

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

**Marijan Bišćan**

Diplomski rad

SPEKTROSKOPSKA  
KARAKTERIZACIJA RF-PLAZME  
METANA

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

Zagreb, travanj 2009.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Dipl. ing. fizike

**Marijan Bišćan**

Diplomski rad

SPEKTROSKOPSKA  
KARAKTERIZACIJA RF-PLAZME  
METANA

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, 2009.

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 obitelji*

## Sažetak

U ovom radu istraživana su svojstva hladne metanove i hladne kisikove plazme pomoću emisijske spektroskopije. Tlak metana bio je u rasponu od 25 do 100 Pa, a prenesena snaga bila je 200 W. Opaženi su spektri atomarnog (Balmerova serija) i molekularnog (Fulcherova vrpca) vodika te kisika ( $O_2$  i  $O_2^+$ ), molekularne vrpce CH ( $A^2\Delta - X^2\Pi$ ) na 431 nm, CN na 388 nm, CO (Angströмова vrpca) na 450 - 660 nm te OH (A-X) na 309 nm. Simulacije molekularnog prijelaza CH (A-X) pokazale su da je rotacijska temperatura 1500 K, a vibracijska 3000 K te da su obje veće od temperature plina (300 K). Metanska plazma uzrokuje stvaranje ugljikovodičnih slojeva na površini stakla što je promatrano transmisijском spektroskopijom. Mjerenja na višem tlaku metana dala su manje intenzivan spektar te sporije naparavanje. Prisutstvo dušika također je usporavalo stvaranje tankih slojeva. Čišćenje naparenih slojeva plazmom kisika najuspješnije je bilo na najnižem promatranom tlaku od 30 Pa. Nizak tlak kisika odgovara jako reaktivnoj plazmi što znači da je čišćenje kemijski, a ne mehanički proces. Debljina naparenih slojeva procijenjena je pomoću refleksijske spektroskopije i dala je vrijednosti od 500 nm do 4.5  $\mu\text{m}$  ovisno o temperaturi supstrata i trajanju naparavanja. Na nižim temperaturama slojevi su pokazali periodička sinusoidalna izvijanja. Za veće temperature i duža naparavanja, došlo je do jačih deformacija, odvajanja od podloge (stakla) te ponegdje pucanja naparenog filma.

## Sadržaj

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1 Uvod</b>                                                   | <b>1.</b>  |
| <b>2 Teorijski uvod</b>                                         | <b>3.</b>  |
| 2.1 Općenito o plazmi .....                                     | 3.         |
| 2.2 Procesi ionizacije u plazmi .....                           | 5.         |
| 2.3 Optička spektroskopija i radijacijski prijelazi .....       | 7.         |
| 2.3.1 Radijacijski prijelazi .....                              | 7.         |
| 2.3.2 Spontani i stimulirani prijelazi .....                    | 8.         |
| 2.3.3 Boltzmannov plot .....                                    | 9.         |
| 2.4 Induktivno vezana radiofrekventna plazma (ICP-izboji) ..... | 10.        |
| 2.4.1 Metanska plazma .....                                     | 13.        |
| 2.5 Molekularni spektri i njihove simulacije .....              | 15.        |
| 2.6 Refleksija s tankih filmova .....                           | 20.        |
| <b>3 Eksperimentalni postav</b>                                 | <b>22.</b> |
| 3.1 Mjerni uređaj .....                                         | 22.        |
| 3.2 Kalibracija spektrometara .....                             | 26.        |
| 3.3 Uzorci i mjerene veličine .....                             | 28.        |
| <b>4 Rezultati i diskusija</b>                                  | <b>31.</b> |
| 4.1 Karakteristični spektri plazme metana .....                 | 31.        |
| 4.2 Simulacije vrpce CH i određivanje temperature.....          | 34.        |
| 4.3 Naparavanje slojeva .....                                   | 38.        |
| 4.3.1 Transmisija kroz napareni sloj .....                      | 39.        |
| 4.3.2. Spektar plazme za vrijeme naparavanja .....              | 44.        |
| 4.4 Čišćenje naparenih slojeva .....                            | 46.        |
| 4.5 Refleksija s naparenih slojeva .....                        | 54.        |
| 4.6 Optička mikroskopija naparenih slojeva .....                | 56.        |
| <b>5 Zaključak</b>                                              | <b>59.</b> |
| <b>6 Literatura</b>                                             | <b>60.</b> |

# 1 Uvod

Pojam plazme prvi je spomenuo Irving Langmuir 1928. g. da bi opisao stanje ioniziranog plina [1]. U razvoju današnje tehnologije, plazme, pogotovo hladne, imaju značajnu ulogu i veliki potencijal primjene. Neke od njihovih primjena uključuju obradu površina kroz čišćenje, jetkanje, naparavanje i stvaranje nanostrukture [2,3,4]. Čišćenje i jetkanje su posebno važni u industriji i medicini kada korištenje kemijskih ili termalnih metoda nije primjenjivo ili je manje praktično [5,6,7]. Naparavanje u plazmi usko je vezano uz stvaranje mikro i nanostrukture [8], a složenost tog procesa zahtijeva *in situ*-kontrolu. Jedna od mogućih metoda za praćenje nastanka i rasta naparenih struktura jest optička emisijska spektroskopija [9]. U zadnje vrijeme došlo je i do velikog napretka u stvaranju plazmi malih prostornih dimenzija (od mm do  $\mu\text{m}$ ) koje imaju posebna svojstva zbog malog omjera volumena plazme i površine spremnika [10,11].

Gledano s praktične strane, plazma metana je vrlo zanimljiva upravo zbog mogućnosti površinske obrade materijala u smislu naparavanja željenih struktura [2]. Naime, raspadom metana ( $\text{CH}_4$ ) nastaju radikali i različite druge molekule ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , itd.) koji bivaju napareni na okolne površine, u prvom redu na stijenke cijevi, te mogu promijeniti svojstva tih površina. Pošto je jedan od prisutnih elemenata ugljik, izgledno je stvaranje njegovih nanostrukture (cijevčice, slojevi, iglice, itd.). Danas se metanova plazma koristi i za stvaranje dijamantnih filmova nanometarskih debljina koji su zanimljivi zbog malog koeficijenta trenja te niske granične vrijednosti električnog potencijala za emisiju elektrona [12,13]. Pri naparavanju takvih filmova koristi se plazma metana ( $\text{CH}_4$ ), a mogu se dodavati  $\text{H}_2$ , Ar, radikali H i OH [9,14,15,16,17] čije prisustvo utječe na brzinu naparavanja te konačni sastav i strukturu filma. Za primjenu je, osim dijamantnih filmova, vrlo zanimljiv i grafen, pogotvo u mikroelektronici [18]. Kako je pokazano u [18], osim koncentracija, na brzinu rasta utječe i odnos brzine toka  $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2$ .

Jedan od ciljeva ovog rada bio je proučiti kakve se površinske strukture stvaraju primjenom radio-frekventne induktivno vezane (IC) plazme metana te uspostaviti vezu između spektroskopskih svojstava plazme i naparenih struktura u danom trenutku naparavanja. Pri tom su korištene optička emisijska spektroskopija (OES) te optička transmisijaska spektroskopija (OTS). Naparene strukture promatrane su optičkim mikroskopom. Osim

plazme metana, korištene su i plazma vodika (za usporedbu vodikovih atomskih i molekularnih linija u plazmi metana) te plazme kisika (za čišćenje nataloženih struktura).

Mjerenja su napravljena u nekoliko koraka. Prvi korak se odnosio na spektroskopsko praćenje plazme u ovisnosti o varijablama kao što su položaj unutar izbojne cijevi, vrijeme, predana snaga te tlak plina, te na analizu dobivenih spektara. Analiza je uključivala identifikaciju emisijskih atomskih linija i molekularnih vrpca te računanje parametara plazme. Dobiveni podaci mogu se iskoristiti kao smjernice za što bolje naparavanje. Drugi korak mjerenja uključivao je analizu nekih svojstava naparenih struktura, kao npr. transmitivnost i reflektivnost, te njihov izgled pod optičkim mikroskopom.

Osim same plazme metana, promatrana je i plazma kisika koja je korištena za čišćenje staklene cijevi od naparenih struktura. Naime, ovisno o parametrima plazme, napareni slojevi imaju različita vremena čišćenja pa je bilo bitno naći parametre za koje je vrijeme čišćenja optimalno dugačko.

Pored eksperimentalnih mjerenja, napravljene su i simulacije spektra molekule CH i CN te uspoređene s mjerenim spektrom. Iz dobivene usporedbe može se zaključivati da li je plazma termalna ili nije, te kolike su rotacijska i vibracijska temperatura molekula što ukazuje na procese pobuđenja tih radikala.

## 2 Teorijski uvod

### 2.1 Općenito o plazmi

Tvari u prirodi pojavljuju se u četiri agregatna stanja; kruto, tekuće, plinovito i stanje plazme. Iako plazma nije toliko česta u zemaljskim uvjetima, ipak predstavlja daleko najzastupljeniji dio vidljive materije u svemiru. U stanju plazme su zvijezde, dijelovi maglica te međuzvezdani i međugalaktički plin. Na Zemlji, plazma se u prirodi pojavljuje u obliku polarnog svjetla, električnih pražnjenja u atmosferi te ionosfere. Umjetne, ljudskom rukom stvorene plazme, možemo podijeliti u dvije grupe; hladne i vruće. Hladne plazme, kod kojih je temperatura elektrona (do 10 eV) znatno veća od temperature iona i neutrala, koriste se u industriji pri obradi materijala te kao izvori zračenja (laseri, TV-uređaji, fluorescentna svjetla, itd.) [19]. Vruće plazme, gdje je visoka elektronska temperatura u pravilu jednaka temperaturi iona i neutrala, zastupljene su u proizvodnji energije (nuklearna fuzija), procesima zavarivanja i rezanja te spaljivanju otpada. Više o razlici između tih dviju vrsta plazme bit će rečeno kasnije u tekstu.

Kako prosječna kinetička energija čestica raste tako tvar prelazi put iz krutog, preko tekućeg i plinovitog, do stanja plazme. Stanje plazme se zato odlikuje velikom srednjom energijom po čestici. Velika energija dovodi do ionizacije atoma ili molekula od kojih se tvar sastoji. Zbog toga je na plazma zapravo ionizirani plin. Ipak, u odnosu na neionizirani plin postoje znatne razlike; najveća među njima je postojanje kolektivne interakcije. Naime, u običnom plinu interakcija među česticama je ograničena na sudarne procese, a kod plazme ioni međudjeluju i dugodosežnim kulonskim silama. Te sile stvaraju mikroskopsko EM-polje koje djeluje na sve čestice i daje plazmi još par zanimljivih osobina; lokalnu električnu neutralnost (kvazineutralnost), plazmene oscilacije te elektrostatsko zasjenjenje [20].

Lokalna električna neutralnost znači da se plazma na određenoj prostornoj skali ponaša kao neutralan (nenabijen) sustav. To svojstvo se javlja zbog dugodosežnih kulonskih sila. Plazmu možemo zamisliti kao plin koji je jednim dijelom ioniziran, recimo 0.1%. Ukupno ima jednaki broj pozitivnih i negativnih iona pa je plazma u cjelini neutralan sustav (*kvazi-neutralan sustav*). Ovo razmatranje ne vrijedi za prijelazno područje između plazme i ruba spremnika u kojem se ona nalazi ili uzorka koji se u njoj nalazi [21]. Naime, u tom području (engl. *sheath*) do izražaja dolazi rekombinacija na površini te sekundarna emisija elektrona što narušava pretpostavku kvazi-neutralnosti.

Interakcija među česticama plazme nije jednostavna kao u neioniziranom plinu. Dok neutralne čestice međudjeluju samo sudarima i malo preko Starkovog i Zeemaovog efekta, ioni se međusobno vide i na velikim udaljenostima. Ako sada zamislimo da jedan pozitivni ion izađe iz nekog volumena, unutar tog volumena će nastati negativni naboj koji će odbjegli pozitivni ion privući nazad. Na taj način, lokalno nastajanje viška pozitivnih ili negativnih naboja, do kojeg bi moglo doći zbog termalnog gibanja, praćeno je uspostavljanjem vrlo intenzivnih električnih polja, i ova polja sputavaju svako kretanje koje bi imalo kao rezultat daljnje povećanje prostornog naboja [20]. Očito, kvazineutralnost vrijedi samo za dovoljno velike volumene i intervale vremena. Donja granica za volumen dana je tzv. **Debeyevim polumjerom**  $r_D$  koji se definira kao:

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n}} \quad (1)$$

gdje je  $n$  koncentracija elektrona (ili pozitivnih iona) na danoj temperaturi  $T$ . Numeričke vrijednosti Debeyevog radijusa su u pravilu takve da u njih stane mnogo atoma. Ako u izrazu (1) za temperaturu uzmemo temperaturu plina (300 K) te stavimo koncentraciju elektrona od  $10^9 \text{ cm}^{-3}$ , dobivamo Debeyev radijus za ione od  $r_D \approx 40 \text{ }\mu\text{m}$ . U ovom radu karakteristične dimenzije plazme su bile reda veličine 1 cm pa možemo reći da u našem slučaju plazma jest kvazineutralna.

Proučimo sad ovaj problem iz dinamičke perspektive. Pretpostavimo da je iz neke kugle, polumjera većeg od  $r_D$ , izašao određeni dio elektrona. U unutrašnjosti kugle će tada nastati višak pozitivnog naboja, a u blizini površine jako električno polje. To polje će zaustaviti odbjegli elektrone i početi ih vraćati nazad. Privučeni poljem, elektroni će ući u kuglu i nastaviti se gibati prema njenom središtu. Tako će u središtu kugle nastati elektrostatske sile koje će elektrone potjerati van kugle i proces kreće iz početka. Na taj način u plazmi nastaju tzv. *plazmene oscilacije*. Frekvencija tih oscilacija naziva se **elektronska plazmena frekvencija** i definira se kao:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m}} \quad (2)$$

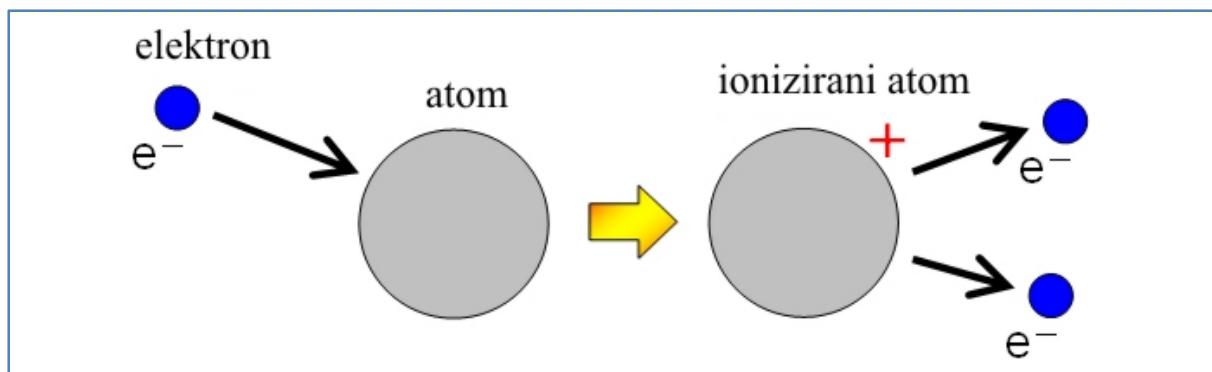
U ovom eksperimentu gustoća elektrona bila je reda veličine  $n_e = 10^9$  do  $10^{10} \text{ m}^{-3}$  što daje elektronsku plazmenu frekvenciju od  $\approx 2 \text{ MHz}$ . Ujedinimo li razmatranja o Debeyevom radijusu i plazmenim oscilacijama, vidimo da je plazma kvazineutralna samo ako se promatra

na prostornoj skali većoj od  $r_D$  i vremenskoj dužoj od perioda elektronske oscilacije  $1/\omega_{pe}$ . Skala promatranja u emisijskoj spektroskopiji određena je vremenom integracije u spektrometru, a ono je ovdje reda veličine od jedne do nekoliko stotina ms.

