske linije koje se pojavljuju u spektrima plazme u tri karakterična područja plazme. Između ostalog, na **slici 4.2** primjećuju se molekularni spektri dušika – gotovo kompletna 2. pozitivna vrpca¹¹ - (1,0) , (0,0) , (0,1) i ostale vibracijske i rotacijske vrpce. Dušik u spektru je posljedica činjenice da nemamo potpuno idealni vakuum, već postoji bazni tlak zraka od oko 1 Pa, koji je uvijek prisutan. Pojavljuju se također i molekularni spektri kisikove molekule (O_2), kao što se unutar zavojnice (u području II) pojavljuje i molekulska vrpca iona kisikove molekule (O_2^+) . Osnovni podaci o molekulskim vrpca prikazani su u **tablici 4.1** .

Molekula	λ (nm)	oznaka
O_2	760 (0,0)	b - X , atmosferska vrpca
O_2^+	526 (2,0) ; 559.6 (1,0) ; 595 (0,0)	Prva negativna vrpca
N_2	316.96 (1,0) ; 337.29 (0,0) ; 357.66 (0,1) 353.5 (1,2) ; 380.28 (0,2) ; 375.2 (1,3)	C - B, druga pozitivna vrpca

Tablica 4.1 : Osnovni podaci o opaženim molekulskim linijama [21].

¹¹ Engl. 2nd positive band

Detaljni podaci o opaženim atomskim linijama koje će se koristiti u daljnjim računima su prikazani u **tablici 4.2**

λ (nm)	A_{ki} (s^{-1})	E_i (cm^{-1})	E_k (cm^{-1})	Term	J_i	J_k	g_i	g_k
496.738	$1.27 \cdot 10^6$	86 625.757	106 751.494	$3p^5P - 6d^5D^0$	1	0	3	1
496.879	$1.27 \cdot 10^6$	86 631.454	106 751.447	$3p^5P - 6d^5D^0$	3	4	7	9
532.910	$2.71 \cdot 10^6$	86 625.757	105 385.449	$3p^5P - 5d^5D^0$	1	0	3	1
532.910	$2.03 \cdot 10^6$	86 625.757	105 385.436	$3p^5P - 5d^5D^0$	1	1	3	3
532.968	$1.58 \cdot 10^6$	86 627.778	105 385.409	$3p^5P - 5d^5D^0$	2	2	5	5
532.969	$1.81 \cdot 10^6$	86 627.778	105 385.377	$3p^5P - 5d^5D^0$	2	3	5	7
533.074	$2.71 \cdot 10^6$	86 631.454	105 385.354	$3p^5P - 5d^5D^0$	3	4	7	9
543.578	$1.29 \cdot 10^6$	86 627.778	105 019.307	$3p^5P - 6s^5S^0$	2	2	5	5
543.686	$1.80 \cdot 10^6$	86 631.454	105 019.307	$3p^5P - 6s^5S^0$	3	2	7	5
615.596	$7.62 \cdot 10^6$	86 625.757	102 865.679	$3p^5P - 4d^5D^0$	1	0	3	1
615.598	$5.72 \cdot 10^6$	86 625.757	102 865.655	$3p^5P - 4d^5D^0$	1	1	3	3
615.599	$2.67 \cdot 10^6$	86 625.757	102 865.606	$3p^5P - 4d^5D^0$	1	2	3	5
615.678	$1.91 \cdot 10^6$	86 627.778	102 865.655	$3p^5P - 4d^5D^0$	2	1	5	3
615.676	$4.45 \cdot 10^6$	86 627.778	102 865.606	$3p^5P - 4d^5D^0$	2	2	5	5
615.677	$5.08 \cdot 10^6$	86 627.778	102 865.547	$3p^5P - 4d^5D^0$	2	3	5	7
615.817	$2.54 \cdot 10^6$	86 631.454	102 865.547	$3p^5P - 4d^5D^0$	3	3	7	7
615.818	$7.62 \cdot 10^6$	86 631.454	102 865.506	$3p^5P - 4d^5D^0$	3	4	7	9
645.360	$1.65 \cdot 10^6$	86 625.757	102 116.698	$3p^5P - 5s^5S^0$	1	2	3	5
645.444	$2.75 \cdot 10^6$	86 627.778	102 116.698	$3p^5P - 5s^5S^0$	2	2	5	5
645.598	$3.85 \cdot 10^6$	86 631.454	102 116.698	$3p^5P - 5s^5S^0$	3	2	7	5
777.194	$3.69 \cdot 10^7$	73 768.200	86 631.454	$3s^5S^0 - 3p^5P$	2	3	5	7
777.417	$3.69 \cdot 10^7$	73 768.200	86 627.778	$3s^5S^0 - 3p^5P$	2	2	5	5
777.539	$3.69 \cdot 10^7$	73 768.200	86 625.757	$3s^5S^0 - 3p^5P$	2	1	5	3
844.625	$3.22 \cdot 10^7$	76 794.978	88 631.303	$3s^3S^0 - 3p^3P$	1	0	3	1
844.636	$3.22 \cdot 10^7$	76 794.978	88 631.146	$3s^3S^0 - 3p^3P$	1	2	3	5
844.676	$3.22 \cdot 10^7$	76 794.978	88 630.587	$3s^3S^0 - 3p^3P$	1	1	3	3
926.081	$4.46 \cdot 10^7$	86 625.757	97 420.991	$3p^5P - 3d^5D^0$	1	0	3	1
926.084	$3.34 \cdot 10^7$	86 625.757	97 420.942	$3p^5P - 3d^5D^0$	1	1	3	3
926.094	$1.56 \cdot 10^7$	86 625.757	97 420.839	$3p^5P - 3d^5D^0$	1	2	3	5
926.258	$1.11 \cdot 10^7$	86 627.778	97 420.942	$3p^5P - 3d^5D^0$	2	1	5	3
926.267	$2.60 \cdot 10^7$	86 627.778	97 420.839	$3p^5P - 3d^5D^0$	2	2	5	5
926.277	$2.97 \cdot 10^7$	86 627.778	97 420.716	$3p^5P - 3d^5D^0$	2	3	5	7
926.582	$2.97 \cdot 10^6$	86 631.454	97 420.839	$3p^5P - 3d^5D^0$	3	2	7	5
926.594	$1.48 \cdot 10^7$	86 631.454	97 420.716	$3p^5P - 3d^5D^0$	3	3	7	7
926.601	$4.45 \cdot 10^7$	86 631.454	97 420.630	$3p^5P - 3d^5D^0$	3	4	7	9

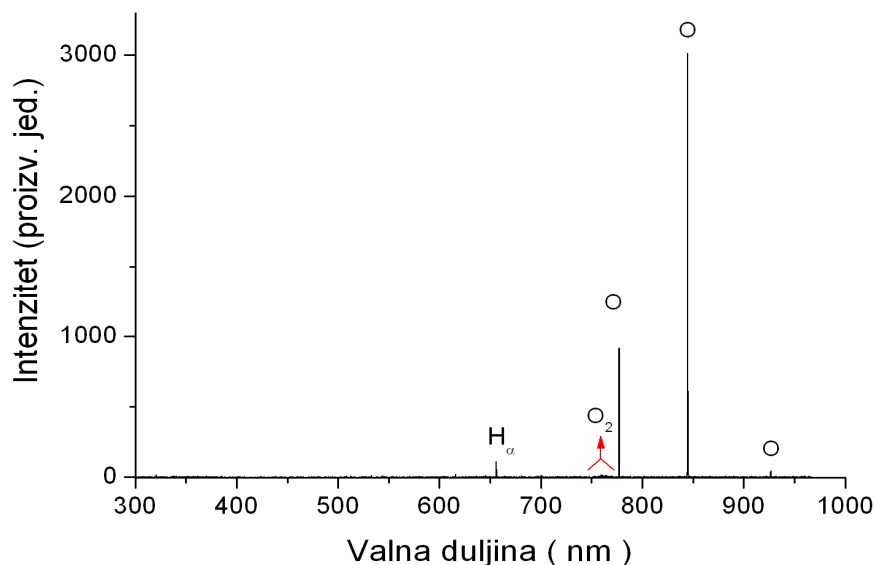
Tablica 4.2 : Važniji podaci o opaženim kisikovim atomskim linijama [22].

Sa *slike 4.4* se može analizirati struktura kisikovih linija. Plavim crtama su označeni očekivani centri linija. Linija na 777.4 nm je zapravo sastavljena od tri linije (kao što se i vidi i iz *tablice 4.2*), kao i linija 844.3, dok linija na 926.3 nm sastavljena od devet linija (većina ih je vrlo bliskih). Primjećuje se da snimljeni profil linija odgovara očekivanom izgledu, ali uz pomak valne duljine od otprilike 0.2 nm.

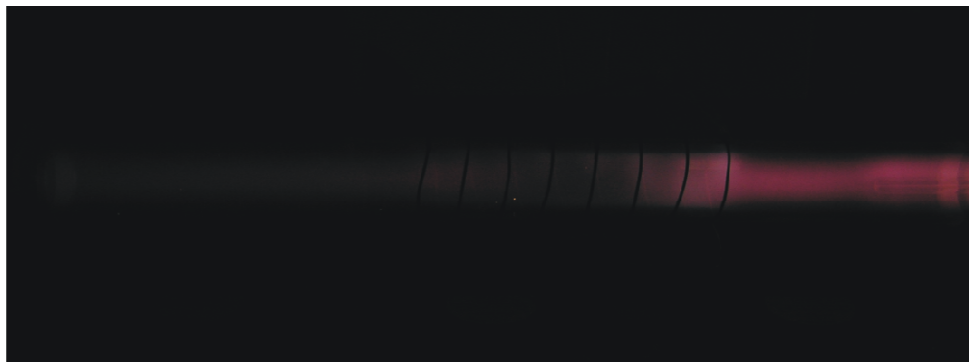
4.2. Kisikova plazma na višim tlakovima

U prethodnom dijelu su prikazani tipični spektri, te je izvršena njihova identifikacija. Slijedeći korak u ovom eksperimentalnom radu je detaljnija analiza kisikove plazme. Mjerenja su vršena na poziciji P3 ($z = 27$ cm, *slika 4.1*) točno iza zavojnice koja je bila smještena otprilike na sredini cijevi ($Z_2 = 12$ cm), u području III (post-glow područje). Promatrana je situacija u kojoj se mijenja snaga predana sistemu ili situacija u kojoj se mijenja ukupni tlak. Napravljeno je više različitih serija mjerenja za velike raspone tlaka i snage.

Prva serija mjerenja napravljena je uz efektivnu snagu od 150 – 175 W, te uz promjenu ukupnog tlaka od 30 Pa do 520 Pa. Snaga nije bila potpuno ista u svakom mjerenju, jer nije svaki put postignuta ista minimalna vrijednost reflektirane snage ($P = P_F - P_R$). Na *slici 4.5* je prikazan samo jedan od snimljenih spektara, a na *slici 4.6* je prikazana fotografija plazme na tlaku od 60 Pa.



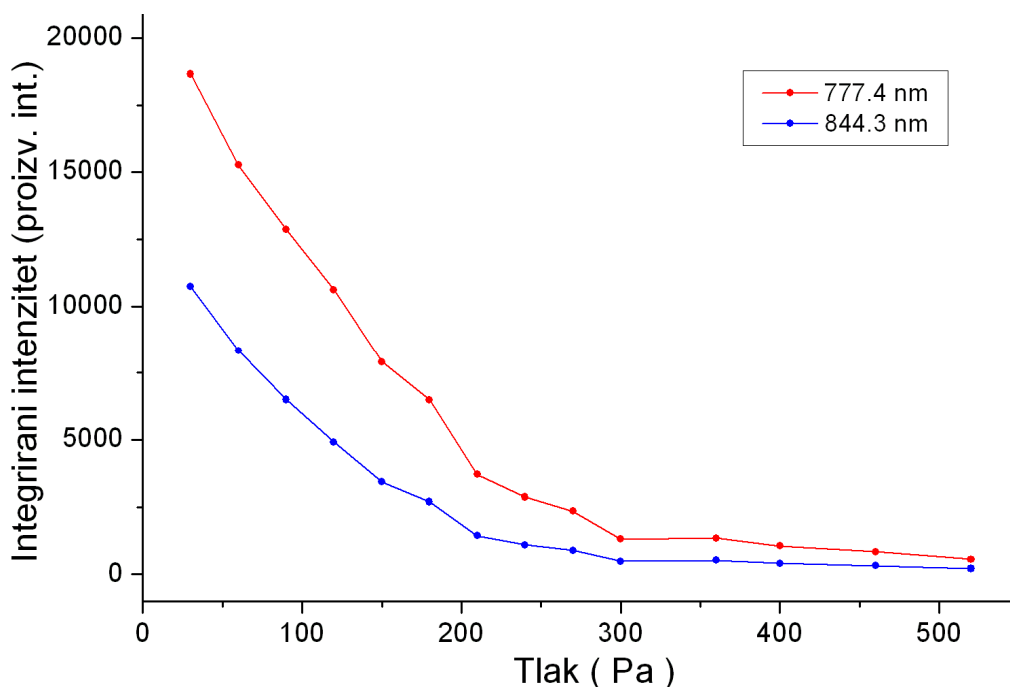
Slika 4.5 : Snimljeni spektar za ukupni tlak od 120 Pa, snagu od 150 W i sa integracijskim vremenom od 100 ms.



Slika 4.6 : Fotografija plazme pri efektivnoj snazi od 175 W i tlaku od 60 Pa.

Primjećuju se očekivane kisikove linije na 777.4 nm (prijelaz $3p\ ^5P - 3s\ ^5S$), 844.6 nm (prijelaz $3p\ ^3P - 3s\ ^5S$) i 926.3 nm (prijelaz $3d\ ^5D^0 - 3p\ ^5P$). Također se pojavljuje i vodikova linija H_α - 656.266 nm. Vodik se vrlo često pojavljuje u spektrima kao nečistoća, pa je i ovdje takav slučaj. Primjećuje se i atmosferska vrpca $O_2\ (0,0)\ (b^1\ \Sigma_g^+ - X^3\ \Sigma_g^-)$ na 760 nm, vrlo slabog intenziteta.