## 2.2 Procesi ionizacije u plazmi

S obzirom da je plazma ionizirani plin, od svih procesa koji se u njoj događaju, ionizacija je daleko najvažnija. Stalni sudarni procesi omogućavaju da plazma postoji jer dovode do stvaranja novih nabijenih čestica; elektrona i pozitivnih iona. Od svih mogućih, najjednostavniji je proces sudar s elektronom, slika 2.1. Općenito, svi procesi se mogu podijeliti na pet vrsta:

- **Direktna ionizacija elektronskim udarom** - To je ionizacija neutralnih atoma, molekula ili radikala pri sudaru s elektronom. Energija elektrona pritom mora biti dovoljno velika da izazove ionizaciju. Ovi procesi su najbitniji u hladnim i netermalnim plazmama gdje je pobuđenje neutralnih vrsta relativno slabo, a električna polja, a time i energije elektrona, dovoljno veliki.
- **Postupna ionizacija elektronskim udarom** - Slično kao u prethodnom slučaju ionizacija se postiže predajom energije elektrona neutralnom objektu s tom razlikom da je za ionizaciju potrebno više od jednog elektronskog udara. Zbog toga se ovaj proces naziva i „stepenasta ionizacija“. Ova vrsta procesa je važna u termalnim i visokoenergetskim plazmama gdje postoji velik stupanj ionizacije i visoka koncentracija pobuđenih neutrala.
- **Ionizacija pri sudaru s teškom česticom** - U ovu vrstu spada više različitih procesa. Prvi je sudar iona s atomima ili molekulama pri čemu se atom ili molekula ioniziraju. Drugi proces je sudar neutrala u pobuđenim elektronskim ili vibracijskim stanjima pri čemu je ukupna energija sudarajućih čestica veća od ionizacijskog potencijala. U ovu vrstu spada također i tzv. asocijativna ionizacija u kojoj kemijska energija reaktanata doprinosi ionizaciji.
- **Fotoionizacijski procesi** - To su procesi u kojima do ionizacije dolazi zbog sudara neutrala i fotona pri čemu nastaje par ion-elektron. Za ove procese bitna je dovoljno velika energija fotona i ovi procesi važni su u termalnim plazmama.
- **Površinska ionizacija** - Do ionizacije može doći i udarom elektrona, iona ili fotona u neku površinu, najčešće stijenu komore u kojoj se plazma nalazi ili elektrodu, pri čemu se iz površine izbijaju elektroni.



**Slika 2.1** Ionizacija elektronskim udarom [22].

Za svaki od gornjih procesa postoji mnoštvo parametara koji ga opisuju; *udarni presjek*, *vjerojatnost*, *srednji slobodni put*, *frekvencija interakcije*, *brzina reakcije* i *konstanta reakcije*. Od svih ovih, najvažniji parametar je udarni presjek.

Slikovito, u slučaju sudara dvije čestice, **udarni presjek** se može prikazati kao kružnica površine  $\sigma$  koja se giba zajedno s jednom česticom. Ako središte druge čestice pri gibanju prolazi kroz površinu  $\sigma$ , dogodit će se sudar. U stvarnosti, zbog dugodosežnih kulonskih interakcija udarni presjek može biti veći ili manji od svoje geometrijske interpretacije te ovisi o energiji sudarajućih čestica. Npr. za elektrone energije 1-3 eV (tipične vrijednosti u niskotemperaturnoj plazmi) i neutralne atome (dimenzija reda veličine 1 Å) udarni presjek elastičnog sudara iznosi  $10^{-16} - 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Udarni presjek u slučaju neelastičnog, endotermnog sudara elektrona s neutralom je u pravilu manji. Omjer udarnog presjeka u slučaju neelastičnog sudara i udarnog presjeka u slučaju elastičnog sudara, a pri istim uvjetima, naziva se **vjerojatnost elementarnog procesa**.

Ako zamislimo reakciju  $A + B$ , **srednji slobodni put**  $\lambda$  čestice  $A$  se definira kao:

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma} \quad (3)$$

gdje je  $n_B$  volumna koncentracija čestica  $B$ . Najjednostavniji zorni prikaz je da zamislimo  $\lambda$  kao srednji put koji čestica  $A$  prođe prije nego se sudari. Kao primjer uzmimo elastični sudar elektrona s neutralima pri uvjetima usporedivim onima u eksperimentu; tlaku od 100 Pa i temperaturi plina od 300 K. U tom slučaju, iz jednadžbe idealnog plina slijedi da je koncentracija  $n_B = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ako za udarni presjek uzmemo  $\sigma = 10^{-16} \text{ cm}^2$ , dobivamo srednji slobodni put  $\lambda = 4.17 \text{ mm}$ .

**Frekvencija interakcije**  $f_A$  čestice  $A$  koja se giba brzinom  $v$  naspram mirujuće čestice  $B$  definira se kao:

$$f_A = n_B v \sigma \quad (4)$$

Ili kraće kao:

$$f_A = v/\lambda \quad (5)$$

Za realniji opis, gornje jednadžbe treba uprosječiti po brzinama uzimajući u obzir funkciju raspodjele po brzinama  $f(v)$  te ovisnost udarnog presjeka o relativnoj brzini čestica. Integralni, uprosječeni, oblik je:

$$f_A = n_B \int f(v) \sigma(v) v dv = \langle \sigma v \rangle n_B \quad (6)$$

## 2.3 Optička spektroskopija i radijacijski prijelazi

Od svih metoda koje se mogu koristiti za dijagnostiku plazme, najjednostavnija je optička emisijska spektroskopija (metoda koja je korištena i u ovom radu). Njezina jednostavnost dolazi od toga da detektor ne mora biti u dodiru s plazmom, a dobivene rezultate je moguće povezati s teorijskim modelom.

### 2.3.1 Radijacijski prijelazi

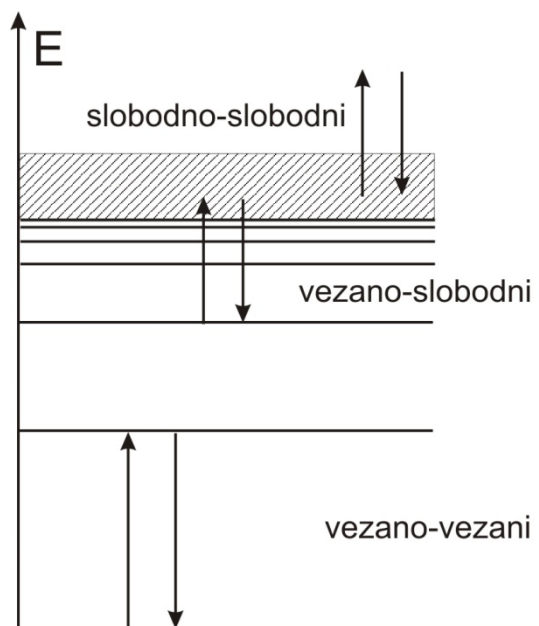
Emisijska spektroskopija temelji se na činjenici da kad neki kvantni sustav pređe iz višeg u niže kvantno stanje, višak energije može se osloboditi u obliku elektromagnetskog zračenja. Taj proces opisan je izrazom:

$$\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (7)$$

gdje su  $E_i$  te  $E_j$  energije konačnog i početnog stanja,  $h$  je Planckova konstanta, a  $\nu_{ij}$  je frekvencija izračenog fotona. Poznavajući spektar nekog sustava, moguće je (bar u teoriji) rekonstruirati energetska stanja tog sustava.

Naravno, moguć je i obrnuti proces kad sustav apsorbira foton i time iz nižeg skoči u više stanje. U plazmi tako stalno postoji nadmetanje između emisije i apsorpcije zračenja; ono što jedan atom/molekula izrači, drugi može apsorbirati. U pravilu se uzima da je plazma optički tanka, a što znači da zračenje, u onom dijelu spektra koji nas zanima, kroz nju prolazi

neometano tj. bez apsorpcije. Ova pretpostavka ne vrijedi uvijek, ali pretpostavljamo da je u laboratorijskim uvjetima u kojima radimo ispunjena.



**Slika 2.2** Elektronski prijelazi u atomu.

Energetski nivoi elektrona u polju iona te prijelazi među nivoima, prikazani su na slici 2.2. Općenito, svi elektronski prijelazi mogu se podijeliti u tri vrste. U slučaju kada su i početno i konačno stanje elektrona u kontinuumu, govorimo o **slobodno-slobodnim prijelazima**. Slobodni elektron gubi dio svoje energije u kulonskom polju iona ili u interakciji s neutralom. Izračena energija čini kontinuum u infracrvenom području i naziva se *zakočno zračenje* (njem. *Bremsstrahlung*). Idući proces kojim nastaje radijacijski kontinuum je **slobodno-vezani prijelaz**. U njemu, slobodni elektron biva uhvaćen u neko od vezanih stanja iona i pritom izrači foton. Ovaj proces se još naziva i radijativna elektronsko ionska rekombinacija, suprotan proces je fotoionizacija. Uхват elektrona može se dogoditi i na neutralu pri čemu nastaje negativno nabijeni ion. Zadnja vrsta radijativnih prijelaza su tzv. **vezano-vezani prijelazi**; u njima vezani elektron prelazi iz jednog u drugo atomsko stanje što rezultira emisijom ili apsorpcijom zračenja diskretnih valnih duljina.

### 2.3.2 Spontani i stimulirani prijelazi

Vjerojatnost da atom apsorbira foton i time pređe iz nižeg stanja  $i$  u više stanje  $j$  dana je sljedećim izrazom:

$$P(i \rightarrow j) = An_{\omega} \quad (8)$$

$n_\omega$  je broj dostupnih fotona, a  $A$  je Einsteinov koeficijent koji ovisi o atomskim parametrima. Sličan izraz vrijedi za emisiju:

$$P(j \rightarrow i) = \frac{1}{\tau} + Bn_\omega \quad (9)$$

Ovdje je  $1/\tau$  frekvencija spontane emisije pobuđenog atoma (ili molekule) koja ne ovisi o vanjskim poljima.  $B$  je idući Einsteinov koeficijent koji opisuje stimuliranu emisiju izazvanu vanjskim elektromagnetskim poljima.

Ako pretpostavimo da se zračenje i atomi nalaze u termodinamičkoj ravnoteži, možemo napraviti jednostavnu vezu između koeficijenata  $A$  i  $B$  te frekvencije  $1/\tau$ . U slučaju TD-ravnoteže, možemo iskoristiti Boltzmannov zakon da povežemo koncentracije atoma u višem ( $n_v$ ) i nižem ( $n_n$ ) stanju:

$$n_v = \frac{g_v}{g_n} n_n e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \quad (10)$$

gdje su  $g_v$  i  $g_n$  statističke težine višeg i nižeg stanja,  $T$  je temperatura (u eV) na kojoj se sustav nalazi, a  $\hbar\omega$  je energetski razmak između nivoa. Koristeći dalje Planckovu raspodjelu za prosječan broj fotona u nekom stanju te uzimajući u obzir princip detaljne ravnoteže, može se pokazati da vrijedi sljedeća veza [19]:

$$A = \frac{g_v}{g_n} \frac{1}{\tau}, \quad B = \frac{1}{\tau} \quad (11)$$

### 2.3.3 Boltzmannov plot

Metoda Boltzmannovog plotu može se koristiti za određivanje elektronskih, vibracijskih ili/rotacijskih temperatura plazme, ovisno o atomima i molekulama od kojih se plazma sastoji. Za određivanje elektronskih temperatura potrebno je znati relativne intenzitete nekoliko atomskih linija koje se pobuđuju elektronskim udarom. Za vibracijske i rotacijske temperature potrebno je imati spektralno razlučene linije ili vrpce pojedinih vibracijskih i rotacijskih prijelaza [23].

Definicija intenziteta zračenja iz nekog sustava dana je sljedećim izrazom:

$$I = \varepsilon(\nu) \cdot h\nu_{i \rightarrow j} \cdot n_i \cdot A_{i \rightarrow j} \cdot V \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \quad (12)$$

Ovdje je  $\varepsilon(\nu)$  spektralni odziv sustava kojim mjerimo,  $\nu$  frekvencija zračenja,  $n_i$  koncentracija atoma u stanju  $i$ ,  $A_{i \rightarrow j}$  Einsteinov koeficijent spontane emisije,  $V$  volumen iz kojeg se mjeri zračenje, a  $\Omega$  je prostorni kut detekcije. Ovaj izraz vrijedi uz pretpostavku da je medij koji zrači optički tanak tj. da je apsorpcija zanemariva. Uvrštavanjem izraza (10) u izraz (12) dobivamo vezu intenziteta i temperature sustava:

$$I \sim e^{-\frac{E_i - E_j}{T}} \quad (13)$$

Ova ovisnost daje naslutiti da bi mjerenjem apsolutnih intenziteta bilo moguće odrediti temperaturu sustava. Problem koji se javlja su konstante proporcionalnosti, a koje nisu uvijek poznate. Tomu se može doskočiti tako da gledamo omjer dvaju ili više apsolutnih intenziteta, dakle, potrebne su nam dvije ili više spektralnih linija. Ako još k tome vrijedi da sve te linije dolaze od prijelaza u isto konačno stanje, stvar se dodatno pojednostavljuje te za omjer možemo pisati:

$$\frac{I_{i \rightarrow j}}{I_{k \rightarrow j}} = \frac{\varepsilon(\nu_{i \rightarrow j}) A_{i \rightarrow j} \nu_{i \rightarrow j} g_i e^{-E_i/T}}{\varepsilon(\nu_{k \rightarrow j}) A_{k \rightarrow j} \nu_{k \rightarrow j} g_k e^{-E_k/T}} \quad (14)$$

Poznavanjem teorijskih vrijednosti Einsteinovih koeficijenata, statističkih težina, valnih duljina te mjerenih intenziteta, gornja jednadžba može se iskoristiti za izračunavanje temperature sustava. Ipak, ona vrijedi samo pod sljedećim pretpostavkama [24]:

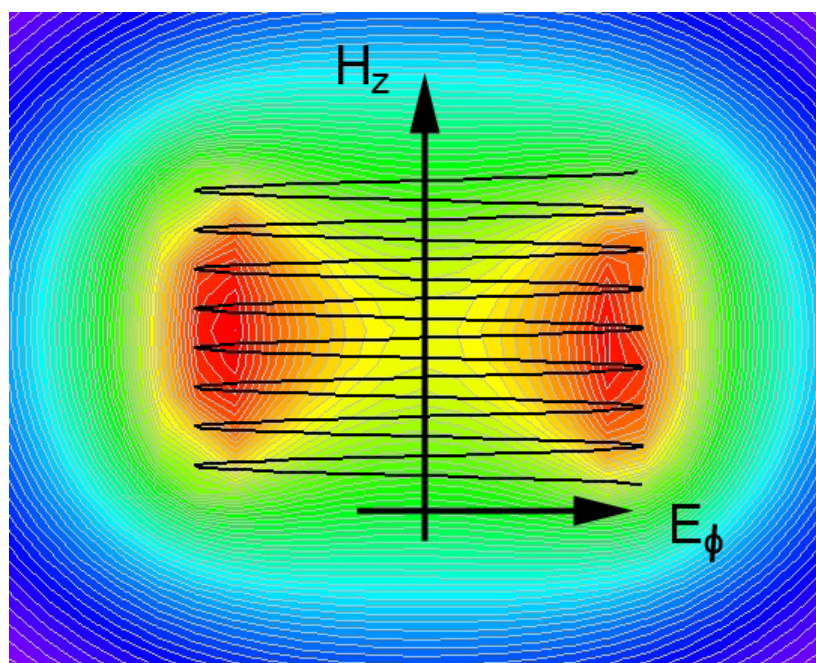
- Optička emisija od obje linije proporcionalna je populaciji osnovnog stanja.
- Oba pobuđena stanja pobuđuju se poznatim procesom elektronskog udara.
- Vjerojatnosti prijelaza obje linije su konstantni s obzirom na promjene u plazmi.
- Procesi pobuđenja obje linije imaju jednaku ovisnost o energiji elektrona.

## 2.4 Induktivno vezana radiofrekventna plazma (ICP-izboji)

U laboratoriju plazma se može dobiti na više načina, npr. termalnim pobuđivanjem ili promjenjivim električnim i magnetskim poljima. Termalno pobuđivanje zahtijeva vrlo visoke temperature plazme dok su promjenjiva električna i magnetska polja puno lakše izvediva. Zbog toga se u eksperimentalnom radu često koriste upravo visokofrekventna (mikrovalna ili radiofrekventna) električna i magnetska polja i to u dvije izvedbe. Prvi način je kapacitivno vezanje; u njemu se plazma stvara u području između elektroda kondezatora na koje je narinuto visokofrekventno električno polje. Mana ove metode je što je plazma najčešće u

kontakta s elektrodama, a što utječe na njena svojstva te može oštetiti elektrode. Ovakve plazme se još nazivaju i CCP-izboji<sup>1</sup>. Drugi način je induktivno vezanje; u njemu se plazma stvara unutar zavojnice kroz koju teče visokofrekventna struja. Princip nastanka plazme pri induktivnom vezanju može se objasniti pomoću slike 2.3. Plin koji se nalazi unutar cijevi (zavojnice) u određenoj je mjeri ioniziran zbog vanjskih utjecaja, npr. kozmičkog zračenja. Struja ( $I_0$ ) kroz zavojnicu stvorit će promjenjivo magnetsko ( $H_z$ ) koje će inducirati promjenjivo električno ( $E_\phi$ ) polje, a ono malo iona i elektrona što već postoji počet će se ubrzano gibati te sudarati s okolnim atomima i molekulama. Ti sudari će, kao što je objašnjeno u poglavlju 2.2, dovesti do nastanka sve većeg broja iona te slobodnih elektrona tj. do nastanka plazme. Proces će napredovati sve dok se između ionizacije i rekombinacije ne postigne ravnoteža. Nastala plazma može, ovisno o mnogim uvjetima, biti stabilna ili nestabilna.

Pri induktivnom vezanju plin se obično nalazi u staklenoj cijevi oko koje je namotana zavojnica. Na taj način jednostavno je izbjegnut kontakt plazme i zavojnice. Drugi naziv za ovakvu vrstu plazme je ICP-plazma<sup>2</sup>. Induktivno vezana plazma korištena je i u ovom radu pa će o njoj dalje biti više riječi.



Slika 2.3 Inducirano električno i magnetsko polje pri induktivnom vezanju [25].

<sup>1</sup> engl. Capacitively Coupled Plasma

<sup>2</sup> engl. Inductively Coupled Plasma

Jačina magnetskog polja  $H_Z$  ovisit će o struji kroz zavojnicu, a električnog polja  $E_\varphi$  o frekvenciji. Frekvencije struje potrebne za održavanje električnog polja nalaze se u rasponu od 0.1 do 100 MHz. Problem kod ovih frekvencija je što predstavljaju jak šum i mogu interferirati s radiokomunikacijama i elektroničkom opremom u laboratoriju. Zato se, prema odluci Međunarodne telekomunikacijske unije (ITU), za industrijska, znanstvena i medicinska istraživanja koriste točno određeni frekventni pojasevi [26]. U slučaju radiofrekventne plazme, dozvoljene su frekvencije od 6.78, 13.56 i 27.12 MHz. U ovom radu korištena je frekvencija od 13.56 MHz. S obzirom da su inducirana električna polja u ovim plazmama relativno mala (u usporedbi s lučnim izbojima ili kapacitивно vezanim plazmama), tlakovi koji se koriste su također mali da bi reducirano električno polje  $E/p$  bilo dovoljno veliko.

Sustav zavojnice i plazme predstavlja jedan transformator u kojem je zavojnica primar, a plazma sekundar. Kako se primar sastoji od mnogo zavoja, a sekundar (plazma) od samo jednog, ovi ICP-izboji djeluju kao transformatori za smanjenje napona i povećanje struje. Učinkovito vezanje plazme i radiofrekventnog izvora podrazumijeva da plazma ima mali otpor. Zbog toga su ove plazme pogodne za provođenje velikih struja te imaju veliku električnu provodljivost i gustoću elektrona. Npr. niskotlačni ICP-izboji imaju efektivnu gustoću elektrona oko  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  što je za red veličine više nego kod CCP-izboja. Velika gustoća elektrona čini ih dobrima za preciznu obradu površina [19].

Osim frekvencije, bitan parametar za nastanak plazme je i prenesena snaga. Da bi se plazma upalila, prenesena snaga mora biti nekoliko (3-5) puta veća od reflektirane snage. S daljnjim povećanjem snage, dolazi do još jedne pojave, točnije, do prelaska plazme u drugi mod. Naime, osim promjenjivog, postoji i statičko električno polje koje dolazi od razlike potencijala između krajeva zavojnice. Omjer snaga promjenjivog i statičkog polja određuje mod plazme. Na nižim prenesenim snagama, statičko električno polje je jače od promjenjivog te je plazma u tzv. *E-modu*. S povećanjem prenesene snage, promjenjivo polje može nadvladati statičko te plazma prelazi u tzv. *H-mod*. Njega odlikuje povećanje koncentracije elektrona za nekoliko redova veličina, nešto niža elektronska temperatura, jači intenzitet svjetlosti i plazma je većinom koncentrirana u području unutar zavojnice.

Koji mod plazme će se pojaviti ovisi i o tlaku plina (plazme), brzini strujanja i samoj geometriji uređaja. Naime, viši tlak otežava kretanje, a time i ubrzavanje nabijenih čestica, pa u tom slučaju možemo očekivati veće gubitke u obliku zagrijavanja plina i manju ionizaciju.

Povećanje tlaka tako dovodi do prelaska iz *H-moda* u *E-mod*. Također, povećanje brzine protoka plina omogućava lakšu uspostavu *H-moda* na višim tlakovima.

#### 2.4.1 Metanska plazma

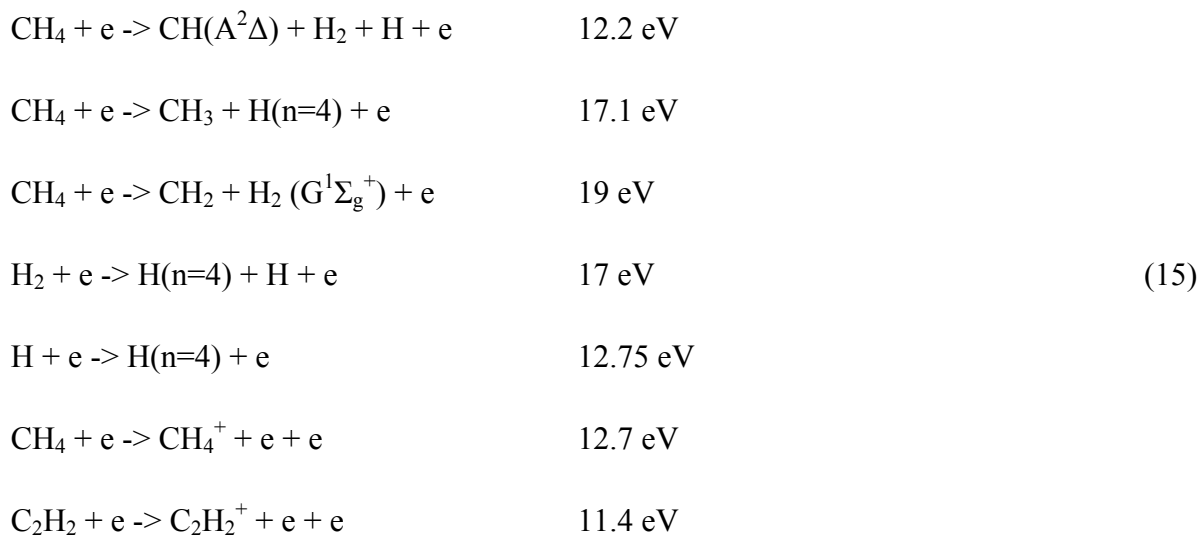
Molekula metana, CH<sub>4</sub>, iako jednostavna, može se raspasti na mnogo radikala koji dalje mogu dati nove molekule. Među produktima raspada tako mogu biti CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>, C, H<sub>2</sub> i H [27]. Neke od ovih molekula su stabilne, a neke su samo radikali, tj. s vremenom se raspadaju ili spajaju u druge molekule. Radikal CH ima vrlo veliku ulogu jer predstavlja važan korak u stvaranju tankih filmova [14]. Također, pri depoziciji tankih filmova često se koristi smjesa metana i nekog plemenitog plina, najčešće argona. Razlog tome je što prisustvo plemenitog plina utječe na energijsku raspodjelu elektrona te time i na stvaranje aktivnih radikala. Pretpostavlja se da to pospešuje rast tankih filmova [24].

Energije ionizacije za metan i njegove radikale dani su u tablici 2.1 [28]:

| Neutral         | CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> | CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> | CH <sup>+</sup> | C <sup>+</sup> |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|
| CH <sub>4</sub> | 12.6                         | 14.3                         | 15.1                         | 22.2            | 25             |
| CH <sub>3</sub> |                              | 9.8                          | 15.1                         | 17.7            | 25             |
| CH <sub>2</sub> |                              |                              | 10.3                         | 17.4            | 20.2           |
| CH              |                              |                              |                              | 13.0            | 20.3           |
| C               |                              |                              |                              |                 | 16.8           |

**Tablica 2.1** Ionizacijske energije (eV) metana i njegovih radikala.

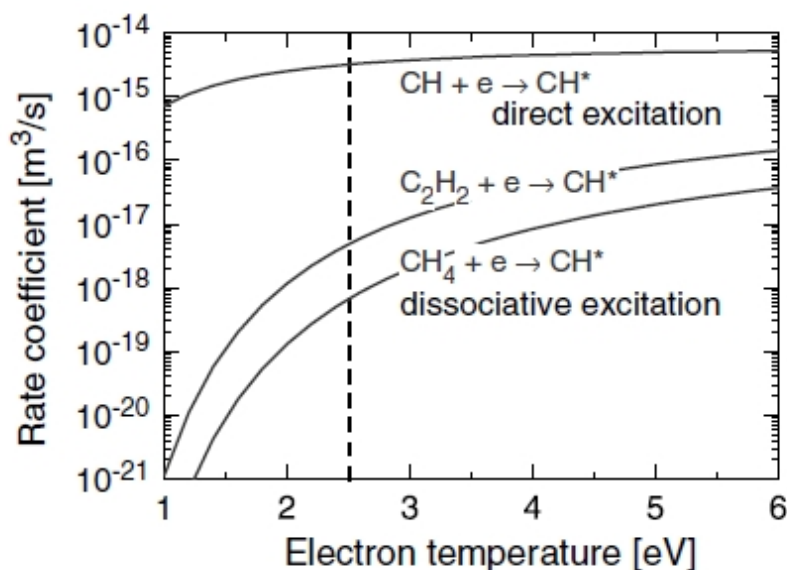
Najčešći procesi u plazmi metana dolaze od sudara elektrona s molekulom metana ili vodika. Kratak popis te teorijske energije elektrona potrebne za njihovo pokretanje su sljedeće [9]:



Vidimo da gornjim procesima nastaju pobuđena stanja; njihovom deeksitacijom dobivamo linijski dio emisijskog spektra plazme metana. Od glavnih linija i vrpce u spektru možemo izdvojiti sljedeće. Stanje  $\text{CH}(A^2\Delta, v' = 0)$  raspada se u  $\text{CH}(X^2\Pi, v'' = 2)$ , taj prijelaz daje dobro poznatu vrpce čiji je vrh na 431.42 [29] nm. Druge dvije slabije vrpce odgovaraju prijelazima iz viših pobuđenih stanja te se zbog toga nalaze na nižim valnim duljinama. Prijelaz ( $B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$ ) daje vrpce na oko 390 nm, prijelaz ( $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ) daje vrpce na oko 315 nm. Postavlja se pitanje zašto u spektru ne vidimo prijelaze koji bi odgovarali radikalima  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$ . Razlog tome je što ta dva radikala ne zrače u promatranom dijelu spektra pa se mogu detektirati samo u apsorpcijskoj spektroskopiji [30,31].

U slučaju veće elektronske temperature, u spektru metanske plazme opaža se i Swan-ov sustav vrpce ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) molekule  $\text{C}_2$  koji se sastoji od nekoliko jakih vrpce u vidljivom području. Najizraženiji je vibracijski prijelaz  $v' = v'' = 0$  s vrhom na 516.52 nm. Također, prisutna je i jaka atomska linija ugljika na 247.85 nm.