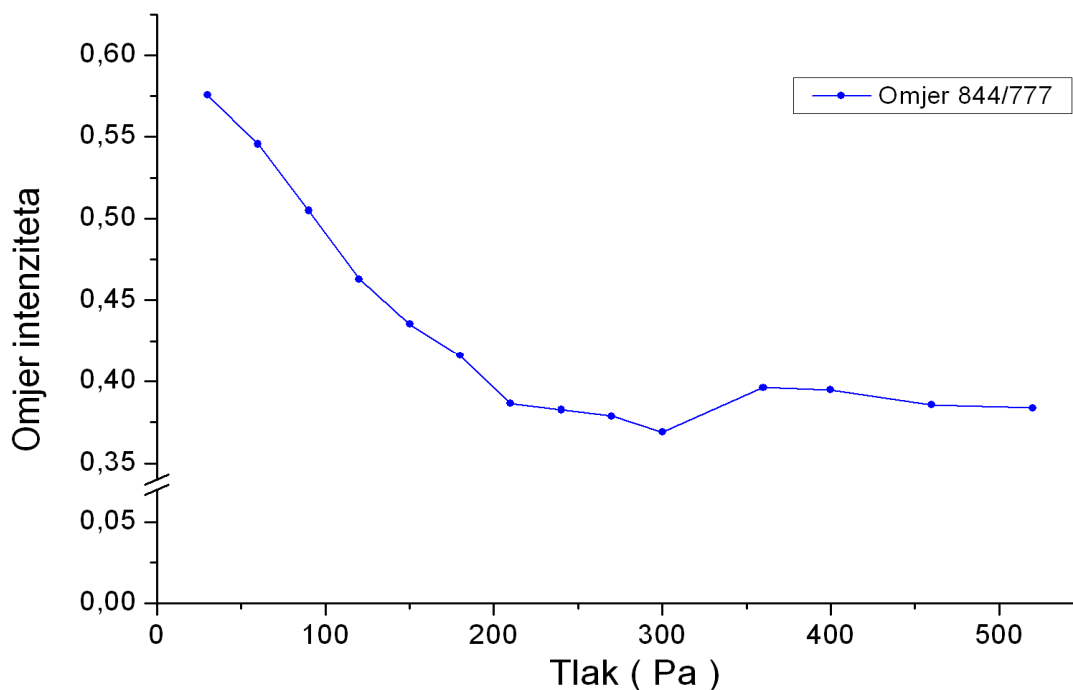
Kroz promjenu tlaka od 30 Pa do 520 Pa praćene su promjene intenziteta kisikovih atomskih linija (*slika 4.7*).



Slika 4.7 : Intenzitet u ovisnosti o tlaku za snagu od 150 W, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 100 ms.

Na *slici 4.7* je prikazano ponašanje intenziteta kisikovih linija na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$) i 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$). Primjećuje se pad intenziteta do tlaka od 300 Pa, a na tlakovima većim od tog intenziteti obje linije su približno konstantni. Potrebno je napomenuti da je u ovom slučaju korišten integrirani intenzitet. Integrirani intenzitet predstavlja sumirani doprinos intenziteta u cijelom području linije.

Bitan parametar pomoću kojeg se mogu odrediti svojstva plazme je omjer intenziteta atomskih linija (*slika 4.8*), jer za različite atomske linije mogu postojati različiti mehanizmi pobude.

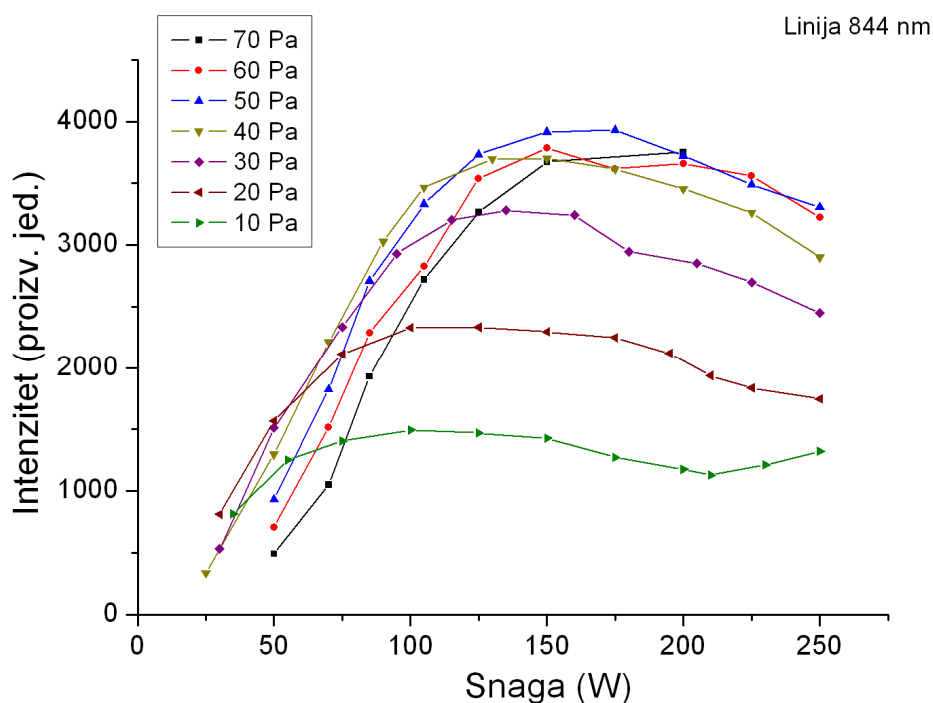


Slika 4.8 : Omjer intenziteta dviju atomskih linija (844/777) u ovisnosti o tlaku za snagu od 150 W, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 100 ms.

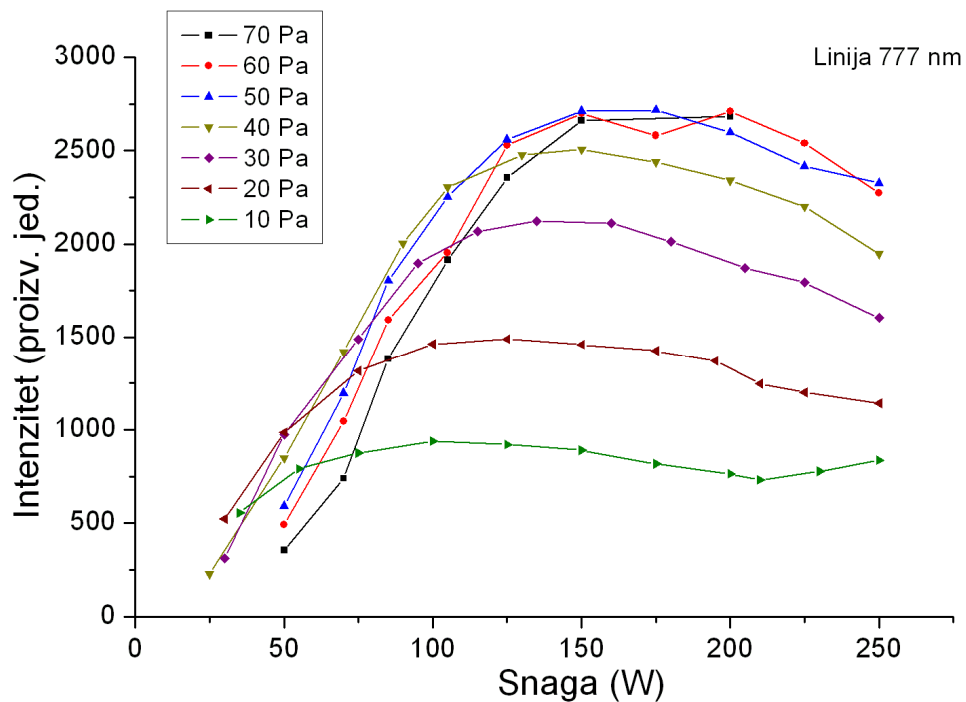
Primjećuje se da omjer atomskih linija (844/777) linearno pada do tlaka od 200 Pa, a nakon tog tlaka je praktički konstantan. U ovom slučaju je omjer manji od 1, što znači da se nivo 5P relativno bolje napučuje od nivoa 3P .

4.3. Kisikova plazma na nižim tlakovima

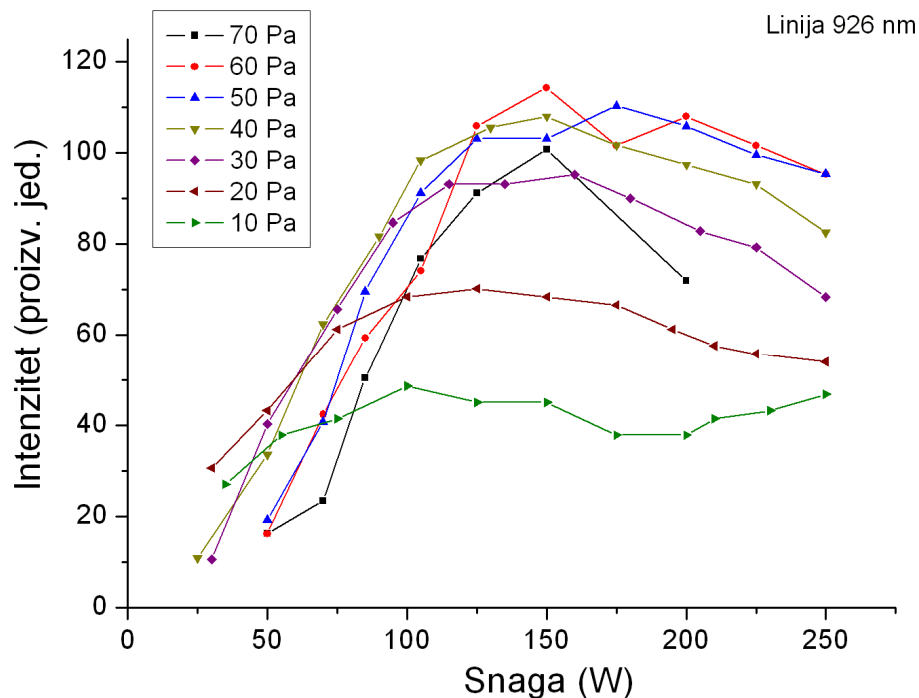
Slijedeća serija mjerenja je izvršena uz promjenu tlaka od 10 Pa do 70 Pa, te uz promjenu efektivne snage P ($P = P_F - P_R$) od 250 W do 25 W. Zavojnica je pomaknuta bliže rubu cijevi, te sada udaljenost od ruba cijevi do zavojnice iznosi $Z_2 = 5$ cm. Optičko vlakno je postavljeno u položaj P3 ($z = 20$ cm). Napravljeni su dijagrami ovisnosti intenziteta opaženih atomskih linija o snazi i tlaku (*slike 4.9*, *4.10*, *4.11* i *4.12*). Također je napravljen i dijagram koji prikazuje ovisnost omjera intenziteta atomskih linija o snazi i tlaku (*slika 4.13*).



Slika 4.9 : Intenzitet kisikove atomske linije na 844.3 nm u ovisnosti o snazi za različite tlakove, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 2000 ms.

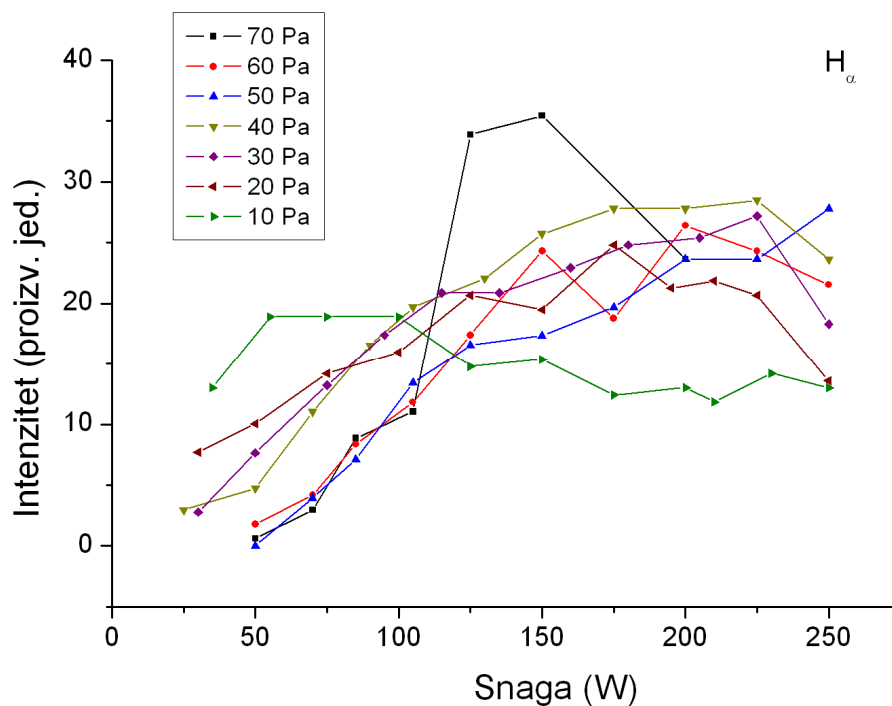


Slika 4.10 : Intenzitet kisikove atomske linije na 777.4 nm u ovisnosti o snazi za različite tlakove, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 2000 ms.



Slika 4.11 : Intenzitet kisikove atomske linije na 926 nm u ovisnosti o snazi za različite tlakove, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 2000 ms.