Osim radikala  $\text{CH}$ , u spektru su lako uočljive linije i vrpce što dolaze od pobuđenih stanja atoma i molekula vodika. Atom vodika iz stanja  $\text{H}(n=3)$  prelazi u  $\text{H}(n=2)$ , a što odgovara liniji  $\text{H}_\alpha$ . Ostale linije iz Balmerove serije,  $\text{H}_\beta$  ( $n=4 \rightarrow n=2$ ) i  $\text{H}_\gamma$  ( $n=5 \rightarrow n=2$ ) su također prisutne. Treći prikazani proces završava s molekulom vodika u stanju ( $G^1\Sigma_g^+$ ) koje se dalje raspada u stanje ( $B^1\Sigma_u^+$ ), time se dobiva molekularna linija na 463.4 nm. Na 602 nm pojavljuje se Fulcherov pojas koji odgovara prijelazu  $\text{H}_2$  ( $d^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ ).



**Slika 2.4** Koeficijenti reakcija kojima nastaje  $\text{CH}^*$  u ovisnosti o elektronskoj temperaturi [32].

Molekularna vrpca CH ( $A^2\Delta - X^2\Pi$ ) može nastati na više načina. Naprimjer, do pobuđenja može doći izravno elektronskim udarom ( $CH + e \rightarrow CH^*$ ) ili u toku disocijacije iz viših ugljikovodika ( $CH_4 + e \rightarrow CH^* + 3H$  ili  $C_2H_x + e \rightarrow CH^* + CH_{x-1}$ ). Udio pojedinih procesa u nastanku pobuđenog stanja  $CH^*$  ovisi o koncentracijama CH,  $CH_4$  i  $C_2H_x$ . Na slici 2.4 prikazana je ovisnost koeficijenta reakcije za ova tri procesa u ovisnosti o elektronskoj temperaturi. Primjećujemo da su na temperaturi od 2.5 eV disocijativni kanali nastanka  $CH^*$  tri do četiri reda veličine slabiji od kanala izravne pobude elektronom. Unatoč tome, disocijativna pobuda može biti dominantna ako je koncentracija  $CH_4$  daleko veća nego ona od CH.

## 2.5 Molekularni spektri i njihove simulacije

Struktura molekula često se prikazuje u obliku energijskih dijagrama i usko je povezana s emisijskim i apsorpcijskim spektrom dane molekule. U spektroskopskoj notaciji, energetski nivoi atoma i dvoatomskih molekula označavaju se redom kao:

$$nl^{w-2S+1} L_{L+S} \qquad nl^{w-2S+1} \Lambda_{\Lambda+\Sigma}^{+, -} g, u,$$

gdje je  $n$  glavni kvantni broj,  $l$  je kvantni broj kutnog momenta,  $w$  broj elektrona u ljusci,  $S$  spin,  $2S+1$  multiplicitet, a  $L+S = J$  je ukupni kutni moment [32]. U slučaju dvoatomskih molekula, bitna je projekcija odgovarajućih vektora na molekularnu os što se označava grčkim slovima.  $+$ ,  $-$  te  $g, u$  označavaju simetriju elektronske valne funkcije. Optički dozvoljeni prijelazi slijede izborna pravila dipolnih prijelaza koja se mogu sažeti u sljedeće:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

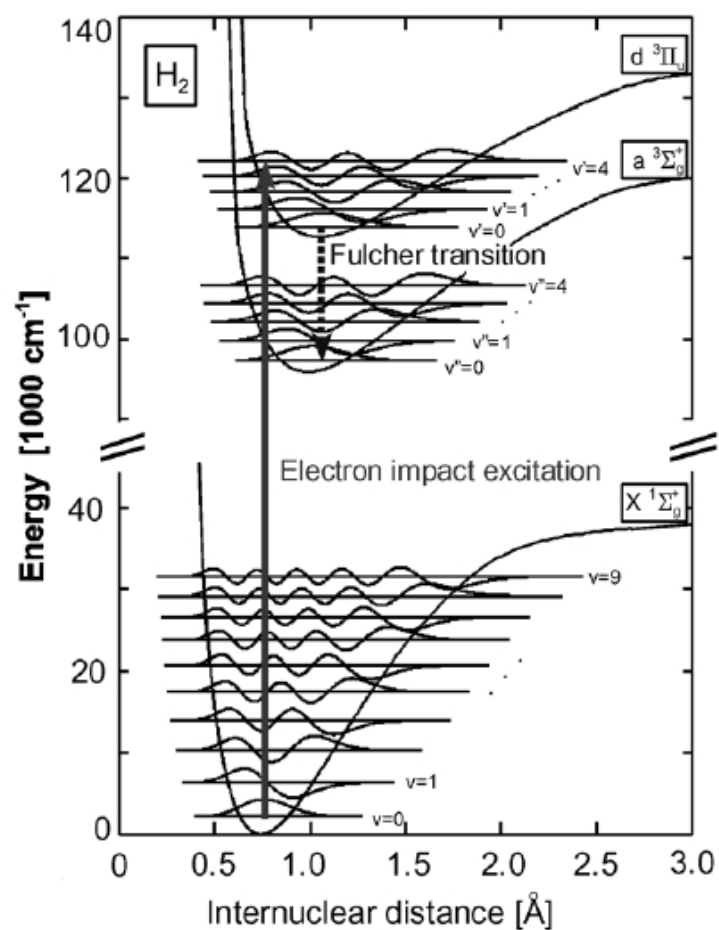
$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0 \text{ za atome}$$

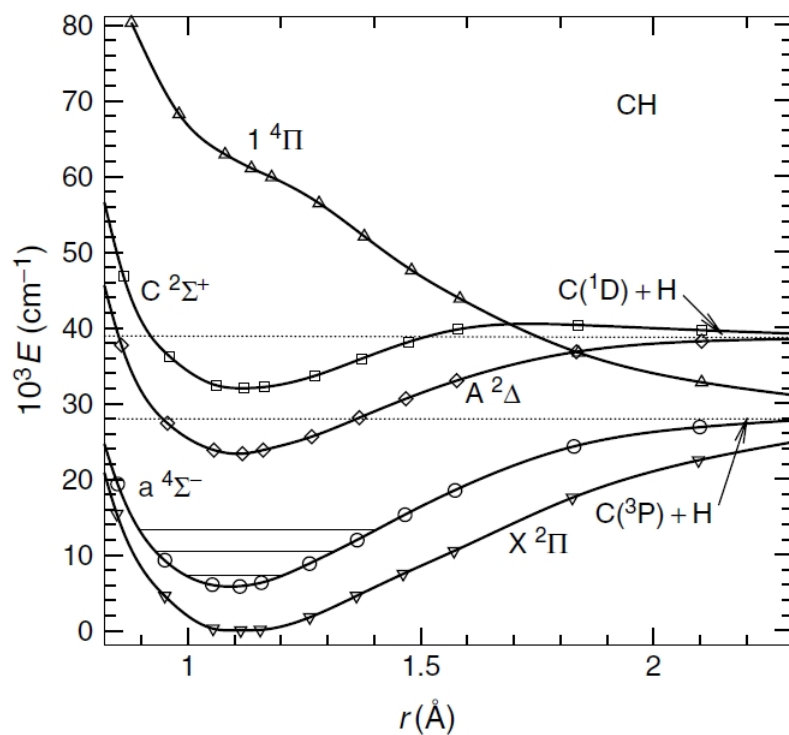
$$\Delta \Sigma = 0, u \leftrightarrow g \text{ za molekule}$$

Prijelazi s  $\Delta L = 0$  i  $\Delta J = 0$  nisu dozvoljeni ako je kutni moment i gornjeg i donjeg stanja jednak nuli.

Općenito, elektronski prijelazi u molekulama sastoje se od vibracijskih vrpce od kojih se svaka sastoji od rotacijskih prijelaza. Kao jednostavan primjer možemo uzeti molekulu vodika, slika 2.5. Osnovno elektronsko stanje označeno je s  $X$ , a pobuđena stanja su  $a$  i  $d$ . Vidimo da unutar pojedinog elektronskog stanja postoji mnogo vibracijskih stanja. Rotacijska stanja, zbog bolje preglednosti, nisu prikazana. Na slici 2.6 prikazani su elektronski potencijali za molekulu CH čiji emisijski spektar je vrlo važan dio eksperimentalnih podataka.



**Slika 2.5** Energetski potencijali te valne funkcije osnovnog i pobuđenih stanja molekule  $H_2$  [32].



**Slika 2.6** Elektronski potencijali osnovnog i pobuđenih stanja molekule  $CH$  [33].

Intenzitet svake vrpce ovisi o tri parametra, a to su: intrinzična snaga prijelaza, naseljenost nivoa i Franck-Condonovi faktori. Franck-Condonove faktore definirat ćemo kroz sljedeći izvod [33].

Dipolni moment prijelaza, uz zanemarenu rotaciju, definira se kao:

$$\overrightarrow{M_{ev}} = \int \psi_{n'v'}^* \vec{\mu} \psi_{nv''} d\tau \quad (16)$$

gdje su  $\psi$  valne funkcije koje opisuju elektronska (n) i vibracijska (v) stanja, a  $\mu$  je operator dipolnog momenta. Vibracijske vrpce se označavaju kao  $v' - v''$  gdje je  $v'$  gornje vibracijsko stanje, a  $v''$  donje vibracijsko stanje. U Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji valna funkcija  $\psi$  je umnožak elektronske i vibracijske valne funkcije pa se (16) piše kao:

$$\overrightarrow{M_{ev}} = \int S_{v'}^*(r) \left( \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_{nv''} d\tau_e \right) S_{v''}(r) dr \quad (17)$$

Integral u zagradi, preko elektronskih koordinata, naziva se *funkcija prijelaznog dipolnog momenta*  $R(r)$  i ovisi o udaljenosti između atomskih jezgara. Ova funkcija može se razviti oko ravnotežne udaljenosti  $r_e$ :

$$\vec{R}(r) = \vec{R}(r_e) + \left. \frac{\partial \vec{R}}{\partial r} \right|_{r_e} (r - r_e) + \dots \quad (18)$$

Uvrštavajući (18) u (17) te zadržavajući samo prvi član vodi nas na kvantno-mehanički izraz za intenzitet  $I$  prijelaza  $v' - v''$  :

$$I_{v'v''} \sim |R_e|^2 \times \left| \int S_{v'}^* S_{v''} dr \right|^2 = |R_e|^2 q_{v'v''} \quad (19)$$

Kvadrat preklapanja vibracijskih valnih funkcija između dva elektronska stanja  $q_{v'v''}$  naziva se *Franck-Condonov faktor*.

Pri simulaciji molekularnih spektara, za računanje intenziteta emisije koristi se sljedeći izraz:

$$I_{v''J''}^{v'J'} \approx N_{v'J'} \frac{A_{v''J''}^{v'J'}}{\sum_{v''J''} A_{v''J''}^{v'J'}} \quad (20)$$

Ovdje je  $N_{v'J'}$  naseljenost stanja u gornjem nivou, a  $A$  su koeficijenti emisije dani s:

$$A_{v''J''}^{v'J'} = \frac{g'_{J'}}{g''_{J''}} \frac{64\pi^4}{3h} \frac{S_{J''}^{J'}}{2J'+1} p_{v''J''}^{v'J'} (v_{v''J''}^{v'J'})^3 \quad (21)$$

gdje koeficijenti  $p$  odgovaraju desnoj strani izraza (19). Termalne vibracijske i rotacijske naseljenosti stanja dane su Boltzmanovom distribucijom:

$$N_{v,J} = N_0 f_B(v, J) = N_0 \frac{e^{\frac{E_v(v)}{kT_{vib}}} (2J+1) e^{\frac{E(J)}{kT_{rot}}}}{Q_{vib} Q_{rot} Q_{elec}} \quad (22)$$

Ovdje je  $N_0$  ukupna koncentracija,  $f_B(v, J)$  je Boltzmannova raspodjela;  $Q_{vib}$  i  $Q_{rot}$  su rotacijske i vibracijske particijske funkcije, a  $Q_{elec}$  je elektronska particijska funkcija.

Dakle, intenziteti nekog prijelaza izravno ovise o naseljenosti gornjeg energetskog nivoa, a koja pak ovisi o udarnim presjecima reakcija koje se u plazmi odvijaju te o parametrima plazme kao što su gustoća elektrona, iona i neutrala te njihove temperature [34]. Uspoređujući simulirani i mjereni spektar neke molekularne vrpce možemo zaključivati o vibracijskoj i rotacijskoj temperaturi ili drugim riječima, o naseljenosti vibracijskih i rotacijskih stanja. Ako iz oblika spektra nekog vibracijskog prijelaza želimo odrediti naseljenost njegovih rotacijskih nivoa, bitno je da u tom području valnih duljina nema linija od drugih vibracijskih nivoa. Kod CH nažalost postoji miješanje prijelaza prvih nekoliko vibracijskih nivoa, ali ono se može izbjeći korištenjem dovoljno niskih rotacijskih temperatura. Na takvim temperaturama, spektru pridonose samo vrpce niskih vibracijskih stanja. Tipične rotacijske temperature od CH mjerene u ECR-plazmi kreću se od 1500 do 3500 K ovisno o tlaku i sastavu plinova [29].

Pod pretpostavkom da je rotacijski kvantni broj očuvan pri pobudi elektronskim udarom, što nije slučaj kod laganih molekula kao npr.  $H_2$ , naseljenosti rotacijskih stanja osnovnog i pobuđenog stanja su praktički jednake:

$$T_{rot}(X, v') = \frac{B_{v'}}{B_{v=0}} T_{rot}(v') \quad (23)$$

$B_{v'}$  i  $B_{v=0}$  su rotacijske konstante pobuđenog i osnovnog stanja, a njihov omjer za radikal CH iznosi  $\approx 1$ . Ako još pretpostavimo da se rotacijska stanja osnovnog nivoa pune isključivo kroz termalne sudare s teškim česticama,  $T_{rot}(X)$  će predstavljati temperaturu plina. Znači, rotacijska temperatura pobuđenog stanja odgovara temperaturi plina. Pri određivanju temperature plazme, često se kao dijagnostički plin koristi dušik [29].

Kako je već spomenuto, pobuđena stanja molekule CH, osim elektronskim udarom nastaju i disocijacijom od  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$  ili viših ugljikovodika. Takvi raspadi preferiraju nastanak

pobuđenih stanja  $CH^*$  s većom naseljenošću viših rotacijskih stanja odnosno većom rotacijskom temperaturom. Raspodjela po rotacijskim stanjima tada ima dva maksimuma, jedan od elektronskog udara, a drugi od disocijacije, a njihov omjer nam govori o udjelima pojedinog kanala pobude.

Gornje razmatranje vrijedi u okviru termaliziranih plazmi tj. u slučaju kada su svi energetske nivoi međusobno u termalnoj ravnoteži. Kako su niskotlačne plazme, o kojima je u ovom radu riječ, neravnotežne, za naseljenost stanja ne vrijedi Boltzmannova raspodjela.

Jednostavan način računanja naseljenosti stanja u neravnotežnim plazmama je opisan u tzv. **modelu korone** [32]. Ovaj model pretpostavlja da su pobuđenja uzrokovana samo udarom elektrona, a deeksitacije su isključivo radijativne. Za to su potrebni sljedeći uvjeti; mala gustoća elektrona kako bi vjerojatnost deeksitacije pomoću elektronskog udara bila dovoljno mala da se može zanemariti u odnosu na spontanu emisiju, nizak stupanj ionizacije te slabo polje zračenja da bi se mogao zanemariti nastanak pobuđenih stanja rekombinacijom iz viših ioniziranih stanja te pobuđenje uslijed apsorpcije zračenja. U slučaju hladnih, niskotlačnih plazmi, ovi uvjeti su često ispunjeni pa je model korone praktičan za račun naseljenosti stanja.

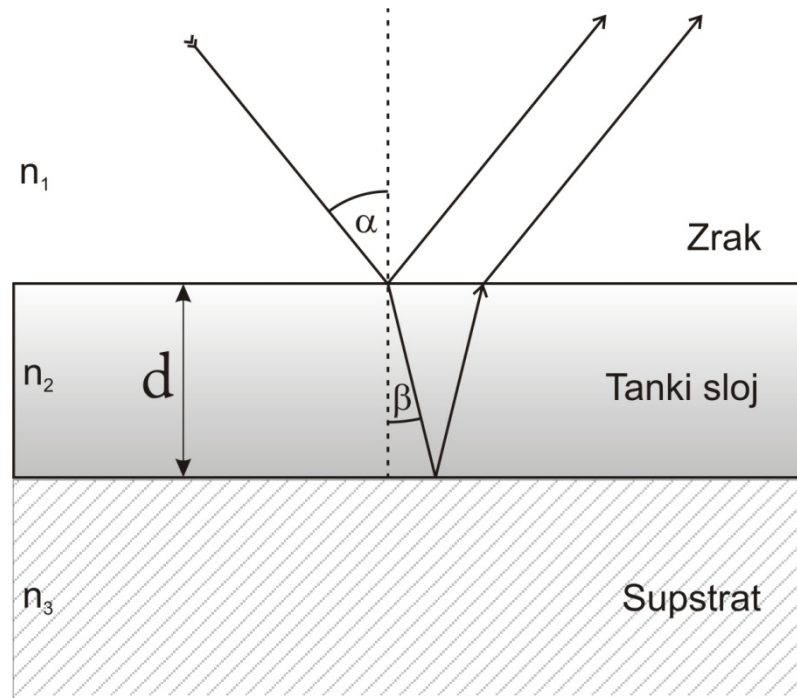
Općenitiji pristup računu naseljenosti stanja moguć je pomoću jednadžbi reakcija koje uključuju sve čestice te njihove međusobne reakcije. Ovaj model se naziva **sudarno radijacijski model** (engl. *CR-model*). Za razliku od modela korone, gdje je bitna samo temperatura elektrona, ovdje u igru ulazi i njihova koncentracija te temperature i koncentracije ostalih vrsta čestica plazme. Za molekule, sudarno radijacijski model nije prikladan zbog mnoštva energetskih nivoa te nepoznavanja vrijednosti mnogih parametara.

## 2.6 Refleksija s tankih filmova

Jedan od načina da se odredi debljina tankog filma je da se promatra refleksija s njega, slika 2.7. Ova metoda temelji se na Snell-ovom zakonu koji je opisan sljedećim izrazom:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (24)$$

Kut  $\alpha$  je kut upadne zrake, kut  $\beta$  je kut lomljene zrake, a  $n_1$ ,  $n_2$  i  $n_3$  su indeksi loma, slika 2.7.



**Slika 2.7** Refleksija s tankog filma ( $n_2 > n_1$ ).

Očito je da će između zrake reflektirane s gornje površine sloja i one reflektirane s donje površine sloja postojati određena razlika u fazi. Njen iznos ovisit će o debljini sloja, indeksima loma  $n_1$  i  $n_2$ , kutu upada  $\alpha$  te valnoj duljini svjetlosti. Osim toga, zbog činjenice da je  $n_2 > n_1$  zraka reflektirana s gornje površine dobiva fazni pomak od  $\pi$ . Ukupni fazni pomak je:

$$\Delta\varphi = 2 \frac{d}{\lambda} \frac{2\pi}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 \alpha}} + \pi \quad (25)$$

Uvjeti konstruktivne i destruktivne interferencije su:

$$\Delta\varphi = 2\pi k \quad (26)$$

$$\Delta\varphi = (2n + 1)\pi \quad (27)$$

Iz (25) i (26) možemo izraziti debljinu sloja kao funkciju valne duljine i broja  $n$ :

$$d = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{1 - \frac{1}{2} \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^2} (2k - 1)\pi \quad (28)$$

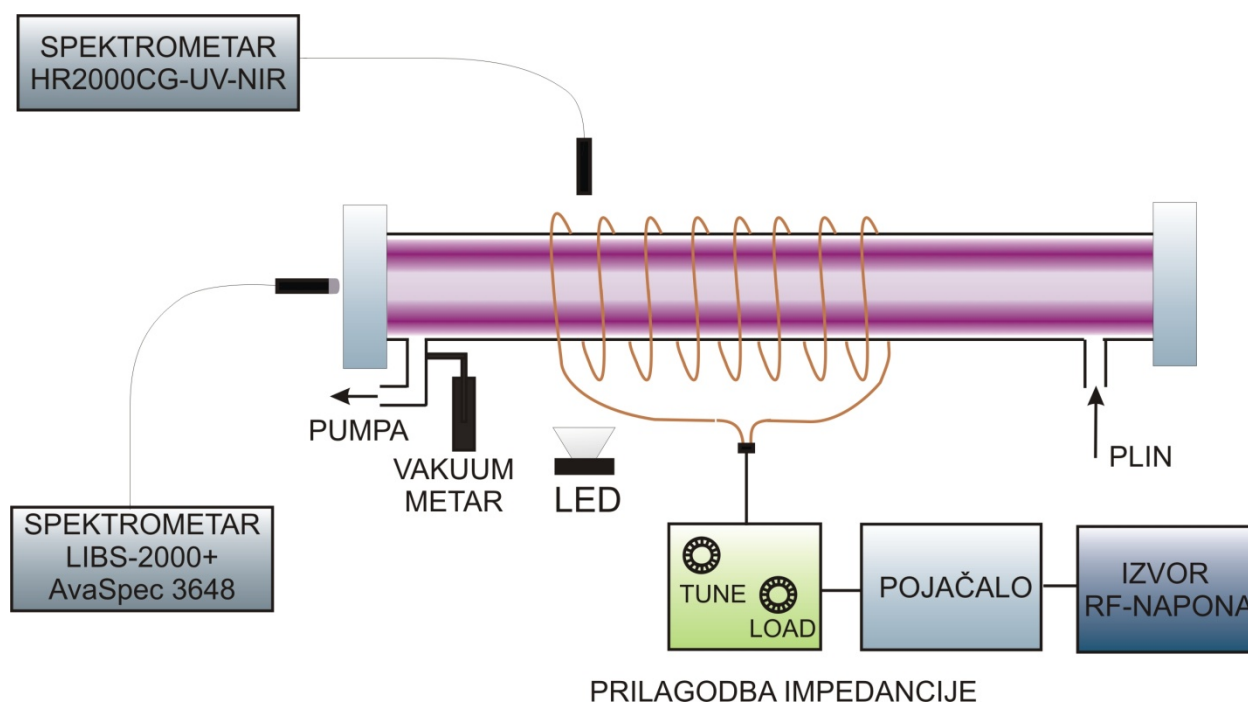
Ako u reflektivnom spektru imamo dva susjedna maksimuma, znači da su dvije valne duljine ispunile kriterij konstruktivne interferencije. Pritom je razlika između njihovih  $k$ -ova jednaka  $k_2 - k_1 = 1$ . Iz jednadžbe (28) tada slijede dvije jednadžbe koje zajedno čine sustav s dvije nepoznanice,  $d$  i  $k_1$ . Poznavanjem položaja dvaju maksimuma, možemo tako izračunati debljinu tankog sloja. Isti zaključci vrijede i za destruktivnu interferenciju pa ta dva slučaja možemo ujediniti; iz poznavanja položaja prva dva susjedna ekstrema slijedi debljina sloja. Naravno, upotrebom više susjednih ekstrema te metode najmanjih kvadrata, račun će biti točniji.

### 3 Eksperimentalni postav

#### 3.1 Mjerni uređaj

Cilj mjerenja bio je spektroskopska karakterizacija plazme metana i njezino međudjelovanje s uzorcima koji su u nju stavljeni. Eksperimentalni postav prikazan je na slici 3.1: sastoji se od cijevi od borosilikatnog stakla (prozirno u području od 300 nm) oko koje je namotana zavojnica od lakirane bakrene žice. Cijev je dugačka 45 cm, unutarnjeg promjera 3.8 cm i vanjskog 4 cm. Zavojnica je dužine 14 cm i žice promjera 1.5 mm te ima osam namotaja.

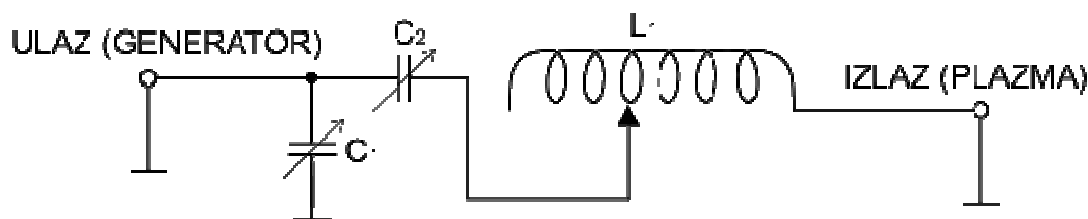
Pošto su mjerenja rađena na niskim tlakovima, staklena cijev priključena je na rotacijsku vakuumsku pumpu **Speedivac ED75** koja omogućava bazni tlak od oko 1 Pa. Tlak je mjereno pomoću tlakomjera **MKS Baratron** koji je postavljen na izlaznoj strani cijevi. Radni plin je u staklenu cijev uveden s desne strane preko igličnog ventila, a protok je mjereno mehaničkim mjerjačem protoka **Cole-Palmer**.



3.1 Eksperimentalni postav.

Kao izvor RF-napona korišten je generator signala **Hameg HM8131-2** koji je davao sinusoidalni napon frekvencije 13.56 MHz i amplitude od 540 do 710 mV. Radi provjere, signal je promatran i na osciloskopu **Trio CS-2110**. Signal se pojačavao pojačalom **RIZ SW**

**KV 300 W VF** koje omogućuje praćenje predane ( $P_F$ ) i reflektirane ( $P_R$ ) snage. Maksimalna snaga koju pojačalo može dati je 300 W. Koliku će snagu plazma moći prihvatiti ovisi o njenoj ulaznoj impedanciji i izlaznoj impedanciji pojačala, koja je u ovom slučaju bila  $50\ \Omega$ . Da bi se te dvije veličine uskladile, koristio se sklop za prilagodbu impedancije (engl. *Matching Network*) **Manitou Systems MTK-600-L-13** u tzv. L-izvedbi kruga, slika 3.2



3.2 Sklop za prilagodbu impedancija [35].

Krug se sastoji od zavojnice induktiviteta  $L_1 = 0.9\ \mu\text{H}$  te dva vakuumska promjenjiva kondenzatora; paralelno je spojen odvodni kondenzator (engl. *shunt*) kapaciteta  $C_1 = 1000\ \text{pF}$ , a serijski je spojen kondenzator kapaciteta  $C_2 = 488\ \text{pF}$ . Ova dva kondenzatora se nazivaju *TUNE* i *LOAD*. Zavojnica  $L_1$  je također promjenjiva (moguća su tri fiksna položaja), ali u toku eksperimenta ta se osobina nije koristila. Namještanjem kapaciteta  $C_1$  i  $C_2$  postiže se najbolji odnos između impedancija plazme (opterećenja) te generatora signala što onda daje najveću prenesenu snagu [36].

U staklenu cijev je, paralelno njenoj osi te u dužini od 5 cm, ulazila i malena staklena kapilara vanjskog promjera 6 mm, unutrašnjeg promjera 1 mm kroz koju se u sustav mogu ubacivati različite pare (npr. vode ili alkohola). Iako kapilara nije bila korištena, njeno prisustvo utječe na svojstva plazme jer narušava simetriju cijevi te utječe na protok plina kroz cijev.

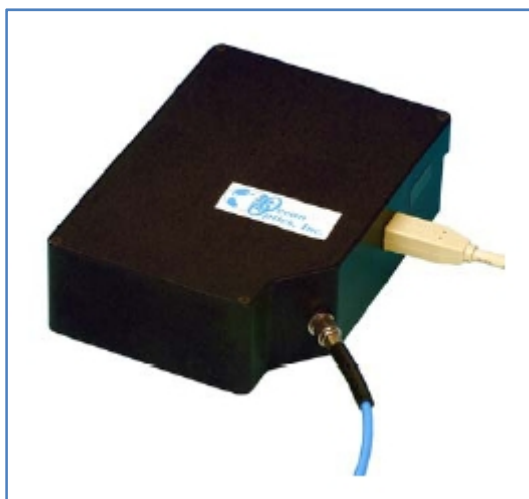
Tijekom mjerenja, staklena cijev se zbog plazme i dodira vruće zavojnice zagrijavala. Temperatura je mjerena pomoću termočlanka pričvršćenog na vanjsku stijenku na krajnjoj lijevoj strani cijevi. Mjerene temperature varirale su od sobne do oko  $60\ ^\circ\text{C}$ , ovisno o vrsti korištenog plina, njegovom tlaku, prenesenoj snazi te vremenu. Da se cijev ne bi previše zagrijala, ispod nje su stalno radila tri ventilatora.

Eksperimentalni podaci, kao što su spektar plazme te transmitivnost staklene cijevi, prikupljani su pomoću optičkih vlakna te vođeni na nekoliko spektrometara. Pojednostavljeni prikaz dan je na slici 3.1. Spektar plazme sniman je s nekoliko spektrometara. Sedam spektrometara HR 2000, skupljeno u sustav Ocean Optics LIBS-2000+, korišteno je za

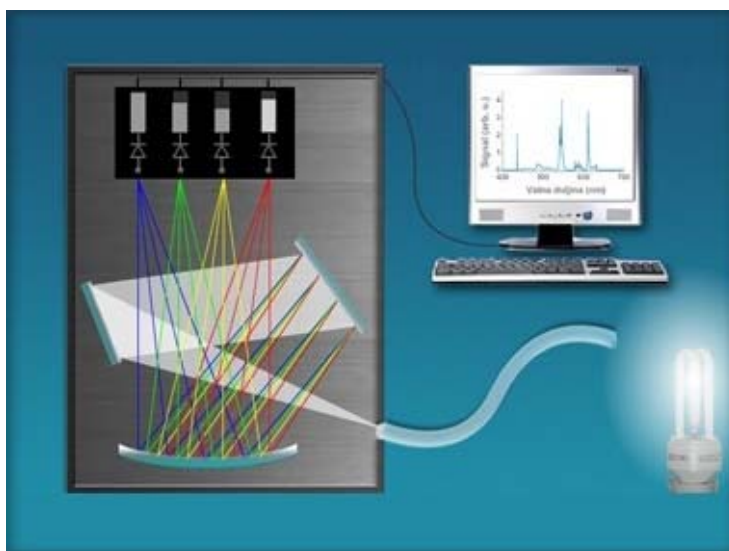
detaljno snimanje, a osmi samostalni spektrometar, Avantes AvaSpec 3648, je bio pomoćni, slika 3.1. Razlog tome je što LIBS-2000+ ima puno bolju rezoluciju ( $0.066 \pm 0.002$  nm) od spektrometra AvaSpec 3648 ( $0.66 \pm 0.03$  nm). S druge strane, AvaSpec 3648 ima 16 bitni A/D-konverter te stoga može pokrivati veći raspon intenziteta za razliku od LIBS-a koji ima 12 bitnu A/D-konverziju [37]. Optičko vlakno koje vodi do LIBS-a sastoji se od sedam spojenih vlakana (svako za jedan spektrometar) i ima na vrhu leću **74-UV** promjera 5 mm, fokalne duljine 10 mm te propusnosti u području od 200 do 2000 nm. Uloga leće je da omogući ravnomjernu osvjetljenost svih sedam vlakana te da skupi svjetlost iz većeg prostornog kuta. Stoga treba imati na umu da spektar koji LIBS snima odgovara spektru iz većeg područja plazme, dakle nije iz samo jedne točke u plazmi.