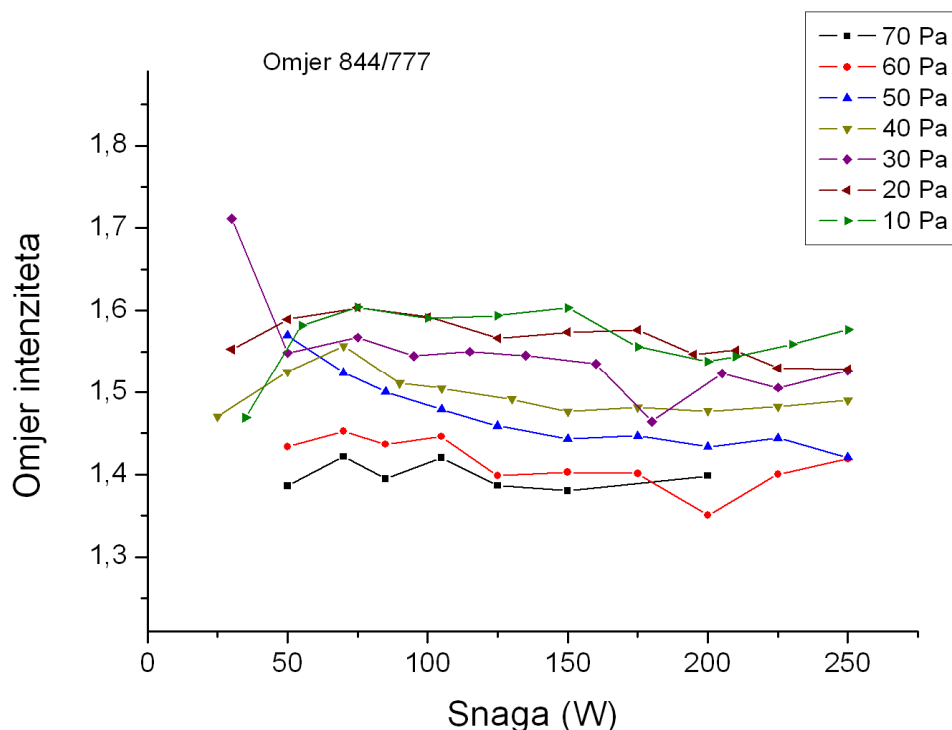
Na *slikama 4.9, 4.10 i 4.11* je prikazano ponašanje kisikovih atomskih linija na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$), 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) i 926.3 nm (prijelaz $3d^5D^0 - 3p^5P$). Prvo je mjerenje bilo na 70 Pa (crna linija) uz promjenu efektivne snage od 250 W, pa do 25 W (uz smanjivanje snage za 25 W u svakom mjerenju). Tlak je zatim smanjen na 60 Pa (crvena linija), te je ponovno mijenjana efektivna snaga od 250 W do 25 W. Na isti način su izvršena i mjerenja i za ostale tlakove. Sve linije pokazuju vrlo slično ponašanje, najmanji je intenzitet za najmanje snage, zatim se primjećuje postojanje maksimuma intenziteta na srednjem području efektivnih snaga, i na kraju lagani pad na najvećim snagama. Intenzitet je najmanji na tlaku od 10 Pa, a s povećanjem tlaka raste sve do 50 Pa i na većim tlakovima počinje lagano padati. Također, uočava se porast intenziteta na 10 Pa i višim snagama (200 – 250 W) što je vjerojatna posljedica prelaska plazme u drugi mod (*E-mod* u *H-mod*).



Slika 4.12 : Intenzitet vodikove atomske linije H_{α} na 656.266 nm u ovisnosti o snazi za različite tlakove, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 2000 ms.

Slika 4.12 prikazuje intenzitet osnovne atomske linije vodika H_{α} na 656.3 nm. Spektar je sniman u istom trenutku kada i spektri kisikovih linija. Intenziteti linija na 20 – 70 Pa pokazuju

vrlo slično ponašanje sa povećanjem snage kao i intenziteti kisikovih linija (rast prema većim snagama, te lagani pad na najvećoj snazi), međutim intenzitet na 10 Pa ne raste sa povećanjem snage, već pokazuje blagi pad. Promjene sa tlakom nisu jako izražene, ali se primjećuje općeniti trend – najmanji intenzitet na 10 Pa koji raste prema do 40 Pa, te lagani pad na većim tlakovima. Primjećuje se da je intenzitet ove linije gotovo 1000 puta manji od kisikovih linija (npr. od 844.6 nm), te na ovako malom intenzitetu nije moguće zamijetiti promjenu moda na 10 Pa i 200 – 250 W. To je za očekivati jer je vodik prisutan u sistemu kao nečistoća.

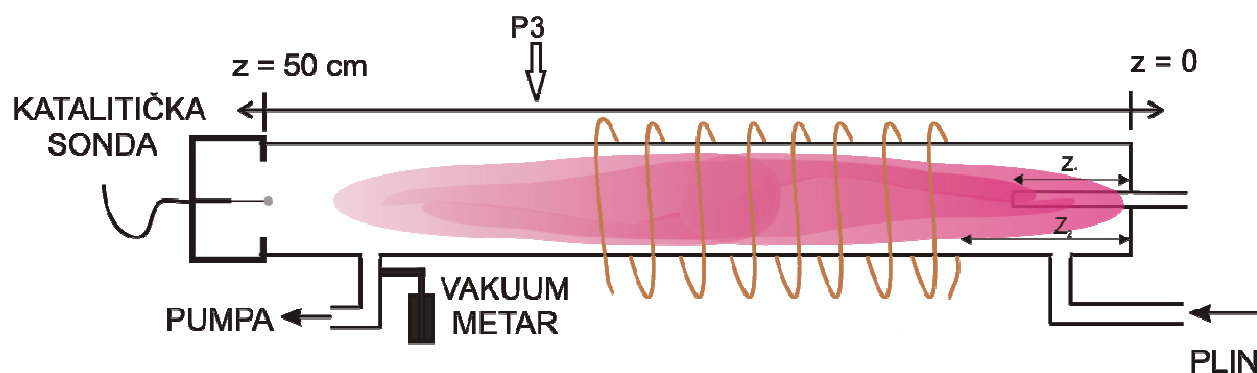


Slika 4.13 : Omjer intenziteta dviju kisikovih atomskih linija (844/777) u ovisnosti o snazi za različite tlakove, sa integracijskim vremenom kalibriranim na 2000 ms.

Izračunat je i omjer intenziteta kisikovih atomskih linija na 844.3 nm i 777.4 nm (**slika 4.13**). Primjećuje se da omjer u širokom rasponu tlakova i snaga ne pokazuje veliku promjenu (najveća promjena je oko 10 %), ali se ipak može primijetiti trend smanjivanja omjera sa povećanjem tlaka (omjer je najveći na 10 Pa). Ovdje se ne radi o integriranim intenzitetima pa je vjerojatno zato omjer intenziteta tako različit od **slike 4.8**.

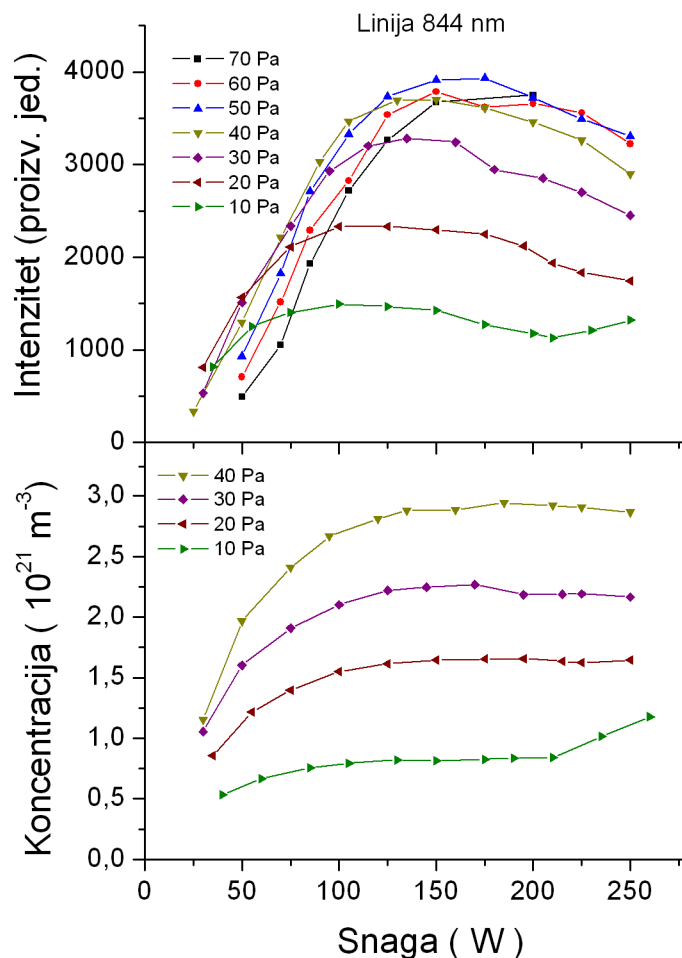
4.4. Mjerenja katalitičkom sondom

Paralelno s optičkim mjerenjem u području od 10–70 Pa provedena su mjerenja s optičkom katalitičkom sondom. Sonda je postavljena na kraj cijevi ($z = 50\text{ cm}$, *slika 4.14*), zbog toga da reaktivna kisikova plazma što manje oštećuje sonde. Pomoću te sonde mjerena je koncentracija atoma kisika u plazmi, na način koji je opisan u poglavlju 2.6.



Slika 4.14 : Eksperimentalni postav, sa dodanom katalitičkom sondom

Zatim je uspoređen intenzitet kisikovih atomske linije na 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) s koncentracijama atoma dobivenih pomoću katalitičke sonde (*slika 4.15*).

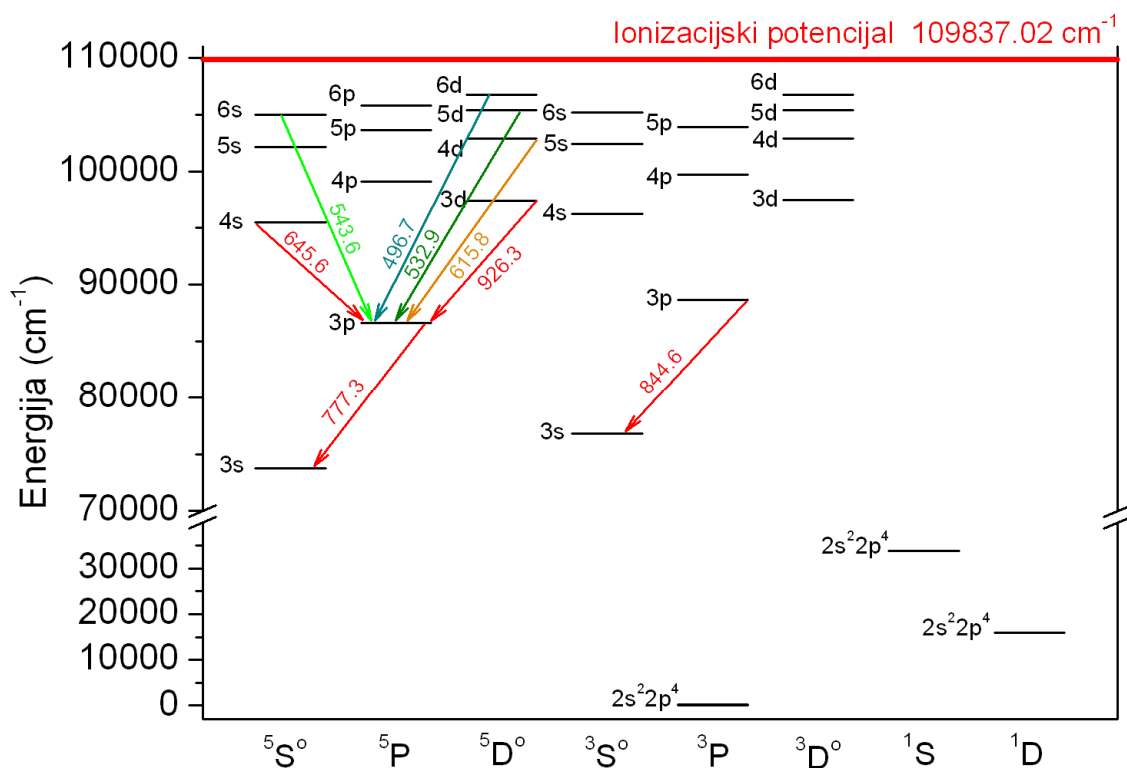


Slika 4.15 : Ovisnost intenziteta kisikove atomske linije na 844 nm i koncentracije kisikovih atoma za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms.

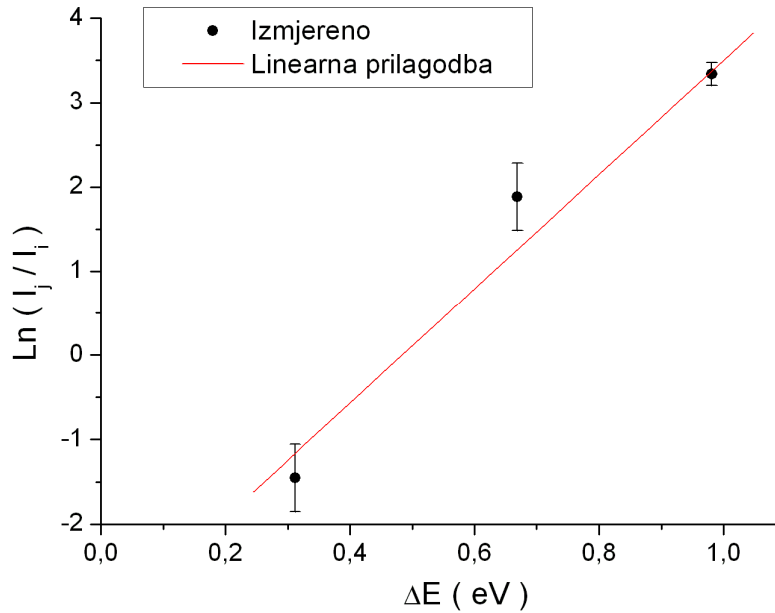
Na *slici 4.15* su usporedno prikazane ovisnost intenziteta kisikove atomske linije na 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) o tlaku (od 10 do 40 Pa) i efektivnoj snazi (od 250 W do 25 W), te ponašanje koncentracije kisikovih atoma mjerene optičkom katalitičkom sondom (mjerena sondom su prikazana samo za raspon tlakova 10 – 40 Pa). Općenito, može se primijetiti da intenziteti i koncentracije kisikovih atoma imaju slično ponašanje: niži su na nižim tlakovima i nižim snagama. Mala razlika postoji na većim snagama: intenziteti nakon 200 W počinju lagano padati dok koncentracije ostaju konstantne. Zanimljivo je da se i mjerenjima izvršenim sondom (na 10 Pa i snazi preko 200 W) uočava povećanje koncentracije što je vjerojatna posljedica prijelaza plazme u drugi mod.