Deveti spektrometar, HR2000-UV-NIR (spektralne rezolucije 1 nm), korišten je pri mjerenju transmisije kroz staklenu cijev na sljedeći način. S jedne bočne strane staklene cijevi postavljena je bijela LED-lampa LUXEON LED 5W STAR HEX., a s druge optičko vlakno spektrometra. Promjene u transmitivnosti cijevi odgovarale su promjenama osvjetljenosti vlakna.

Svaki od sedam spektrometara, od kojih je jedan prikazan na slici 3.3, unutar sustava LIBS2000+ ima svoju optičku rešetku te pokriva određeno područje valnih duljina. Ovisno o spektrometru, broj zarezova rešetke se kreće od 600 do 1800. Princip rada jednog od spektrometara prikazan je na slici 3.4.



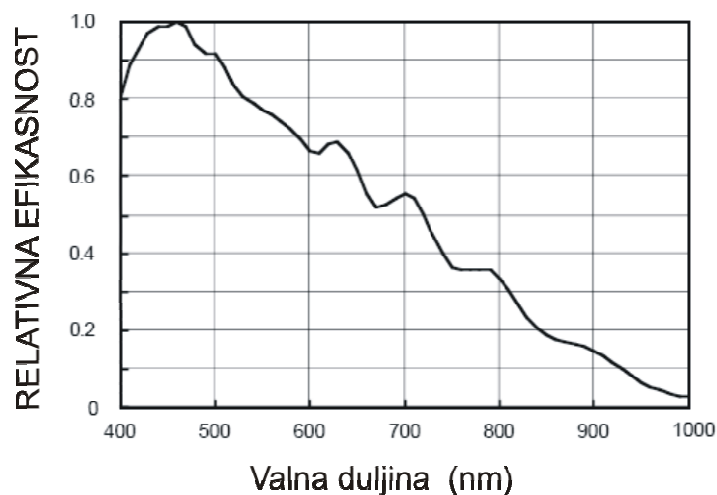
**3.3** Spektrometar HR2000+ [38].



3.4 Shema i princip rada spektrometra HR2000+ [39].

Rezolucija svakog od spektrometara uvelike ovisi o nekoliko faktora, o broju zarezâ rešetke, o dimenzijama ulazne pukotine te broju i veličini piksela od kojih se sastoji CCD-detektor. Povećanje broja zarezâ daje veću rezoluciju, ali smanjuje spektralni raspon i snagu signala. Isti efekt ima smanjenje ulazne pukotine. Manje dimenzije piksela također daju bolju rezoluciju. Po tvorničkim specifikacijama, rezolucija spektrometra je 0.1 nm u području 200 - 980 nm [37].

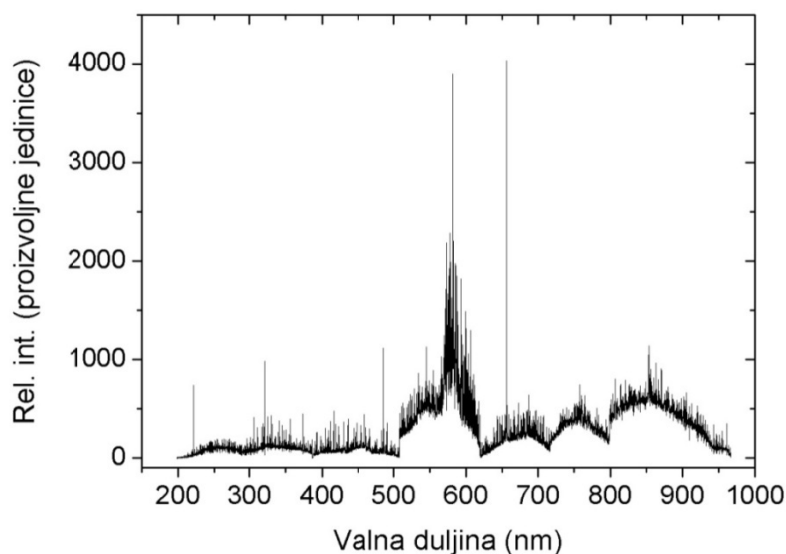
U svakom od spektrometara HR2000+ svjetlost se nakon rešetke kolimacijskim zrcalom usmjerava na jedan linearni CCD-detektor **Sony ILX-511**. Detektor se sastoji od 2048 piksela dimenzija  $14 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  te ima 12 bitnu A/D-konverziju (maksimalno 4096 jedinica pri mjerenju intenziteta). Odziv detektora po valnim duljinama ovisi o mnogo parametara te je dan na slici 3.5. Vidimo da je efikasnost manja na većim valnim duljinama. Važan faktor u osjetljivosti cijelog sustava je i optičko vlakno kroz koje svjetlost dolazi do detektora jer i njegova relativna efikasnost ovisi o valnim duljinama. Ono na što treba osobito paziti su mehanička opterećenja vlakna koja mogu dati neželjene efekte.



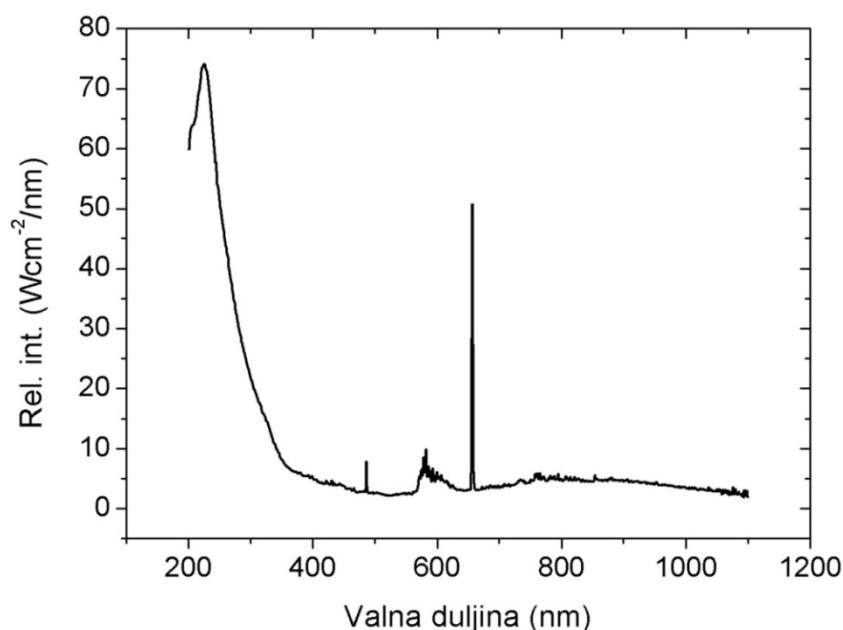
**Slika 3.5** Efikasnost Sony ILX–511 CCD-detektora u ovisnosti o valnoj duljini [40].

### 3.2 Kalibracija spektrometara

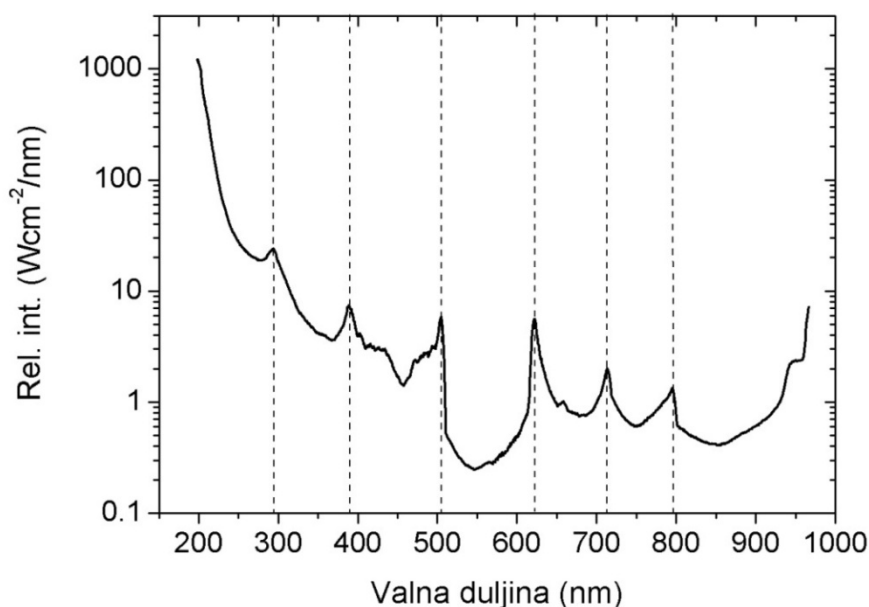
Relativno jednostavan način da se svi efekti vezani uz efikasnosti pojedinih dijelova mjernog uređaja uzmu u obzir jest kalibracija. Ona je napravljena na sljedeći način. Snimljen je spektar kalibracijske svjetiljke *AvaLight-DH-CAL* te uspoređen sa kalibracijskim spektrom danim od proizvođača. Kalibracijska lampa sastoji se od deuterijeve u kombinaciji s halogenom lampom. Tipični spektar snimljen LIBS-om prikazan je na slici 3.6, a očekivani na slici 3.7. Njihovim omjerom dobiva se recipročna odzivna funkcija kojom se dalje množe svi spektri. Naravno, kalibraciju treba napraviti za svaki spektrometar posebno jer svaki od njih ima svoj jedinstveni odziv, a isto vrijedi za sve ostale optičke elemente u sustavu. Odzivna krivulja za spektrometar LIBS2000+ dana je na slici 3.8.



**Slika 3.6** Spektar kalibracijske lampe gledan spektrometrom LIBS2000+.



**Slika 3.7** Spektar kalibracijske svjetiljke dan od proizvođača. UV-dio spektra potječe od deuterijeve, a crveni i infracrveni od halogene lampe.



**Slika 3.8** Odzivna funkcija spektrometra LIBS2000+. Okomitim crtkanim linijama su odijeljena područja koja pokrivaju pojedini spektrometri.

Iz slike 3.6 vidimo da LIBS2000+ znatno podcjenjuje spektar na kratkim valnim duljinama. Odzivna funkcija dobivena omjerom kalibracijskog i mjerenog spektra može zbog raznih razloga imati vrlo veliki šum. Zato ju prije upotrebe treba očistiti od nefizikalnih točaka te zagladiti. Osim kalibracije odziva mjernog uređaja, potrebno je napraviti i kalibraciju po valnim duljinama. Ona se također razlikuje od spektrometra do spektrometra, pa ju treba raditi za svaki posebno. U tu svrhu sniman je spektar vodika iz kojeg je izabrano nekoliko linija ( $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ,  $H_{\delta}$ ). Usporedbom njihovih položaja s tabličnima [41], dobivamo

kalibracijski polinom kojim snimljeni spektar dovedemo u pravi položaj. Tako pripremljena odzivna funkcija koristi se za daljnju kalibraciju.

Kontrola mjerenja vršena je pomoću nekoliko računalnih programa. Spektrometar LIBS-2000+ je kontroliran pomoću posebnog potprograma napisanog u programskom paketu LabVIEW [42]. Potprogram omogućuje kontrolu parametara spektrometra te sprema prikupljene podatke u računalu na zadano mjesto. Parametri koji se mogu kontrolirati su vrijeme integracije, vrijeme čekanja između dva mjerenja te broj mjerenja koji se uprosječuje. Također, moguće je snimiti i tamni spektar koji dolazi od pozadinskih izvora svjetla u laboratoriju te tamnih struja u detektoru. Ovaj spektar se prilikom daljnjeg mjerenja automatski oduzima od snimljenih spektara.

Spektrometri AvaSpec i HR2000-UV-NIR kontrolirani su programima AvaSoft te OOIBase (originalni *software*) sa sličnim mogućnostima kao i potprogram za LIBS2000+.

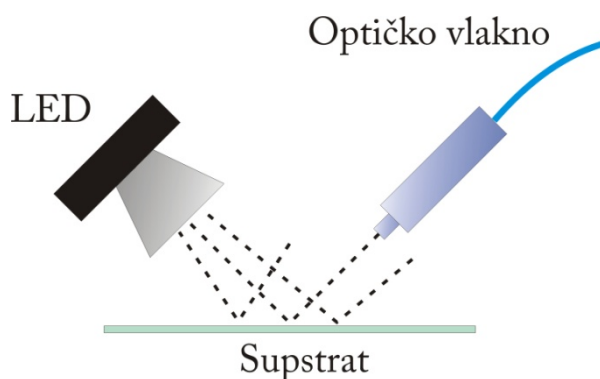
### **3.3 Uzorci i mjerene veličine**

Cilj eksperimenta bio je utvrditi neka jednostavna i za daljnju primjenu korisna svojstva metanove plazme. U tu svrhu snimani su spektri plazme metana na različitim tlakovima. Prije mjerenja plazme metana, snimljen je spektar plazme vodika kako bi se kasnije vodikove linije lakše identificirale u spektru metanske plazme. S metanom općeniti postupak bio je da se kroz staklenu cijev ostvari protok (ispod 300 ml/min) metana na relativno niskom tlaku (od 25 do 80 Pa, uz bazni tlak od 1.1 Pa), plazma upali te snima spektar. Testna mjerenja pokazala su da plazma metana dovodi do jakog naparavanja ugljikovodičnih spojeva na stijenke cijevi. Također, ovisno o trajanju naparavanja i tlaku metana, čišćenje kisikovom plazmom može trajati različita vremena. Da se čišćenje ne bi oduljilo, a i da slojevi ne budu predebeli, u daljnjim je mjerenjima vremensko trajanje plazme metana ograničeno na maksimalno 10 minuta. Nakon svakog mjerenja, cijev je čišćena plazmom kisika (na različitim tlakovima) te je također sniman spektar. S obzirom da u metanovoj plazmi nastaju različiti spojevi i naparene strukture, a neke od njih su više otporne na jetkanje kisikovom plazmom, cijev je nakon svake serije mjerenja očišćena i papirom natopljenim etanolom.