4.5. Određivanje temperature pobuđenja

Za izračunavanje temperature ekscitacije korišten je tzv. Boltzmannov plot. Potrebno je izabrati spektar u kojem se jasno vidi više atomskih linija koje imaju istu energiju konačnog stanja (opisano u pogl. 2.4). U ovom slučaju korišten je spektar koji je prikazan na *slici 4.2*, te su iz njega analizirane atomske linije na 926.3 nm, 615.8 nm i 532.9 nm (detaljni podaci o njima su u *tablici 4.2*, a prikazani su i u Grotrianovom dijagramu na *slici 4.16*).



Slika 4.16: Grotrian dijagram neutralnog kisika. Prikazani su samo najvažniji nivoi, te su označene valne duljine opaženih prijelaza. Napomena $1 \text{ eV} = 8065.6 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 4.17 : Linearna prilagodba (pomoću programa Origin 7.5) na izmjerene podatke za atomske linije 926.3 nm, 615.8 nm i 532.9 nm u Boltzmannovom plotu, uz procijenjenu pogrešku u mjerenju intenziteta od 10 % .

Iz dobivenog koeficijenta smjera prikazanog pravca a dobivena je elektronska temperatura T_e u plazmi.

$$a = 6.8 \pm 0.6 \text{ (1/eV)} \Rightarrow$$

$$T_e = \frac{1}{k_B \cdot a}$$

$$\Rightarrow T_e = 1700 \pm 200 \text{ K}$$

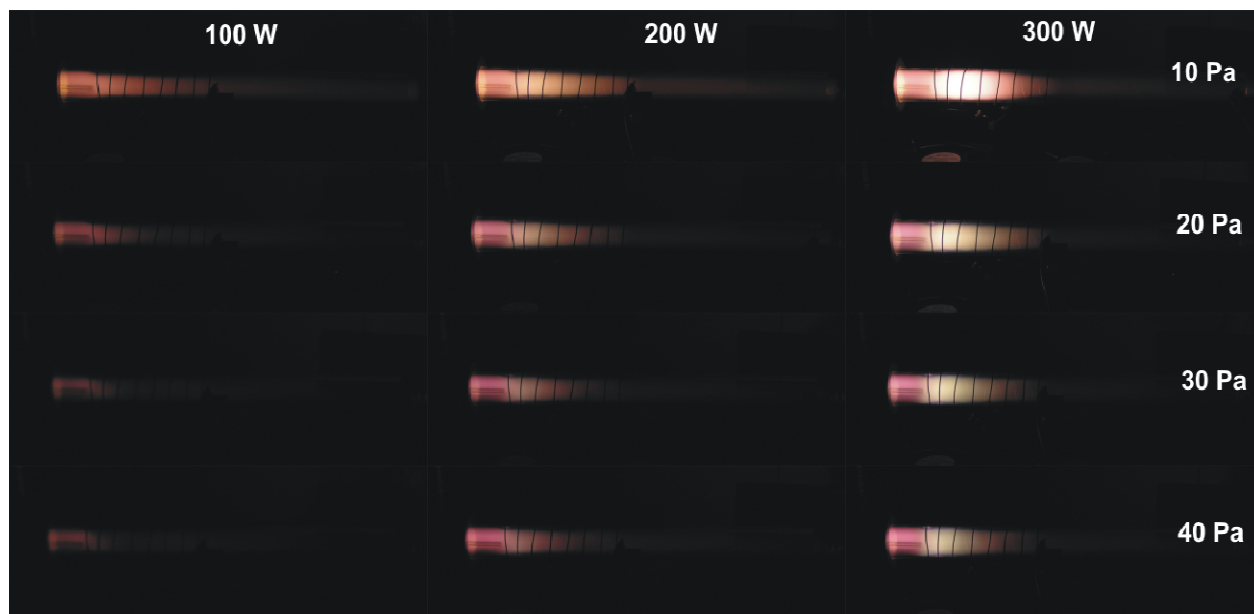
$$\Rightarrow T_e = 0.15 \pm 0.02 \text{ eV}$$

Dobivena elektronska temperatura je dosta niska, ali potrebno je uzeti u obzir činjenicu da je mjerenje izvršeno na poziciji P1 ($z = 1 \text{ cm}$), što je u ovoj situaciji (zavojnica je bila postavljena u centru) 11 cm udaljeno od zavojnice. Za ovakvu temperaturu, u repu Maxwell-Boltzmannove

raspodjele postoje i elektroni sa višim energijama. Također, početna pretpostavka lokalne termodinamičke ravnoteže ne mora biti potpuno ispunjena. Mjerenja drugim metodama [23] pokazuju da je elektronska temperatura unutar zavojnice viša i iznosi od 1 – 5 eV (na ovim temperaturama, u repu raspodjele postoje elektroni sa energijama 20 – 100 eV).

4.6. Spektralna analiza uzduž cijevi

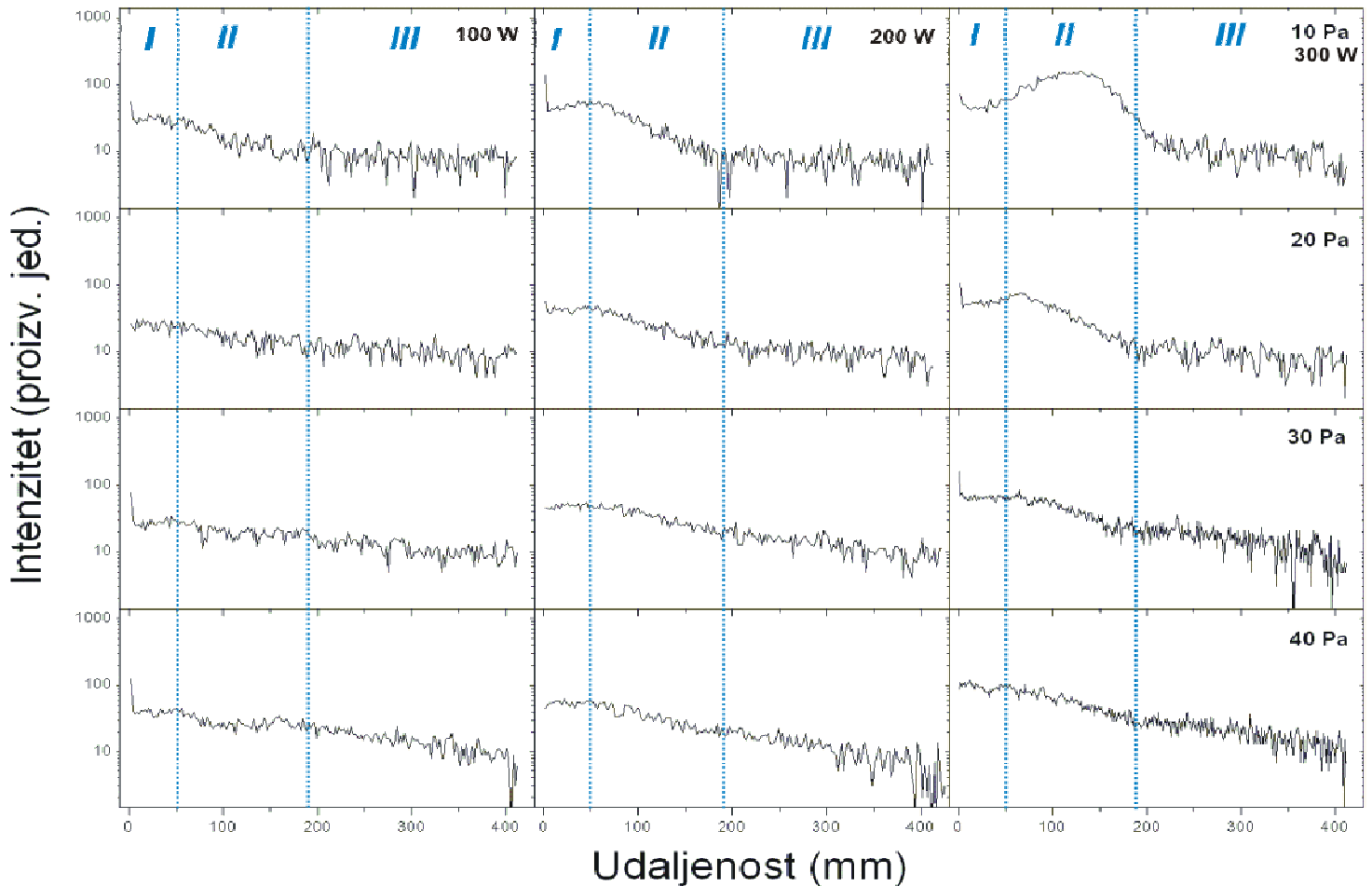
U dosadašnjem dijelu mjerenja su vršena na nekim posebnim položajima na cijevi koji su označeni kao P1, P2 i P3. U ovom dijelu su mjerenja obavljena cijelom dužinom staklene cijevi, odnosno, optičko vlakno je pomicano za jedan centimetar svakih desetak sekundi. Intenzitet nekoliko najzanimljivijih linija je snimljen u ovisnosti o udaljenosti od početka cijevi ($z = 0$, što je vidljivo na *slici 4.1*). Na slijedećim slikama prikazani su: fotografija plazme u svim uvjetima (tri različite snage i četiri tlaka, *slika 4.18*) i spektri pojedinih atomskih linija i molekulskih vrpce (za tri različite snage i četiri tlaka, *slike 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 i 4.23*)



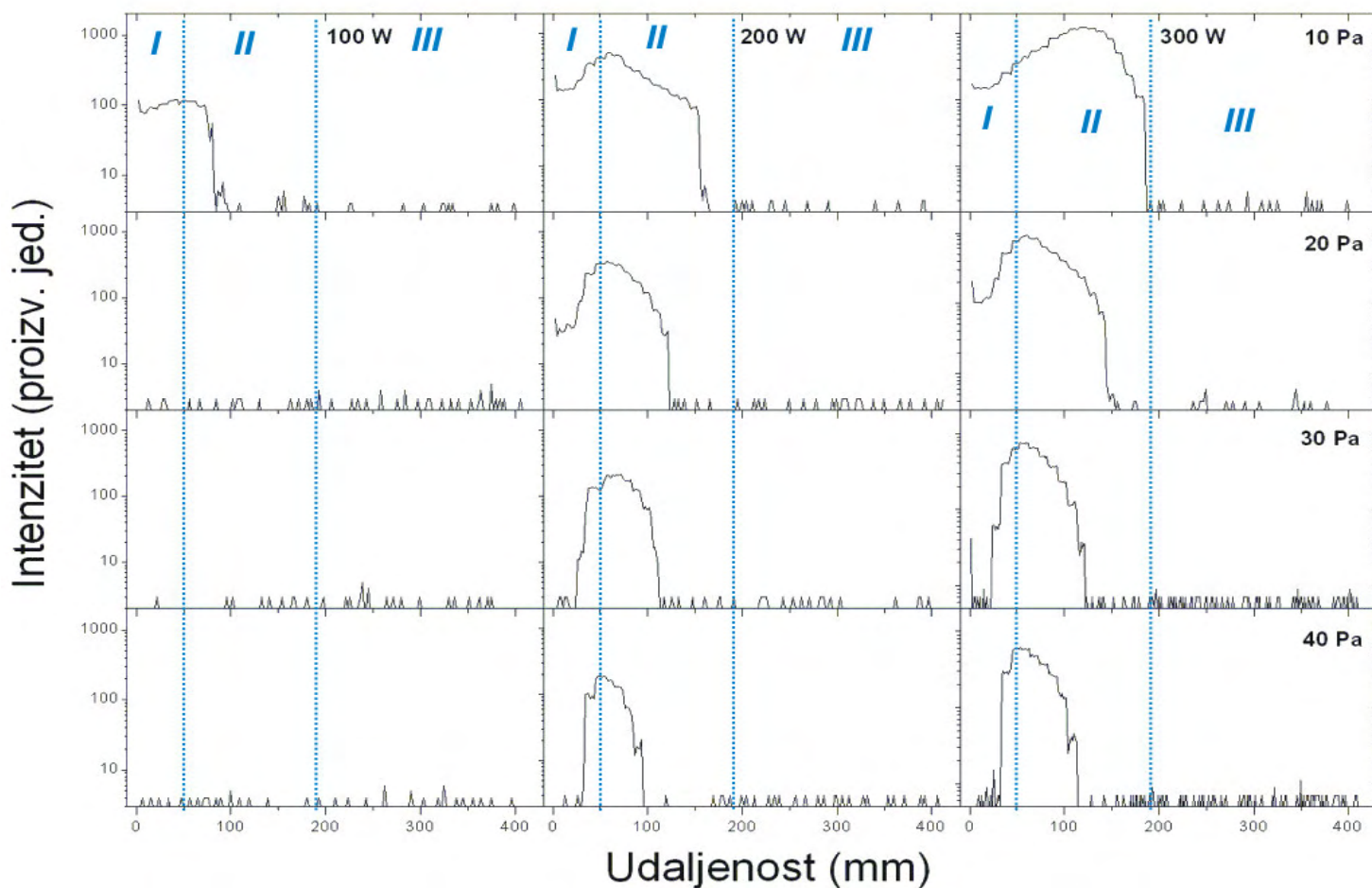
Slika 4.18 : Fotografije kisikove plazme za različite snage i tlakove [24].

Na *slici 4.18* je prikazana plazma za različite tlakove i snage snimana tijekom mjerenja spektralnih profila uzduž cijevi. Položaj $z = 0$ cm (početak cijevi i područja I) se nalazi na lijevoj strani svake fotografije.

Prvo su analizirane molekulske vrpce: atmosferska $O_2(0,0)$ ($b^1 \Sigma_g^+ - X^3 \Sigma_g^-$) molekulska vrpca na **760 nm** (*slika 4.19*), a zatim i 1. negativnog sistema kisikovog iona O_2^+ ($b^4 \Sigma_g^- - a^4 \Pi_u$) na 559.6 nm (*Slika 4.20*).



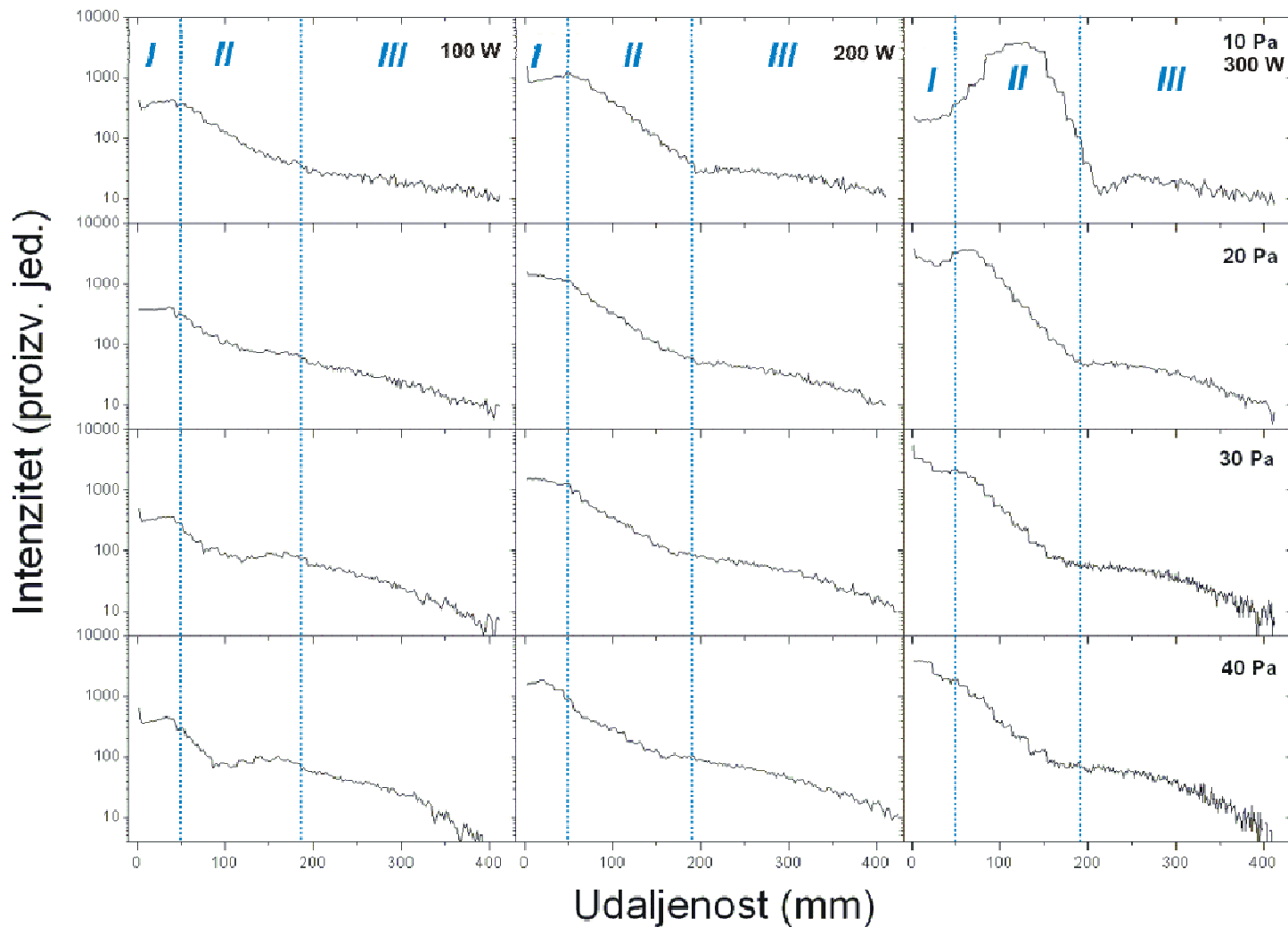
Slika 4.19 : Ovisnost intenziteta $O_2(0,0)$ molekulske vrpce na 760 nm o položaju optičkog vlakna, za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms, a graf je u logaritamskoj skali.



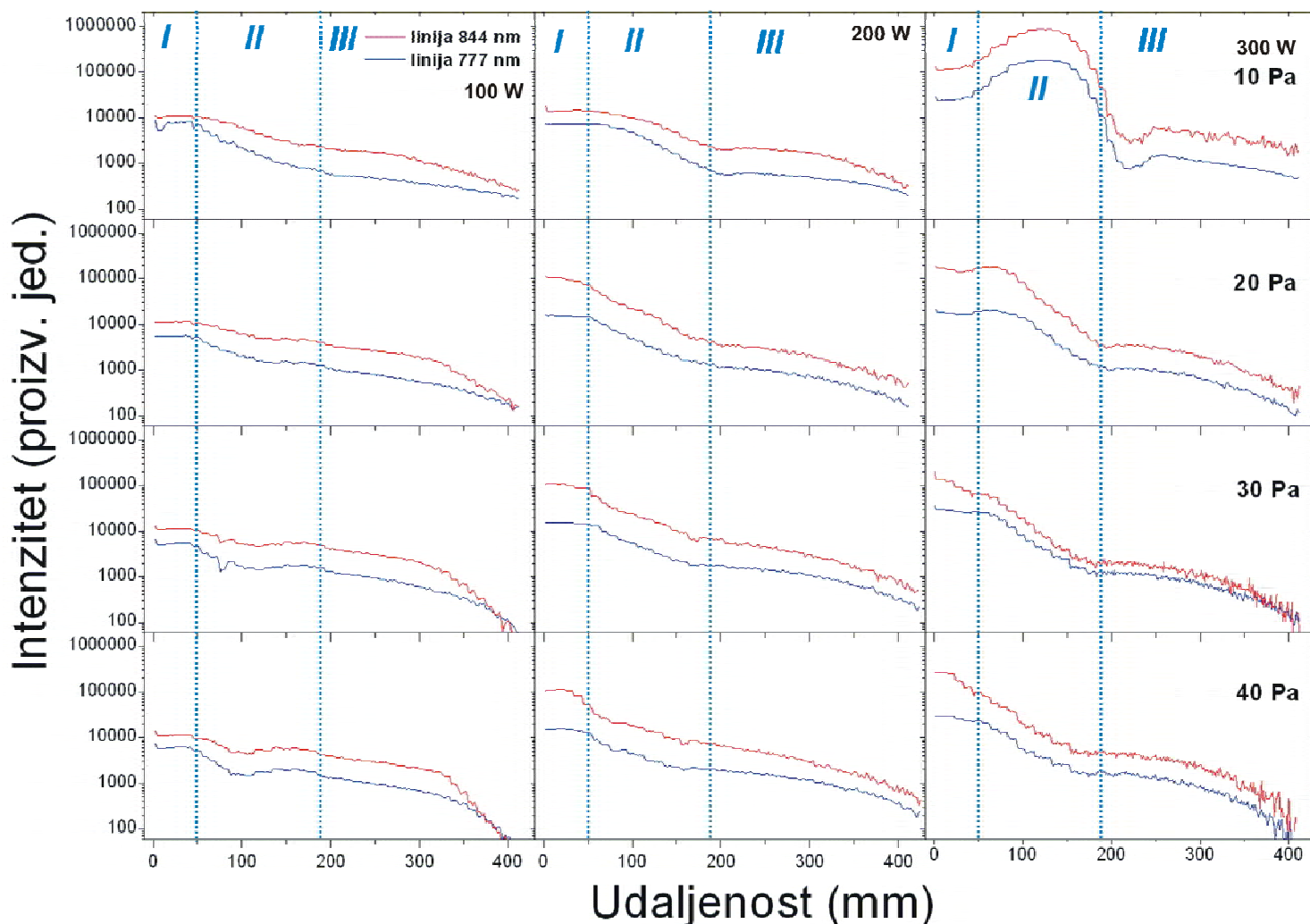
Slika 4.20 : Ovisnost intenziteta $O_2^+(1,0)$ molekulske vrpce na 559.6 nm o položaju optičkog vlakna, za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms, a graf je u logaritamskoj skali.

Sa slika **4.19** i **4.20** se može primijetiti značajna razlika u ponašanju intenziteta molekulskih vrpca. Intenzitet vrpce kisikove molekule nije u potpunosti lokaliziran na područje I i područje II (plave crte označavaju položaj zavojnice), kao što je u slučaju ionske vrpce. Može se također i uočiti općeniti trend; intenzitet se povećava smanjivanjem tlaka i povećavanjem snage. Za 10 Pa i 300 W se primjećuje značajno povećanje intenziteta (napomena: slike **4.19** i **4.20** su u logaritamskoj skali) što je indikacija prelaska plazme u drugi mod (*E-mod* u *H-mod*).

Na slijedećim slikama (*slike 4.21, 4.22 i 4.23*) su prikazane atomske linije kisika na 926.3 nm (prijelaz $3d^5D^0 - 3p^5P$), te na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$) i 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$).

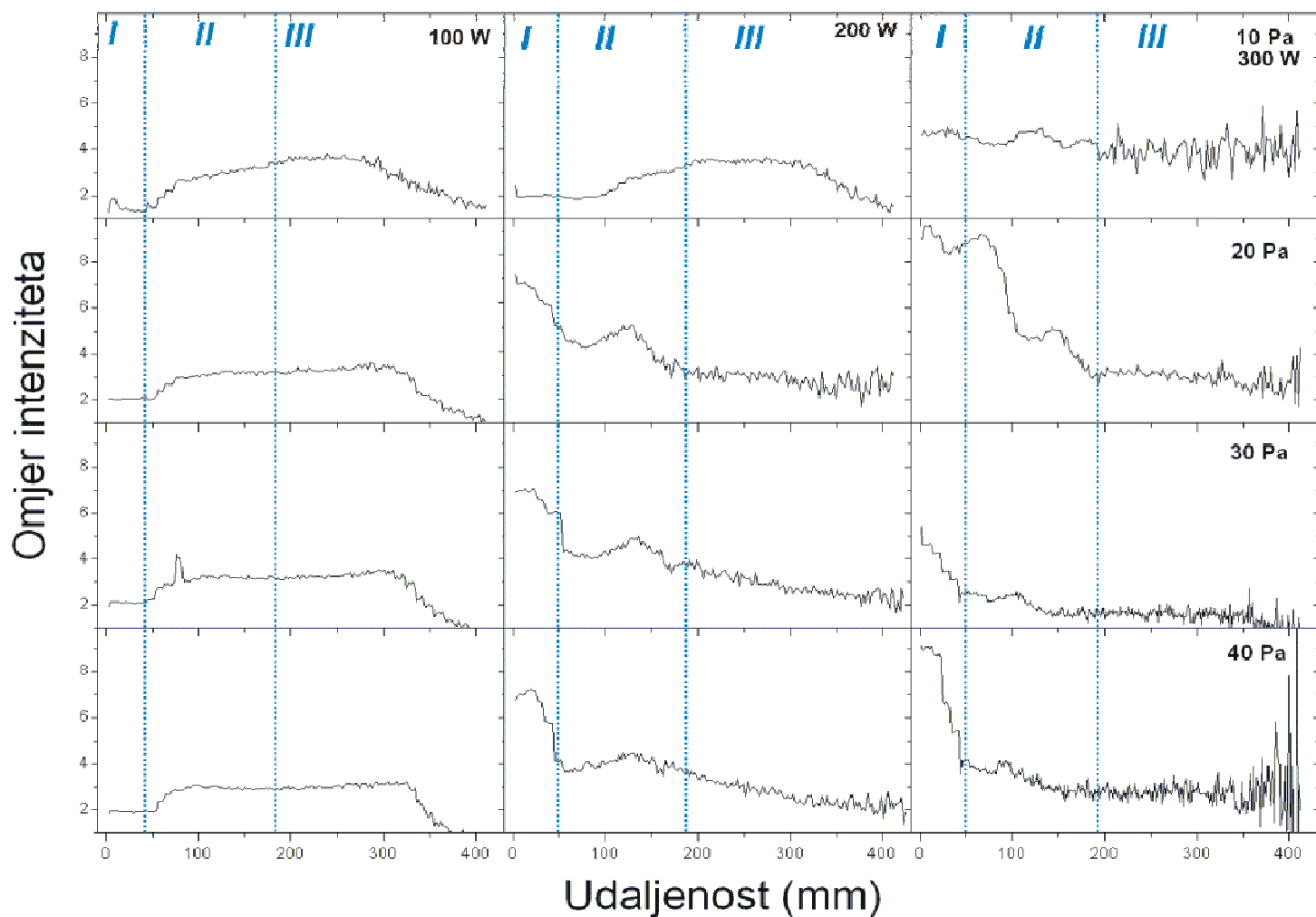


Slika 4.21 : Ovisnost intenziteta kisikove atomske linije na 926.3 nm o položaju optičkog vlakna, za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms, a graf je u logaritamskoj skali



Slika 4.22: Ovisnost intenziteta kisikovih atomskih linija na 844.6 nm i 777 nm o položaju optičkog vlakna, za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms, a graf je u logaritamskoj skali.

Kisikove atomske linije (*slike 4.21 i 4.22*) pokazuju slično ponašanje intenziteta u ovisnosti o snazi i tlaku (povećanje smanjivanjem tlaka i povećavanjem snage). Promjenom udaljenosti od početka cijevi (odnosno, pozicije na cijevi na kojoj je mjereno), uočava se slično ponašanje intenziteta svih atomskih linija: najveći je na najmanjoj udaljenosti (početak cijevi, područje I), a zatim značajnije pada kroz područje II (kroz zavojnicu), te u području III nastavlja blaži pad. Iznimka je u situaciji na 10 Pa i 300 W, kada osim povećanja intenziteta dolazi i do promjene ponašanja intenziteta sa udaljenošću. U ovom slučaju intenzitet je maksimalan u području II (unutar zavojnice) i značajno padne izvan.



Slika 4.23 : Ovisnost omjera intenziteta kisikovih atomskih linija na 844.6 nm i 777.4 nm o položaju optičkog vlakna, za različite tlakove i snage. Integracijsko vrijeme kalibrirano je na 2000 ms, a graf je u logaritamskoj skali.

Na **slici 4.23** je prikazan omjer intenziteta atomskih linija na 844.6 nm i 777.4 nm. Primjećuje se da omjer raste povećavanjem snage i smanjivanjem tlaka. Ovisnost omjera o udaljenosti pokazuje vrlo različita ponašanja, od vrlo lokaliziranog povećanja (pri 20 Pa i 300 W) do konstantnog iznosa omjera cijelom dužinom cijevi (pri 10 Pa i 300 W, u **H-modu**).

5. Diskusija

Procesi koji se odvijaju u plazmi su vrlo složeni, te samo za neke aspekte tih procesa postoji detaljna teorijska podloga. Teorijska objašnjenja procesa u plazmi su aktivno i vrlo zanimljivo područje moderne fizike. Stoga, rezultati prikazani u ovom radu razjašnjavaju neke od uvjeta i procesa u plazmi.