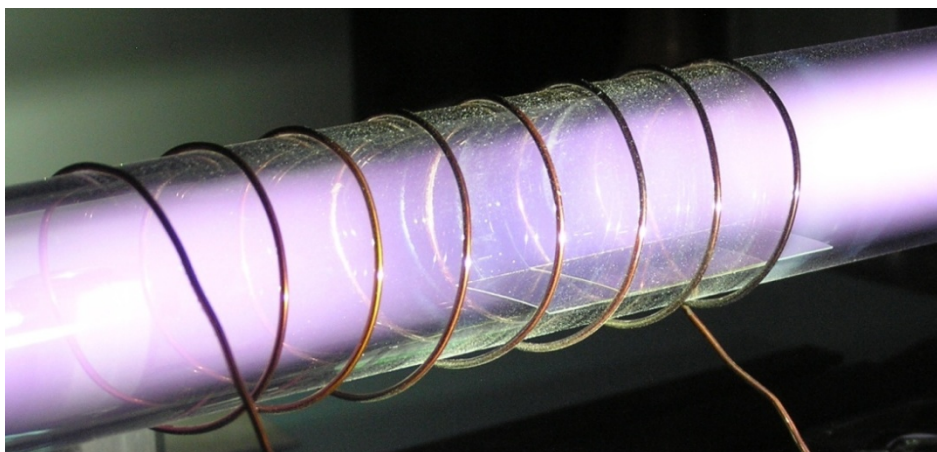
Pored samog spektra metanske plazme, snimana je i transmisija svjetlosti kroz sloj naparen na stijenci staklene cijevi u ovisnosti o vremenu. Kao što je prikazano na slici 3.1, izvor svjetlosti bila je mala LED-svjetiljka. Ona je postavljena u takav položaj da njeno

svjetlo prvo prolazi kroz leću, zatim bočno kroz stijenku cijevi i onda dolazi do optičkog vlakna spektrometra HR-UV-NR. Naravno, pošto se LED-ica nalazi s jedne, a optičko vlakno s druge strane cijevi, gledana transmisija zapravo uključuje transmisiju kroz dva sloja. S obzirom na jako svjetlo od LED-lampe, u odnosu na svjetlo iz plazme, vrijeme integracije je moralo biti vrlo malo (60 ms). Pri tako malenom vremenu integracije, spektrometar plazmu vidi zanemarivo malo. Jedino što se može vidjeti je vodikova linija  $H_{\alpha}$ . Nakon svakog naparivanja, cijev je čišćena plazmom kisika, a transmisija je snimana i u tom slučaju.

Za određivanje debljine naparenih slojeva korištena je refleksijska spektroskopija, slika 3.9, čiji je princip opisan u Teorijskom uvodu. Kao podloga za naparivanje korištena su predmetna stakalca postavljena unutar desnog kraja zavojnice, slika 3.10. Za izvor svjetlosti kod refleksije korištena je ista LED-svjetiljka kao i kod transmisije. Kao referentni, korišten je refleksijski spektar čistog stakalca. Zatim je na mjesto referentnog stakalca stavljen uzorak te pomican tako da se snime refleksije s različitih dijelova, a koji odgovaraju različitim debljinama slojeva. O ovoj metodi bitno je dobro prostorno razlučivanje, inače se u krivulji refleksije gubi informacija o debljini zbog zbrajanja doprinosa slojeva različitih debljina.



**Slika 3.9** Postav za mjerenje refleksije s naparenih slojeva.



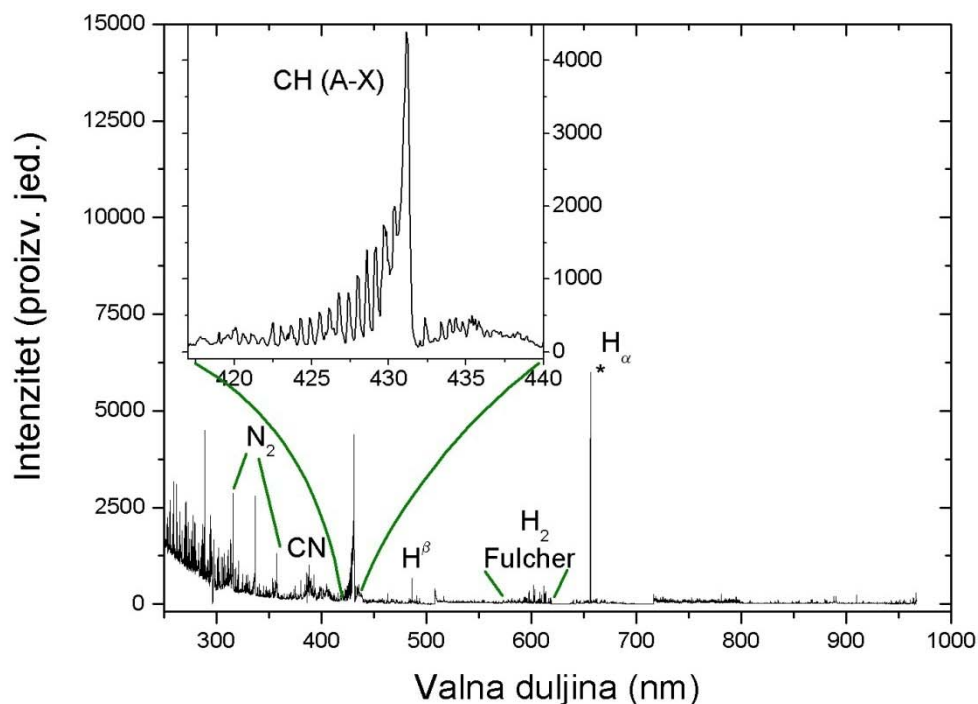
**Slika 3.10** Naparivanje na predmetno stakalce.

Uzorci su analizirani i optičkim mikroskopom LEITZ (Laica) ARISTOMET u reflektirajućoj rasvjeti. Slike su snimljene pri optičkim povećanjima od 100, 200 i 500 puta digitalnom kamerom Leica E3 s razlučivanjem od 1.3/0.64  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ .

## 4 Rezultati i diskusija

### 4.1 Karakteristični spektri plazme metana

U ovom radu, u raznim fazama mjerenja, snimani su spektri plazme metana, kisika te vodika. Jedan karakteristični spektar metana prikazan je na slici 4.1. Tlak metana bio je 100 Pa, a predana snaga 200 W. Ono što je u ovom spektru zanimljivo je vrpca CH ( $A^2\Delta(v=0)$ - $X^2\Pi(v=0)$ ) na oko 431 nm.

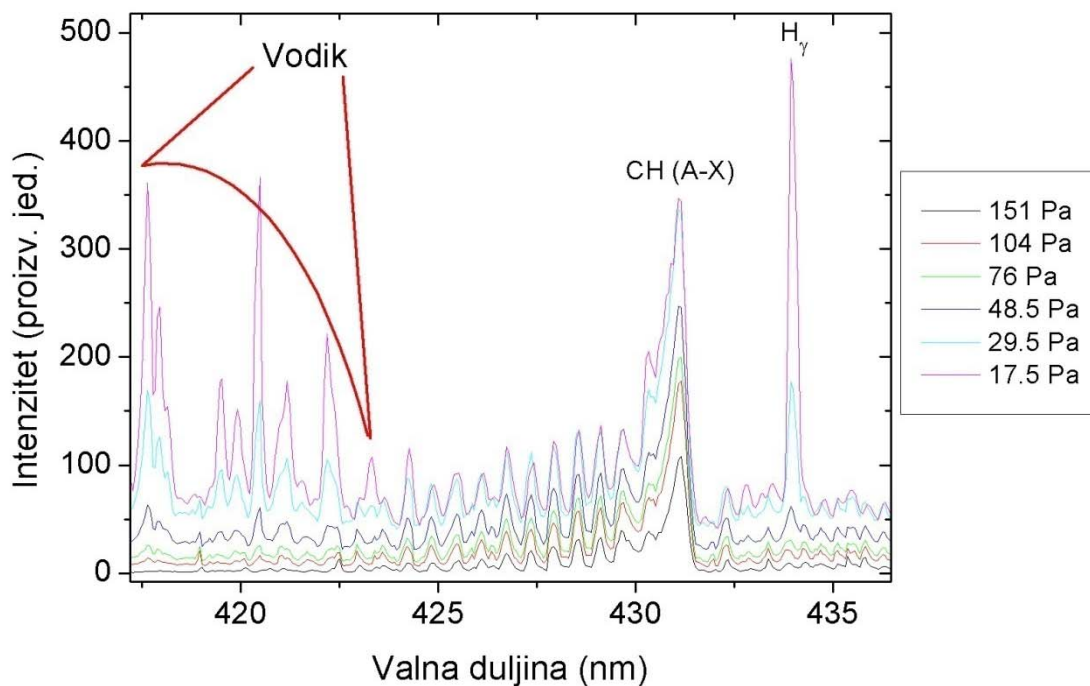


**Slika 4.1** Kalibrirani spektar metana u području 250-980 nm (umetnuta slika 410-440 nm). Linije označene zvjezdicom su u saturaciji.

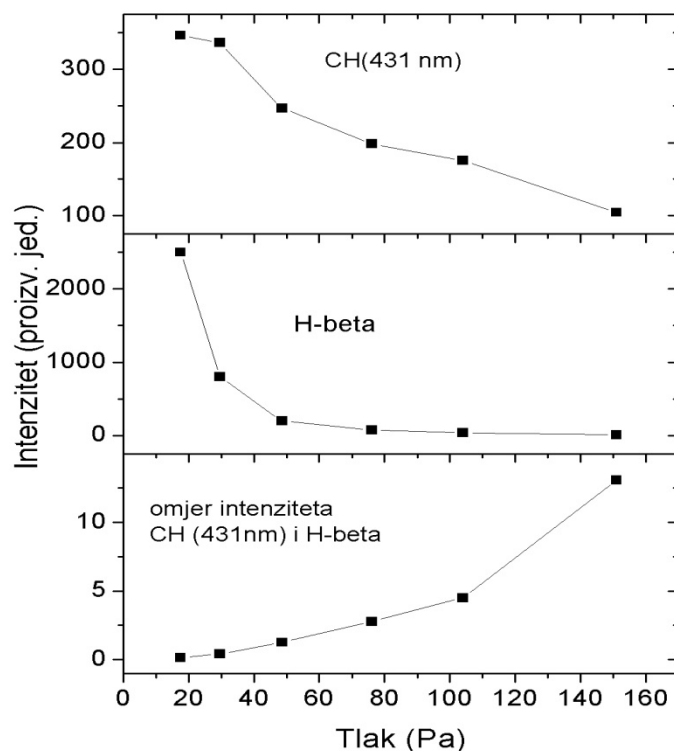
Utjecaj tlaka metana na oblik i intenzitet spektra prikazan je na slici 4.2. Osim vrpce CH ( $A-X$ ), na nižim tlakovima je posebno izražena atomska linija  $H_\gamma$  (434 nm). Bolji pregled te ovisnosti dan je na slici 4.3. Tipične linije vidljive u spektru metana te spektru kisika (za vrijeme čišćenja naparenih slojeva) popisane su u tablici 4.1. Kontinuum koji se pojavljuje ispod 400 nm dolazi od prijelaza  $H_2$  ( $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ ) gdje je donje stanje slobodno.

| Atom/molekula                    | Valna duljina (nm)                                        | Oznaka                                    | Komentar           |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------|
| <b>H</b>                         | 656.2 , 486.1, 434.0                                      | $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$             | Balmerova serija   |
| <b>H<sub>2</sub></b>             | 602.4 (0,0) ; 612.7<br>622.6 ; 633                        | $d^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma_g^+$        | Fulcherova vrpca   |
| <b>H<sub>2</sub></b>             | 165 - 400                                                 | $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ | Kontinuum          |
| <b>H<sub>2</sub></b>             | 463.4                                                     | $g^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Sigma_u^+$ |                    |
| <b>CH</b>                        | 431.3 (0,0)                                               | $A^2\Delta - X^2\Pi$                      |                    |
| <b>N<sub>2</sub></b>             | 315.96 (1,0); 337.29 (0,0);<br>357.66 (0,1)               | $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$                     | 2. pozitivna vrpca |
| <b>CN</b>                        | 388.4 (0,0)                                               | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$               |                    |
| <b>OH</b>                        | 309 (0,0) ; 283,3 (1,0)                                   | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$                    |                    |
| <b>CO</b>                        | 519.5 (0,2); 560.7 (0,3);<br>607.8 (0,4)                  | $B^1\Sigma - A^1\Pi$                      | Angströмова vrpca  |
| <b>O</b>                         | 436.8, 533.0, 615.8, 700.2,<br>725.4, 777.4, 844.6, 926.3 |                                           |                    |
| <b>O<sub>2</sub></b>             | 760 (0,0)                                                 | $b^1\Sigma_g^+ - X^3\Sigma_g^-$           | Atmosferska vrpca  |
| <b>O<sub>2</sub><sup>+</sup></b> | 526 (2,0) ; 559,6 (1,0)                                   | $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_u$                | 1. negativna vrpca |

**Tablica 4.1** Karakteristične atomske linije i molekularne vrpce u spektru metana i kisika.



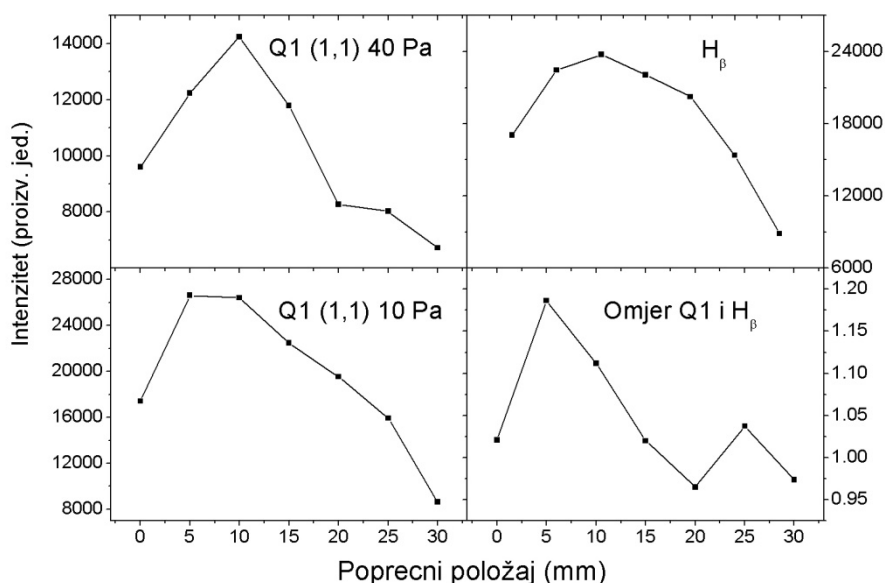
**Slika 4.2** Vrpca CH (A-X) na različitim tlakovima.



**Slika 4.3** Ovisnost intenziteta atomske linije  $H_\beta$ , molekularne vrpce CH (A-X) te njihovog omjera o tlaku plazme.