U prvom dijelu eksperimenta izvršena je identifikacija različitih atomskih i molekulskih linija koje se pojavljuju u snimljenim spektrima, te nisu rađeni kvantitativni računi, a snimano je na konstantnom tlaku (40 Pa) i konstantnoj snazi (150 W), uz zavojnicu smještenu otprilike na sredini cijevi ($Z_2 = 12$ cm). Iz spektara (*slika 4.2*, *slika 4.3* i *slika 4.4*) se primjećuje da su različitim dijelovima cijevi prisutne različite atomske i molekulske linije.

Prvi spektar (*slika 4.2*) je sniman na samom početku cijevi (na *slici 4.1* taj položaj je označen sa P1). Odmah se jasno vidi bogat i intenzivan spektar, primjećuje se više linija atomskog kisika, dvije najjače kisikove linije (na 844 nm i na 777 nm) se nalaze u saturaciji, a uz intenzivnije linije (926 nm, 645 nm i 615 nm) primjećuju se također i neke manje intenzivne linije (543 nm, 532 nm, 700 nm i 725 nm). U spektru se pojavljuje i potpis molekule kisika O_2 – atmosferska molekularna vrpca (0,0) na 760 nm. Kvalitativno se iz spektra može primijetiti da je u našem slučaju plazma visoko disocirana (jer su intenziteti molekulskih vrpce značajno manji od intenziteta atomskih linija). Jasno se vidi i osnovna atomska linija vodika H_α na 656 nm, a na manjim valnim duljinama u ultraljubičastom području primjećuje se i 2. pozitivna vrpca dušika. Dušik i vodik se često znaju pojavljivati u spektrima i indicacija su ostatka početnog tlaka (onaj dio zraka koji nije ispušan vakuumskom pumpom), a mogu biti i posljedica i desorpcije (obrnuti proces od apsorpcije) kroz borosilikatno staklo.

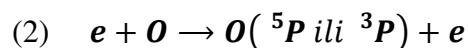
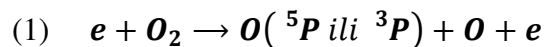
Slika 4.3 prikazuje spektar snimljen u zavojnici (točnije na njezinom početku), položaj koji je na *slici 4.1* označen kao P2. Spektar je sličan upravo opisanom spektru na početku cijevi, ali uz vrlo zanimljive razlike. U ovom slučaju većina atomskih i molekulskih linija ima malo manji intenzitet, ali suštinska razlika se vidi u pojavljivanju molekulske vrpce ionske molekule kisika – O_2^+ , na 526 nm (1,0) i na 559.6 nm (2,0). Detaljniji opis procesa koji dovode do pojavljivanja O_2^+ iona u spektrima je izložen pri opisu profila duž cijele cijevi.

Zadnji spektar koji je korišten u općenitoj identifikaciji (*slika 4.4*) prikazuje situaciju u kojoj je spektar sniman nakon zavojnice, na poziciji P3. Primjećuje se da je intenzitet svih linija drastično pao, te da se vide samo najintenzivnije kisikove atomske linije (844 nm, 777 nm, kao i 926 nm). Molekulske vrpce se više uopće ne primjećuju, što je i indikacija drugačijih procesa nego u zavojnici i njezinoj blizini.

Slijedeći korak u eksperimentu je analiza spektara snimanih nakon zavojnice (zavojnica je otprilike na sredini cijevi, $Z_2 = 12$ cm), na položaju P3 ($z = 27$ cm, kao što je označeno na *slici 4.1*). Spektri su snimani na efektivnoj snazi koja je iznosila 170 W i 150 W, a mijenjan je ukupni tlak u širokom rasponu od 30 Pa do 520 Pa. Ova serija mjerenja je napravljena da bi se razmotrio utjecaj višeg tlaka (i do 10 puta višeg nego u ostalim mjerenjima) na ponašanje plazme. Sa *slike 4.5* se jasno vidi da se već i na tlaku od 120 Pa vide najintenzivnije linije (844 nm i 777 nm), te vrlo slaba molekulska vrpca $O_2(0,0)(b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-)$. Ponašanje intenziteta u ovisnosti o svim tlakovima koji su korišteni u ovom dijelu eksperimenta je prikazano na *slici 4.7*. Potrebno je napomenuti da je u ovom slučaju za prikaz intenziteta korišten integrirani intenzitet (sumiran je cijeli intenzitet linije), pa je drastični pad intenziteta na višim tlakovima još bolje predodčen.

Objašnjenje pada intenziteta na višim tlakovima (tlakovi od 150 Pa na više) je u činjenici da je na takvim tlakovima elektronska temperatura manja, tj. smanjuje se srednji slobodni put. Drugim riječima Debye-va duljina je kraća jer je zasjenjenje sve efikasnije (kao što je opisano u poglavlju 2.2).

Pobuđena stanja kisika 5P i 3P koja su odgovorna za atomske linije na 777.4 nm (prijelaz $3p\ ^5P - 3s\ ^5S$) i 844.6 nm (prijelaz $3p\ ^3P - 3s\ ^5S$) mogu nastati na više načina. Najznačajniji su disocijativna elektronska pobuda (1), te izravna elektronska pobuda (2),



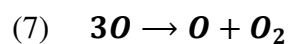
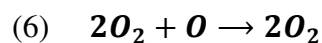
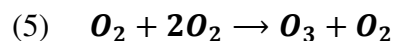
Stupanj reakcije za ova dva slučaja ovisi o elektronskoj gustoći, električnom polju i koncentraciji atoma kisika, odnosno $R_1 \text{ i } R_2 \propto n_e$, $R_1 \text{ i } R_2 \propto f\left(\frac{E}{N}\right)$. Na višim tlakovima ove reakcije postaju sve manje vjerojatne zato što sve manje elektrona ima dovoljno energije za reakcije (1) i (2), a čak i sve manje elektrona ima dovoljnu energiju za disocijaciju molekula kisika (reakcija (3))



Međutim, na većim tlakovima povećava se i vjerojatnost za rekombinaciju atoma kisika u molekule kisika. Za rekombinaciju postoji više procesa, a postoje dvije glavne vrste. Prva je rekombinacija atoma kisika na unutrašnjoj površini cijevi (na staklu).



gdje je r radijus cijevi, D difuzijski koeficijent kisika, γ rekombinacijski koeficijent za kisik na borosilikatnom staklu (u našem slučaju iznosi $\gamma_{O-\text{staklo}} = 1.9 \cdot 10^{-4}$) [27], a v je srednja brzina atoma. Rekombinacija ovog tipa je vjerojatno odgovorna za pojavljivanje molekularnog kisika u spektrima snimljenim na visokim tlakovima (npr. *slika 4.5*). Druga vrsta procesa rekombinacije su sudari tri tijela (reakcije između tri čestice). Među ostalim, to su:



Sve ove reakcije su sve značajnije sa povećanjem tlaka, a to znači da je na višim tlakovima i manja koncentracija kisikovih atoma, te je time i manja vjerojatnost za reakcije (1) i (2).

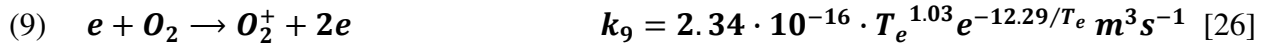
Kada se razmotri ukupno djelovanje svih ovih reakcija i njihovo ponašanje sa značajnim povećanjem tlaka (preko 150 Pa), jasno je zbog čega intenzitet svih linija pada sa povećanjem tlaka.

Omjer atomskih linija na 777.4 nm (prijelaz $3p\ ^5P - 3s\ ^5S$) i 844.6 nm (prijelaz $3p\ ^3P - 3s\ ^5S$) koji je prikazan na *slici 4.8* može dosta otkriti o mehanizmima pobude 5P i 3P stanja. Jasno je da je veća koncentracija atoma u 5P stanju nego u 3P stanju što je indicacija da se u ovom slučaju 5P stanju izrazitije puni elektronima od 3P . Efekt se može objasniti činjenicom da je na visokim tlakovima značajno dominantnije disocijativno pobuđenje (reakcija (2)) od izravne elektronske ekscitacije (reakcija (1)), a na nižim elektronskim temperaturama (koje su vezane za više tlakove) je stupanj reakcije za disocijativno pobuđenje veći za pobudu u 5P stanje nego 3P stanje [28]. Malo povećanje omjera iznad 300 Pa se može objasniti činjenicom da je efektivna snaga smanjena sa otprilike 165 W na 150 W, jer nije bilo moguće postići manju reflektiranu snagu.

Glavni dio eksperimenta je izveden na nižim tlakovima na kojima dolazi do drugačijih procesa. Optičko vlakno je postavljeno na poziciju odmah iza zavojnice (P3, na $z = 20$ cm, zavojnica je bliže rubu cijevi $Z_2 = 5$ cm). U ovom slučaju tlak je mijenjan u rasponu od 10 Pa do 70 Pa (u intervalima od 10 Pa), kao i snaga koja se isporučuje sistemu u rasponu od 50 W do 300 W (na grafovima je prikazana efektivna snaga). Analizirane su najintenzivnije atomske linije kisika (844 nm, 777 nm i 926 nm), te osnovna atomska linija vodika H_α na 656 nm.

Reakcije kojima nastaju pobuđeni atomi kisika su iste kao i u slučaju viših tlakova; reakcije (1) i (2) i slične reakcije kojima nastaju pobuđeni nivoi ostalih atomskih linija 3P i $^5D^0$. Na *slikama 4.9, 4.10 i 4.11* su prikazana ponašanja intenziteta kisikovih linija u ovisnosti o tlaku. Primjećuje se da porastom tlaka od 10 do 50 Pa imamo porast intenziteta svih linija, dok za tlakove od 60 Pa do 70 Pa intenzitet lagano počinje opadati. Može se pretpostaviti da je u području srednjih tlakova (od 30 do 100 Pa) plazma najintenzivnija, jer na većim tlakovima dolazi do situacije koja je opisana ranije u diskusiji. Međutim, na nižim tlakovima dolazi do situacije da se povećava intenzitet atomskih linija viših pobuđenih atomskih stanja kisika (npr. prijelaz $4d\ ^5D^0 - 3p\ ^5P$ kojem je posljedica atomska linija na 615.6 nm, ili $4s\ ^5S^0 - 3p\ ^5P$ tj. atomska linija na 645.6 nm). Povećanje tih intenziteta je uzrokovano povećanim srednjim

slobodnim putem (naravno, zbog nižeg tlaka – relacija (2.2)), ali i povećanjem elektronske gustoće zbog viših elektronskih temperatura (dolazi do povećane ionizacije – reakcija (8) i (9)).



Izračunate su konstante reakcije za disocijaciju i ionizaciju k_3 , k_8 , k_9 za dvije elektronske temperature od 1 eV i 2 eV (to su približne temperature izmjerene u ovakvoj plazmi pomoću Langmuirovih sondi u drugom eksperimentu [23]). Usporedba je prikazana u **tablici 7.1**

Reakcija	$k (m^3 s^{-1})$ za $T_e = 1 \text{ eV}$	$k (m^3 s^{-1})$ za $T_e = 2 \text{ eV}$
(3)	$1.24 \cdot 10^{-17}$	$2.95 \cdot 10^{-16}$
(8)	$1.17 \cdot 10^{-20}$	$1.63 \cdot 10^{-17}$
(9)	$1.08 \cdot 10^{-23}$	$1.02 \cdot 10^{-18}$

Tablica 7.1 : konstante reakcije za disocijaciju i ionizaciju za dvije elektronske temperature

Iz **tablice 7.1** se primjećuje koliku ulogu ima promjena elektronske temperature. Primjećuje se da zbog ionizacije na nižim tlakovima (i većim elektronskim temperaturama) se značajno poveća elektronska gustoća. Može se i vidjeti da je za ionizaciju vjerojatnija reakcija (8) od reakcije (9), a i zbog povećane disocijacije na većim elektronskim temperaturama manja je koncentracija molekula kisika koje su potrebne za reakciju (9).

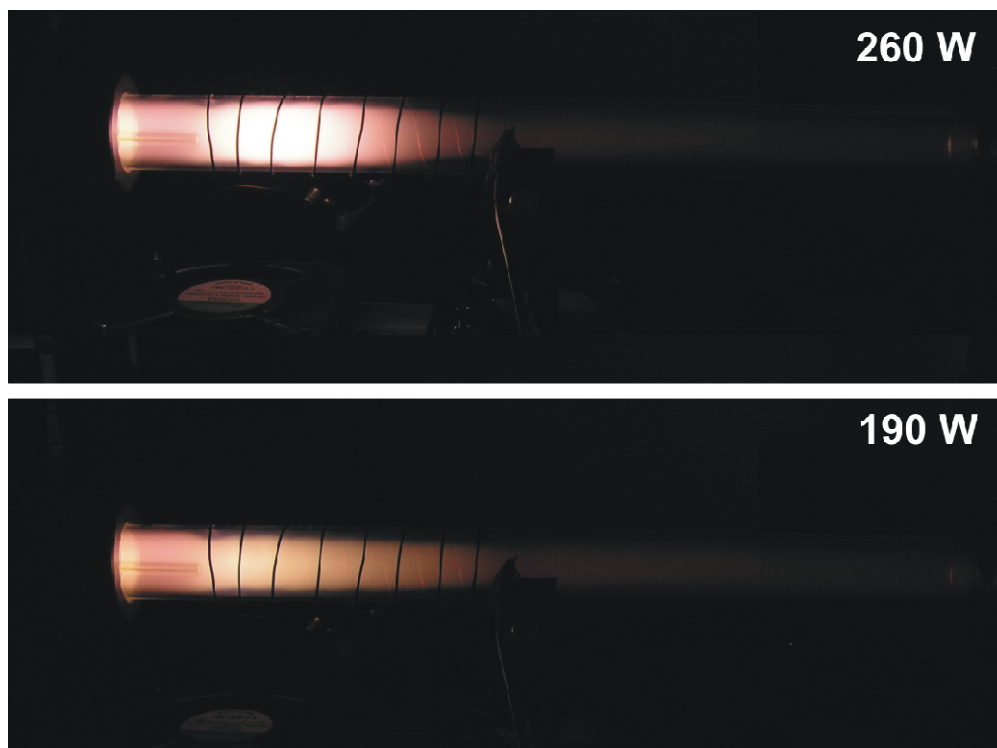
Ponašanje intenziteta linija na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$) i 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) se može objasniti kao zbroj dva efekta. Na nižim tlakovima je manja koncentracija atoma kisika, a povećanjem tlaka ta koncentracija raste. Međutim, sa povećanjem tlaka pada elektronska temperatura, te za veće tlakove taj efekt počinje dominirati (te se pojavljuju i sudari tri čestice, kao što je opisano u prvom dijelu diskusije).

Promjena snage isporučene sistemu (za dani tlak) daje zanimljive rezultate za sve atomske linije. Na nižim snagama intenziteti su vrlo niski (*sluke 4.9, 4.10 i 4.11*) što je jasna posljedica

niske gustoće elektrona, jasno je da veća snaga znači i povećanje gustoće elektrona što čini vjerojatnijim procese (1), (2) i (3) – sa većom snagom nastaje više atoma u osnovnom stanju reakcija (3), što u kombinaciji sa povećanom gustoćom elektrona povećava vjerojatnost za reakcije (1) i (2). Daljnjim povećanjem snage (iznad 150 W apsorbirane snage) dolazi do laganog smanjenja intenziteta, što se može objasniti sve većim elektronskim gustoćama koje dovode do povećane vjerojatnosti za reakciju (8), odnosno za ionizaciju. Veća ionizacija znači da ima sve manje atoma kisika koji su potrebni za reakcije (1) i (2).

Omjeri linija na 844.6 nm (prijelaz $3p^3P-3s^5S$) i 777.4 nm (prijelaz $3p^5P-3s^5S$) koji su prikazani na *slici 4.13* pokazuju da je ovom slučaju dominantnija linija na 844.6 nm (prijelaz $3p^3P-3s^5S$), što se može objasniti činjenicom da je na nižim tlakovima veća vjerojatnost za izravno elektronsko pobuđenje nego za disocijativno pobuđenje, a kako je je stupanj reakcije za izravno elektronsku pobuđenje veći za pobudu u 3P stanje nego 5P stanje [28] jasno je da je 3P stanje popunjeno. Promjene omjera sa snagom i tlakom su posljedica promjene elektronske temperature, odnosno za veću elektronsku temperaturu (manji tlak) je stupanj reakcije za pobudu u 3P još veći nego na manjim elektronskim temperaturama [28].

Primjećeno je da je u jednom slučaju (tlak 10 Pa , snaga veća od 225 W apsorbirane snage) intenzitet svih atomskih linija porastao (*slika 5.1*). Može se pretpostaviti da je došlo do prijelaza plazme u drugi mod. Dolazi do prijelaza iz slabije luminozitetnog *E-mod* do prijelaza u jače luminozitetni *H-mod*. Taj prijelaz nije jednoznačno određen ulaznom snagom, već se pojavljuje i efekt histereze [29].



***Slika 5.1** : Fotografija kisikove plazme pri tlaku od 10 Pa i efektivnim snagama od 260 i 190 W.*

Mjerenja koncentracije kisikovih atoma (**poglavlje 4.4**) pomoću optičke katalitičke sonde su jako dobar pokazatelj utemeljenosti dosadašnje diskusije vezane uz spektroskopske metode. **Slika 4.15** prikazuje usporedbu koncentracija kisikovih atoma izmjerenih pomoću optičke katalitičke sonde sa spektroskopskim mjerenjem intenziteta linija na 844.6 nm (prijelaz $3p\ ^3P - 3s\ ^5S$). Koncentracije kisikovih atoma pokazuju vrlo slično ponašanje sa promjenom tlaka i efektivne snage, kao i intenziteti linija. Primjećuju se niže koncentracije kisikovih atoma na manjim tlakovima, niže koncentracije atoma na manjim snagama, lagani pad koncentracije atoma na snagama većim od 150 W, pa čak i porast koncentracije atoma u slučaju promjene moda (na snagama većim od 225 W, na tlaku od 10 Pa). Naravno, sonde su mjerile koncentraciju kisikovih atoma na kraju cijevi, ali kako se primjećuje sa **slike 4.22** intenzitet kisikovih linija raste linearno od kraja cijevi ($z = 44$ cm), pa sve do položaja P3 ($z = 20$ cm), te su koncentracije kisikovih atoma samo za linearni faktor veće na $z = 20$ cm i imaju isto ponašanje.

Računanje elektronske temperature (*poglavlje 4.5*) pomoću Boltzmannovog grafa daje elektronsku temperaturu koja iznosi 0.15 eV. Takva temperatura se čini relativno niska, zbog toga što, kada se analiziraju reakcije između elektrona i kisikovih atoma i molekula (reakcije (3),(8) i (9)), su konstante reakcije značajno niže (zbog eksponencijalnog člana). Niska elektronska temperatura je posljedica činjenice da se mjerenje intenziteta izvodilo izvan zavojnice (na poziciji P1), na mjestu na kojem su očito električna polja niža, te zbog toga elektroni nemaju puno energije. Upravo ovako niska elektronska temperatura nam govori da se većina reakcija između elektrona, atoma i molekula odvija u zavojnici, zbog niskih konstanti reakcije za elektronsku temperaturu od 0.15 eV. Pri tolikim elektronskim temperaturama čak niti elektroni u repu Maxwell–Boltzmannove raspodjele, nemaju dovoljno energije za ekscitaciju elektrona u viša energetska stanja (oko 10 eV). Npr. za reakciju (8) konstanta reakcije za temperaturu od 0.15 eV iznosi $10^{-54} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, a kako je i disocijacija jako smanjena na elektronskoj temperaturi od 0.15 eV, može se zaključiti da se reakcija (8) odvija samo na većim elektronskim temperaturama (više od 1 eV), odnosno u zavojnici [20].

Mjerenja obavljena cijelom dužinom cijevi prikazuju ponašanje intenziteta na različitim dijelovima cijevi. Posebno je analizirana svaka pojedina atomska linija ili molekulska vrpca. Ovaj dio eksperimenta razjašnjava i procese u središtu plazme (unutar zavojnice), kao i procese daleko od zavojnice.

Prvo je analizirana atmosferska kisikova vrpca $\rightarrow O_2(0,0) (b^1 \Sigma_g^+ - X^3 \Sigma_g^-)$ molekulska vrpca na **760 nm**. Sa *slike 4.19*. primjećuje se da je intenzitet te vrpce vrlo nizak u svim dijelovima cijevi (slika 4.20 je u logaritamskoj skali). Primjećuje se određeni porast intenziteta unutar zavojnice (na grafovima se zavojnica nalazi između 50 mm i 180 mm) samo na najvećim snagama i najmanjem tlaku. Potrebno je stoga napisati glavne reakcije kojima nastaje pobuđena molekula O_2 . To su reakcije između elektrona ili pobuđenog atoma kisika (1D) sa molekulom kisika.



Također je za analizu bitna i reakcija nastanka metastabilnog kisika (1D):



Ove reakcije pokazuju da je za danu snagu i niže tlakove (10 Pa), povećanje intenziteta molekulske vrpce posljedica veće elektronske temperature. Reakcija (10) ima konstantu reakcije na elektronskoj temperaturi od 1 eV $k_{10} = 1.61 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, dok je konstanta reakcije na temperaturi od 2 eV jednaka $k_{10} = 4.7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Reakcija (11) kojom nastaje pobuđena molekula je također vjerojatnija na većoj elektronskoj temperaturi, zato što je vjerojatnija reakcija (12) kojom se povećava koncentracija $O(^1D)$.

Na istom tlaku, uz visoku snagu (300 W) veći intenzitet se može objasniti većom koncentracijom elektrona, što povećava vjerojatnost za reakcije (10) i (12), a time je i veća vjerojatnost za reakciju (11) koja ne zahtijeva elektronsku pobudu. Također, se može primijetiti da na snazi od 300 W i tlaku od 10 Pa, postoji veliki skok u intenzitetu koji je vjerojatno posljedica prijelaza plazme u drugi mod (*E-mod* u *H-mod*).

Objašnjenje postojanja slabog intenziteta $O_2(0,0)(b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-)$ i daleko od zavojnice može potjecati od činjenice kako je $O(^1D)$ metastabilno stanje atoma kisika, sa vremenom života od 100 s [31]. Takav pobuđeni atom stvoren reakcijom (12) u zavojnici ili u njenoj blizini može dovoljno dugo živjeti da sudjeluje u reakciji (11) daleko od zavojnice. Kako je temperatura plina približno jednaka sobnoj (ili malo veća), odnosno između 300 i 320 K, iz Maxwell-Boltzmannove raspodjele na tim temperaturama se (prema relaciji 2.1) izračunala srednja brzina atoma kisika koja iznosi: $\bar{v}_{300K} = 628.1 \text{ m/s}$, odnosno $\bar{v}_{320K} = 649 \text{ m/s}$. Znači pobuđeni atom kisika $O(^1D)$ stvoren reakcijom (12) u zavojnici može sa prosječnom brzinom na 300 K doći do kraja cijevi. Jasno je da će biti sasvim dovoljno $O(^1D)$ atoma i daleko od zavojnice da bi došlo do reakcije (11). Ovaj mehanizam je vjerojatniji na nižim tlakovima (zbog većeg srednjeg slobodnog puta atoma kisika), te na većim snagama (jer ipak veća snaga isporučena sistemu malo više grije plin). Ipak potrebno je naglasiti da mehanizam prijenosa metastabilnih stanja do kraja cijevi ne mora biti samo termički, već veliki utjecaj ima i tok fluida koji je prisutan u cijevi. Za račun se može upotrijebiti Navier–Stokesova jednadžba za gibanje tekućine, uz pretpostavku stacionarnog

stanja, laminarnog toka (jednoliki tok duž cijelog presjeka cijevi) i dobiva se Poiseuille–ov zakon koji daje tok viskozne tekućine kroz cijev ϕ_V . Srednja brzina čestica postignuta u toku fluida je $\bar{v} = \frac{\phi_V}{A}$, gdje je A površina presjeka cijevi. U našem eksperimentu je poznat ϕ_V koji je brzina pumpanja vakuumske pumpe. Vakuumska pumpa ima brzine pumpanja oko $35 \text{ m}^3/\text{h}$, dok je presjek cijevi iznosi 11.4 cm^2 – stoga je prosječna brzina $\bar{v} = 8.5 \text{ m/s}$, što je brzina dovoljno velika da pobuđeni atomi kisika $\mathbf{O}(^1D)$ dolaze i do kraja cijevi.

Analiza intenziteta 1. negativnog sistema kisikovog iona $\mathbf{O}_2^+ (b^4 \Sigma_g^- - a^4 \Pi_u)$ na 559.6 nm (*slika 4.20*) mjerenog duž cijele cijevi pokazuje ponašanje koje se razlikuje od ponašanja intenziteta neutralne molekule kisika, uz neke sličnosti – najveći intenziteti su izmjereni za veće snage i manje tlakove. U ovom slučaju je nešto širi raspon tlakova i snaga na kojima se postiže značajniji intenzitet. Bitno je uočiti da je skoro sav intenzitet vezan za područje zavojnice ili njenu blizinu (na nižim tlakovima primjećuje se intenzitet i na samom početku cijevi – što je vjerojatno povezano sa utjecajem staklene cijevčice i ruba cijevi). Ovako lokaliziran intenzitet u blizini zavojnice upućuje na to da sva pobuda iona kisika dolazi od elektrona. Taj zaključak potvrđuje i činjenica da je za pobuđenje $\mathbf{O}_2^+ (b^4 \Sigma_g^- - a^4 \Pi_u)$ potrebno 18 eV energije (145180 cm^{-1}), takve energije mogu imati samo elektroni iz repa Maxwell-Boltzmannove raspodjele (njenog eksponencijalnog dijela), npr. za temperaturu od 5 eV, 2.7 % elektrona ima energiju od 18 eV.

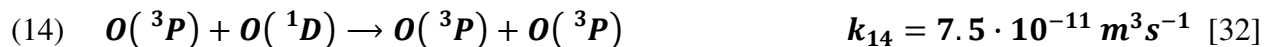
Intenzitet kisikovih atomskih linija na 777.4 nm (prijelaz $3p \ ^5P - 3s \ ^5S$), 844.6 nm (prijelaz $3p \ ^3P - 3s \ ^5S$) i 926.3 nm (prijelaz $3d \ ^5D^o - 3p \ ^5P$) pokazuje vrlo zanimljivo ponašanje . Prvi doprinos intenzitetu je posljedica reakcija koje su već opisane u ranijem dijelu diskusije (reakcije (1) i (2)). To su reakcije elektronske pobude u blizini zavojnice kojima se stvaraju metastabilna pobuđena stanja kisikovog atoma (5P ili 3P). Intenzitet svih atomskih linija pokazuje očekivano ponašanje sa promjenom tlaka i snage, raste sa porastom tlaka (nap. tlak je povećavan do 40 Pa) što se objašnjava pomoću istih efekata kao u diskusiji o *poglavlju 4.3*. Sa povećanjem snage intenziteti svih linija na svim tlakovima drastično rastu (još jedna potvrda činjenice da je velik dio pobude elektronska pobuda), a ne primjećuje se lagani pad intenziteta na za snage od 200 i 300 W (mora se uzeti u obzir da je snaga mijenjana u dosta velikom koraku od 100 W).

Ponovno se primjećuje prijelaz iz *E–moda* u *H–mod* za 10 Pa i 300 W, ali u ovom slučaju se radi o puno značajnijem skoku intenziteta (napomena *slika 4.22* je u logaritamskoj skali). Također se primjećuje razlika u prostornoj raspodjeli intenziteta između E–moda i H–moda, u E–modu intenzitet ima maksimum na početku zavojnice (u $z = 5$ cm), te pada prema kraju zavojnice ($z = 18$ cm). Može se pretpostaviti da je to posljedica elektrostatskog polja koje dominira u E–modu. Međutim, u H–modu intenzitet je maksimalan u središtu zavojnice, a može se pretpostaviti da je to posljedica induciranog polja koje dominira u H–modu: Inducirano polje je maksimalno u središtu zavojnice, pa su tu i najveće elektronske temperature zbog čega je intenzitet maksimalan (reakcije (1) i (2)).

Primjećeno je da emisija intenziteta kisikovih linija postoji i na velikim udaljenostima od zavojnice (više od 20 cm). Na takvim udaljenostima, elektroni nemaju dovoljnu energiju za pobudu kisikovih atoma i molekula u više stanje (reakcije (1) i (2)). Pobuđeni atomi $O(^3P)$ i $O(^5P)$ mogu nastati i u reakcijama metastabila sa kisikovom molekulom.

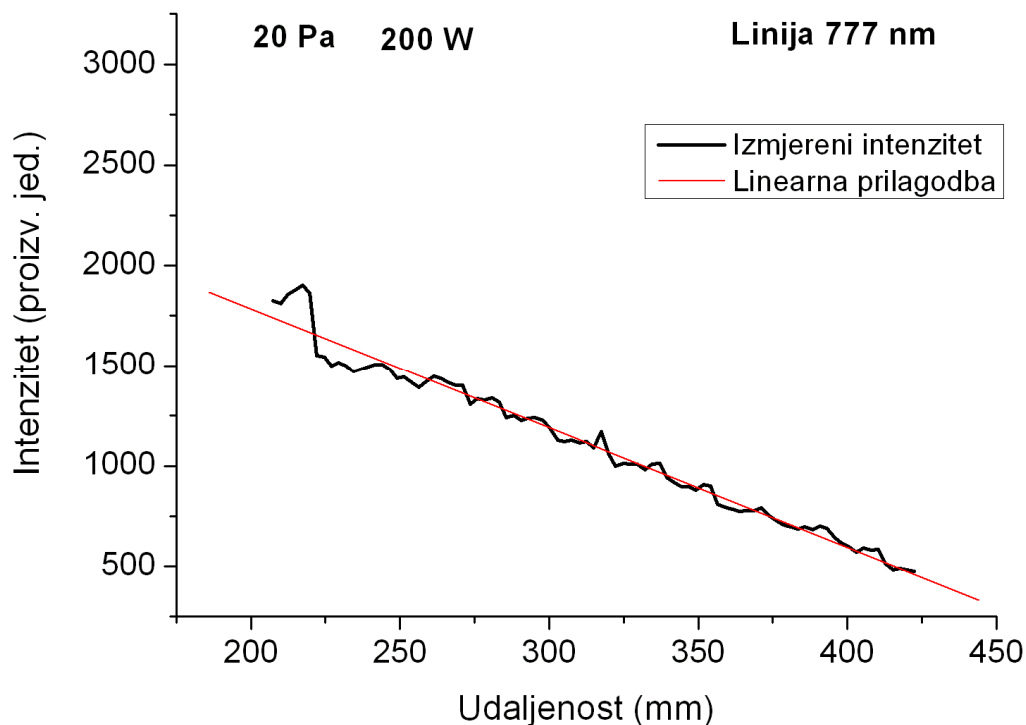


$O(^3P)$ pobuđeni atom koji nastane u procesu (13) može ponovno ući u reakciju sa $O(^1D)$:



Osim metastabilnog $O(^1D)$, pobudu može raditi i metastabilni $O(^5S^0)$ koji ima vrijeme života od $\tau = 170 \pm 25 \mu\text{s}$ [33], i dovoljno dugo živi da dođe daleko od zavojnice te sudjeluje u sličnim reakcijama kojima stvara viša pobuđena stanja koja su odgovorna za atomske linije na 777.4 nm (prijelaz $3p^5P - 3s^5S$), 844.6 nm (prijelaz $3p^3P - 3s^5S$) i 926.3 nm (prijelaz $3d^5D^0 - 3p^5P$).

Intenzitet kisikovih atomskih linija u području od $z = 43$ cm do otprilike $z = 20$ cm linearno raste, a na *slici 5.1* je prikazan intenzitet linije 777 nm, pri tlaku od 20 Pa i snazi od 200 W.



Slika 5.2 : Intenzitet kisikove atomske linije na 777 nm za snagu od 200 W i tlak od 20 Pa.

Linearna prilagodba je izrađena u programskom paketu *Origin 7.5* i dobiven je koeficijent smjera pravca $a = -6.0 \pm 0.1$. Ovakav linearni pad intenziteta prema kraju cijevi je posljedica činjenice da na većim udaljenostima od zavojnice koncentracija metastabilnih pobuđenih kisikovih atoma pada zbog veće vjerojatnosti za rekombinaciju (reakcije (4), (6) i (7)) nego za disocijaciju (reakcija (3)).

Omjer intenziteta kisikovih linija (razmatran je omjer 844/777 linija) također dosta otkriva o procesima u plazmi. Ukupno gledano, omjer se povećava na većim snagama, što se može objasniti činjenicom da na tim snagama ima više elektrona sa energijom dovoljno velikom za pobuđivanje 3P stanja, a već je napomenuto da je na ovakvim tlakovima dominantnija izravno elektronsko pobuđenje od disocijativnog pobuđenja. Ponašanje omjera intenziteta u različitim dijelovima cijevi ima vrlo različito ponašanje (npr. najveći omjer je unutar zavojnice za 20 Pa i 300 W, a praktički je konstantan u slučaju prelaska između modova na 10 Pa i 300 W). Povećanje omjera intenziteta na određenim mjestima u cijevi je vjerojatna indikacija povećane elektronske temperature na tim mjestima [28].

6. Zaključak

Optička emisijska spektroskopija pokazala se kao praktična i precizna metoda za razumijevanje mnogih procesa i parametara koji oblikuju induktivno vezanu plazmu. Pomoću emisijske spektroskopije moguće je praćenje procesa u realnom vremenu, pa je vrlo korisna metoda za optimizaciju plazme za praktične primjene.

Izvršena mjerenja pridonijela su pojašnjavanju jednog dijela vrlo kompleksnih fenomena koji se javljaju u induktivno vezanoj kisikovo plazmi. Izmjereno je kako se ponaša induktivno vezana plazma u slučaju promjene mnogih parametara (snaga RF izvora, ukupni tlak, udaljenost od zavojnice i dr.). Izvršena je identifikacija mnogih atomskih linija i molekulskih vrpca kisika, kao i nečistoća koje su se pojavljivale u plazmi (dušik i vodik). Spektroskopski je određena elektronska temperatura plazme na jednom dijelu cijevi. Iz analize snimljenih spektara bilo je moguće razaznati djelovanje reakcija ionizacije, disocijacije, pobude, relaksacije i rekombinacije.

Optička katalitička sonda je dopunska metoda pomoću koje su izmjerene koncentracije kisikovih atoma na kraju područja III ($z = 45$ cm, post-glow područje) koje imaju vrlo slično ponašanje sa promjenom snage i tlaka kao intenziteti atomskih linija mjereni na poziciji P3 ($z = 20$ cm) što ukazuje na mogućnost kalibracije emisijskih intenziteta i određivanja koncentracije kisikovih atoma i u drugim dijelovima zavojnice.

Analiza svih mjerenja je pokazala koliko su istraživanja induktivno vezane plazme kompleksna, te da je za najbolje rezultate potrebno više komplementarnih metoda, a uz nezaobilazno korištenje emisijske spektroskopije.

Ovaj rad razjašnjava neke osnovne karakteristike plazme, i njeno ponašanje u širokom rasponu parametara (tlaka, snage, promjene lokacije zavojnice...). Daljnja perspektiva eksperimentalnog rada uključuje nastavak analize različitih plinova i mješavina plinova (ubacivanje He u kisikovu plazmu bi se moglo pokazati vrlo interesantno zbog pojavljivanja metastabilnih nivoa He koji bi mogli dovesti do daljnje pobude). Također će se nastaviti i sa analizom utjecaja para različitih tekućina na uvjete u plazmi. Na ovakve načine će se moći

odrediti kakve karakteristike plazme su potrebne za različite tehnološke procese, npr za sterilizaciju uzoraka potrebna su različita svojstva plazme nego za tretiranje anorganskih materijala. Tehnološke primjene ovog postava u sterilizaciji, te promjeni površinskih svojstava različitih materijala će se i dalje usavršavati, a vjerojatno je proširivanje sadašnjeg rada i na druge primjene.

7. Literatura

- [1] N. Krstulović, N. Čutić, N. Glavan, Z. Kregar, S. Milošević: Characterization of cold plasmas for new materials preparation by optical spectroscopy methods. MIPRO 2007, 30th Jubilee International Convention, Proceedings Vol. **1**, 45-49 2007 ISBN 978-953-233-032-8
- [2] A Vesel, M Mozetič, A Hladnik, J Dolenc, J Zule, S Milošević, N Krstulović, M Klanjšek-Gunde and N Hauptmann: Modification of ink-jet paper by oxygen-plasma treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **40** (2007) , 12; 3689-3696.
- [3] D. Vujošević, M. Mozetič, U. Cvelbar, N. Krstulović, S. Milošević, Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of Escherichia Coli. *Journal of Applied Physics* **101** (2007) , 10; 1033051-7
- [4] N. Čutić, N. Glavan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević: Transition phenomena and striations in inductively coupled radiofrequency plasma studied by optical emission spectroscopy. *XXVIII ICPIG, Proceedings, 2007*. 2060-2062
- [5] T. Kitajima, J. Nakashima, T. Nakano, T. Makabe: Oxygen atom density in rare gas diluted O₂ radio frequency plasma. *Thin Solid Films* (2006) **506** 489–483
- [6] A. Teslja, P.J. Dagdigian: Determination of oxygen atom concentrations by cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **400** (2004) 374–378
- [7] T.Oda, Y. Yamashita, K. Takezawa, R. Ono: Oxygen atom behavior in the nonthermal plasma. *Thin Solid Films* (2006) **506–507** 669–673
- [8] I. Labazan, N. Krstulović, S. Milošević: Laser vaporization of AlLiH₄ sample. *Chemical Physics Letters*, **428** (2006) 13–17

[9] N. Krstulović, I. Labazan, S. Milošević: Study of Mn laser ablation in methane atmosphere. *Eur. Phys. D* **37** 209-215 (2006).

[10] Alexander Fridman, Lawrence A. Kennedy: Plasma Physics and Engineering. Taylor&Francis, New York, USA, 2004, str. 16

[11] Uroš Cvelbar: Obdelava površine kompozita polimer-grafit s kisikovo plazmo. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana 2005, str 8

[12] Alexander Fridman, Lawrence A. Kennedy: Plasma Physics and Engineering. Taylor&Francis, New York, USA, 2004, str. 74

[13] O. Kylian, A. Kanka, V. Hrachova: Spectroscopic determination of oxygen DC glow-discharge temperature: Radial profile of gas temperature. *Czech. J. Phys.* **53** (2003)

[14] Alexander Fridman, Lawrence A. Kennedy: Plasma Physics and Engineering. Taylor&Francis, New York, USA, 2004, str. 424

[15] Uroš Cvelbar: Obdelava površine kompozita polimer-grafit s kisikovo plazmo. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana 2005, str 59

[16] I. Šorli, R.J. Ročak: Determination of atomic oxygen density with a nickel catalytic probe. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **18**(2) (2000) 338–342

[17] Model MTK-600 RF manual impedance matching system, *owners manual*

[18] http://www.oceanoptics.com/Products/bench_gratingcharts.asp

[19] <http://www.oceanoptics.com/technical/detectorsonyILX511.pdf>

[20] <http://www.oceanoptics.com/Products/fiberattenuation.asp>

[21] Gerhard Herzberg: Molecular Spectra and Molecular structure: I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold company, New York, 2nd edition 1950, str.560

[22] NIST Atomic spectra database: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>

[23] M. Mozetič: Karakterizacija nizekotlačne plazme z langmuirjevimi sondami. Magistrsko delo: Univerza v Mariboru, Tehniška fakulteta, junij 1992

[24] Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević, K. Kenda, U. Cvelbar, M. Mozetič: Inductively Coupled RF Oxygen Plasma Studied by Spatially Resolved Optical Emission Spectroscopy. *IEEE Transactions on Plasma Science*, accepted 18.01.2008, to appear June 2008.

[25] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg: Principles of plasma discharges and materials processing. Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, USA, 2 edition, 2005

[26] V. Hrachova, A-M. Diany, O. Kylian, J-C. Legrand, A.Kanka: Study of Spectral Emission Behaviour in the Glow and Microwave Discharges of Oxygen. *Contrib. Plasma Phys.* **41** (2001) 1, 61–72

[27] J.C. Greaves, J.W. Linnett: Recombination of atoms at surfaces: recombination of oxygen atoms on silica from 20 to 600C. *Trans. Faraday Society*, **55** (1959) 1355–1361

[28] E.J.

H. Collart, J.A.G. Baggerman, R.J. Visser: Excitation mechanisms of oxygen atoms in low pressure O₂ radio–frequency plasma. *Journal of Applied Physics* , **70** (1991) 5278–5281

[29] I.M. El–Fayoumi, I.R. Jones, M.M. Turner: Hysteresis in E– to H–mode transition in a planar coil, inductively coupled rf argon discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* , **31** (1998) 3082–3094

[30] B. Eliasson, U. Kogelschatz: Electron impact dissociation in oxygen. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **19** (1986) 1241–1247

[31] Alexander Fridman, Lawrence A. Kennedy: Plasma Physics and Engineering. Taylor&Francis, New York, USA, 2004, str 75

[32] V.A. Feokitsov, A.V. Mukhatova, A.M. Popov, T.V. Rakhimova: Self-consistent modeling of low-pressure RF discharges in oxygen plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics* , **28** (1995) 1346–1353

[33] W.C. Wells, A.C. Zipf: Lifetime of metastable $^5\text{S}^0$ state of atomic oxygen. *Physical Review A* **9** (1974) 568–570

Zahvala

Zahvaljujem dr. Slobodanu Miloševiću na izboru teme diplomskog rada, mnogim korisnim savjetima, vrlo zanimljivim diskusijama, te na prikazanom razumijevanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Prof. dr. Damiru Veži koji je vodio diplomski rad od strane Fizičkog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu zahvaljujem na pruženoj podršci i savjetima.

Također, zahvaljujem i dipl. inž. Nikši Krstuloviću na stalnoj spremnosti na pomoć i korisne savjete.

Zahvaljujem na pomoći i kolegama iz Slovenije, dr. Miranu Mozetiču, dr. Urošu Cvelbaru i inž. Klemenu Kendi.

Na kraju, zahvaljujem obitelji na podršci i razumijevanju tijekom cijelog studija, kao i svim prijateljima i kolegama.