Iz slika 4.3 a) i b) vidimo da s povećanjem tlaka molekularne i atomske linije slabe. Na višem tlaku, naime, veća je gustoća teških čestica plazme pa je srednji slobodni put elektrona manji, a sukladno tome manja je i elektronska energija. Manja energija elektrona znači manju pobudu atoma i molekula, a time i manji intenzitet odgovarajućih linija. Osim za pobudu, elektroni su važni i u procesima disocijacije. Sa slike 4.3 c) vidimo da s povećanjem tlaka raste omjer intenziteta molekularne vrpce CH (A-X) i atomske linije  $H_\beta$ . Znači da je na većem tlaku disocijacija uslijed elektronskog udara slabija nego na nižem tlaku, što je i očekivano.

Intenzitet pojedinih linija također ovisi o položaju unutar cijevi. U tu svrhu promatran je spektar vodika u ovisnosti o poprečnom položaju optičkog vlakna u odnosu na cijev. Vlakno je pomicano u koracima od 5 mm, a mjerenja su napravljena na dva tlaka; 10 i 40 Pa. Iz spektra su izvučeni intenziteti linija  $H_\beta$  te jedne linije iz Fulcher-ove vrpce Q1 (1,1) na 602 nm, slika 4.4.

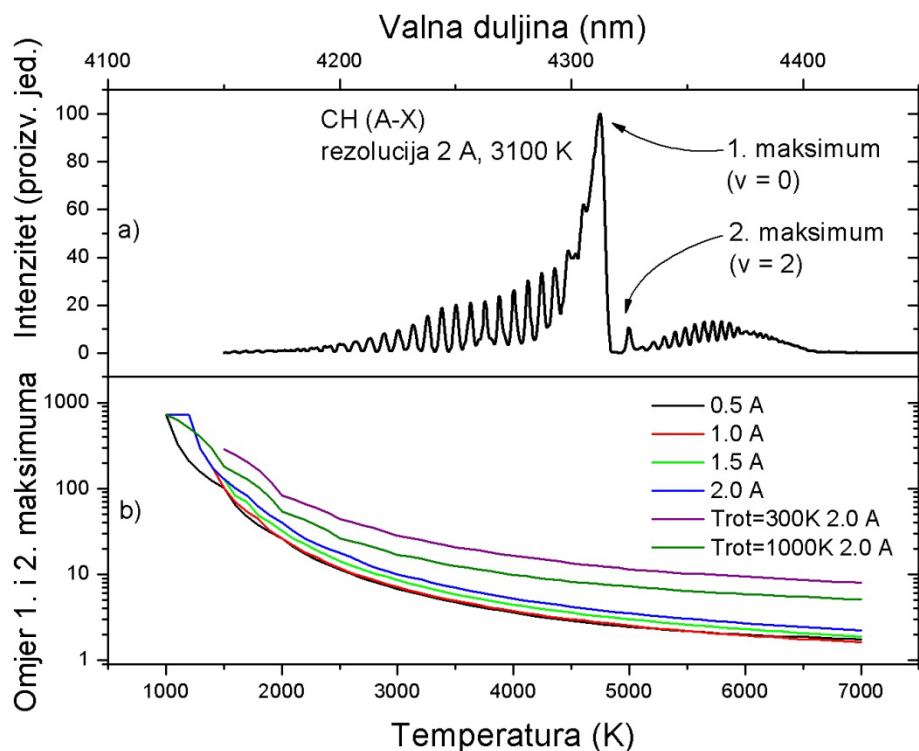


**Slika 4.4** Intenziteti linije  $H_{\beta}$  i linije iz Fulcher-ove vrpce u ovisnosti o poprečnom položaju. Lijeva strana cijevi odgovara nuli, a sredina je na 15 mm.

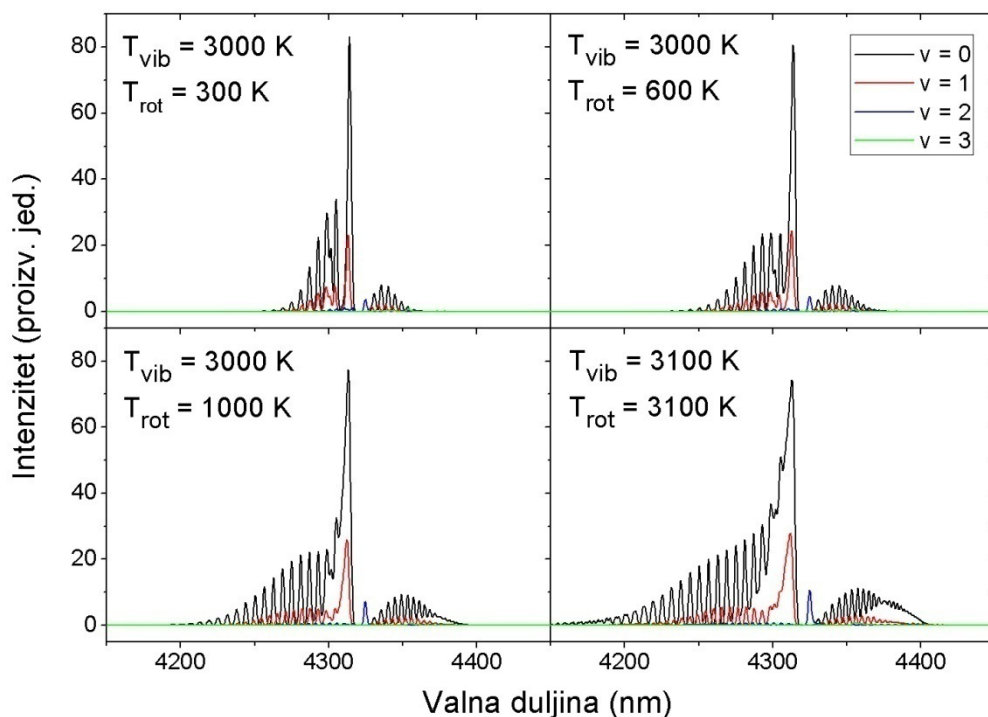
Iako bi očekivali simetričnu raspodjelu, to nije tako. Uzrok asimetriji je vjerojatno u nesimetričnom induciranom magnetskom polju zbog nesavršenosti zavojnice.

## 4.2 Simulacije vrpce CH i određivanje temperature

Spektar molekularne vrpce CH (A-X) može se uspješno simulirati numeričkim simulacijama, kako je prikazano u Teorijskom uvodu. U ovom radu za simulacije spektra molekule CH korišten je program LIFBASE koji je omogućavao simulacije pri različitim instrumentalnim razlučivanjima, vibracijskim i rotacijskim temperaturama te tlakovima [43]. Osim korisnosti same usporedbe mjerenog i simuliranog spektra, simulacije se mogu iskoristiti za određivanje rotacijske i vibracijske temperature molekula. Tipičan simulirani spektar prikazan je na slici 4.5 a). Oblik spektra većinom dolazi od prijelaza s vibracijskim brojem  $v'=0$  u  $v''=0$ , slika 4.6, dok prijelazi s  $v'=1$  i  $v'=2$  u  $v''=0$  dobivaju na značaju tek na višim temperaturama. Prijelaz s  $v'=2$  lijepo se vidi iz prisutnosti vrha na 432.4 nm (drugi maksimum). Prvi maksimum je zbroj doprinosa od prijelaza s  $v'=0$  i  $v'=1$ , slika 4.6.



**Slika 4.5** a) Simulirani spektar vrpce CH(A-X) pri rezoluciji od 2 Å i vibracijskoj te rotacijskoj temperaturi od 3100 K; b) Simulirani omjer prvog i drugog maksimuma u ovisnosti o temperaturi ( $T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$ ) za tri različita instrumentalna razlučivanja. Zadnje dvije krivulje prikazuju omjer za netermalizirani slučaj ( $T_{\text{rot}} = 300$  i 1000 K, a  $T_{\text{vib}}$  je varijabla na x-osi) pri rezoluciji od 2 Å.

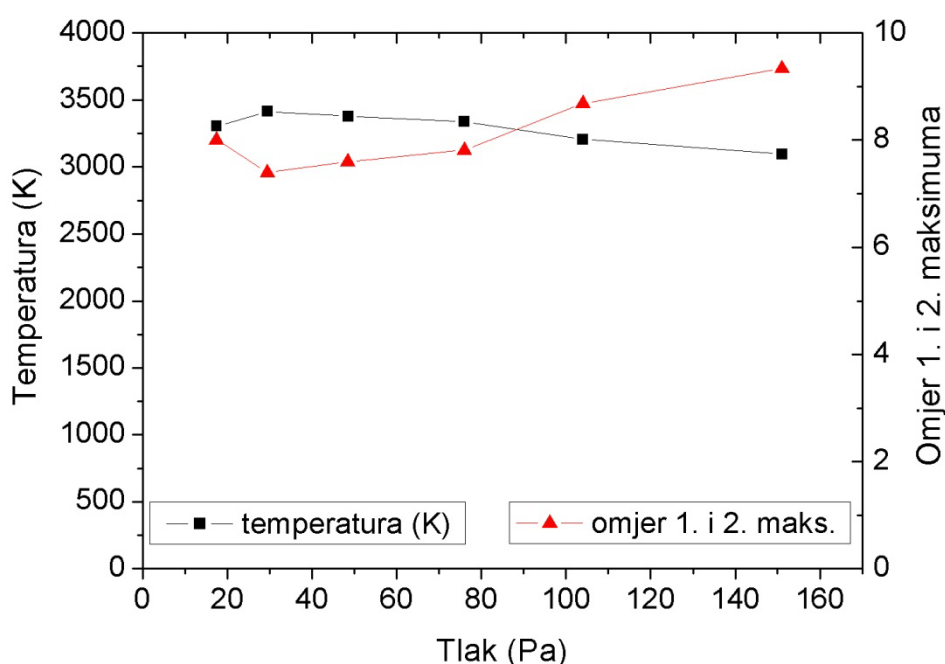


**Slika 4.6** Doprinosi pojedinih vibracijskih prijelaza obliku vrpce CH (A-X) za različite vibracijske i rotacijske temperature.

Ideja je bila iskoristiti ovisnost omjera prvog i drugog maksimuma o temperaturi pod pretpostavkom da je plazma termalizirani sustav te iz mjerenih omjera izračunati vibracijsku i rotacijsku temperaturu. Naime, simuliranjem spektara na različitim rezolucijama i temperaturama, dobivaju se krivulje kao na slici 4.6 b). Usporedbom mjerenih omjera sa slikom 4.6 b), dobivamo temperature mjerene plazme, tablica 4.2 te slika 4.7.

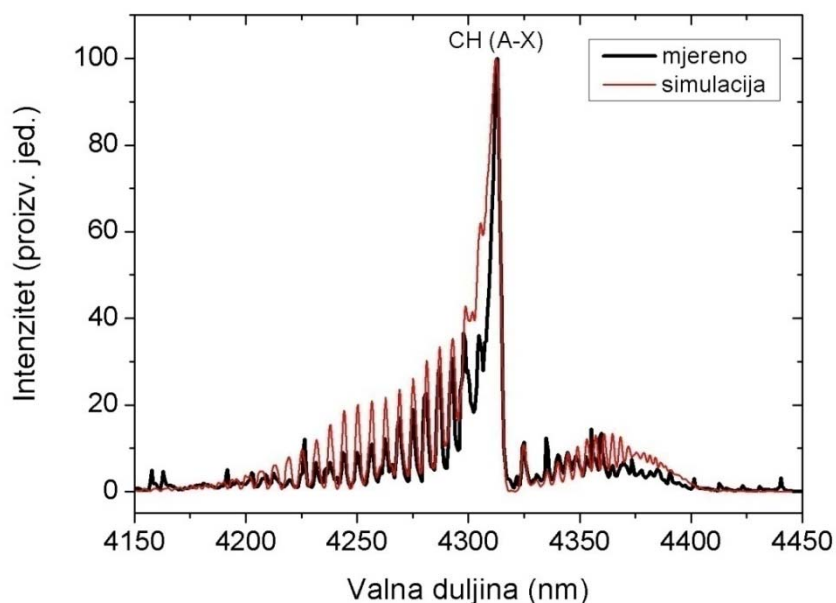
| Tlak (Pa) | Omjer 1. i 2. maksimuma | Vibracijska temperatura (K) |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|
| 151       | 9.33797                 | 3098                        |
| 104       | 8.6881                  | 3204                        |
| 76        | 7.81425                 | 3339                        |
| 48.5      | 7.59818                 | 3377                        |
| 29.5      | 7.39206                 | 3414                        |
| 17.5      | 8.00759                 | 3306                        |

**Tablica 4.2** Eksperimentalni omjeri prvog i drugog maksimuma te iz njih izračunate temperature pod pretpostavkom da je plazma termalizirani sustav.



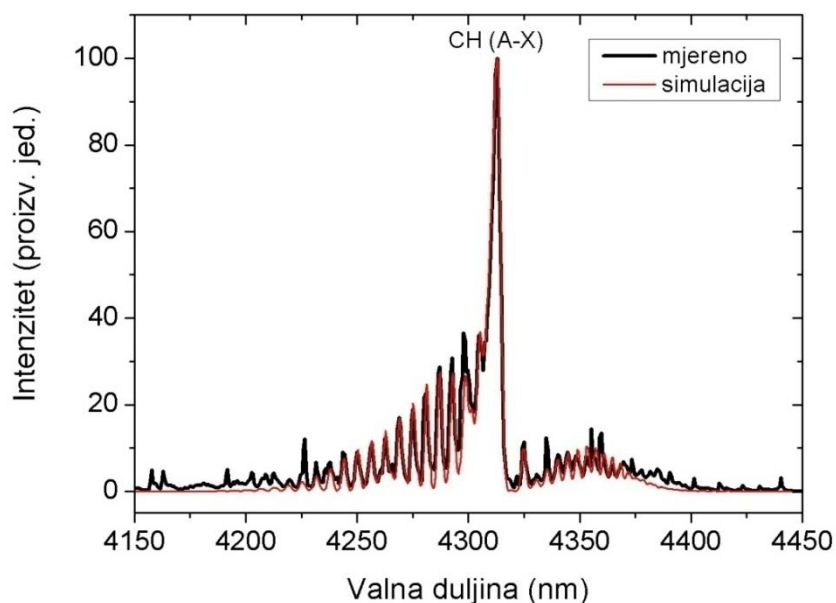
**Slika 4.7** Ovisnost temperature plazme te omjera prvog i drugog maksimuma o tlaku.

Ipak, pri takvom pridruživanju omjera intenziteta i temperatura, treba imati na umu da su simulacije rađene pod pretpostavkom da je plazma termalizirani sustav. Ta pretpostavka u pravilu nije ispunjena tj. može vrijediti aproksimativno. Da je tome zaista tako, vidimo ako usporedimo mjereni spektar sa simulacijom na vibracijskoj i rotacijskoj temperaturi koju bi očekivali na osnovu omjera intenziteta prvog i drugog maksimuma iz tablice 4.2, slika 4.8.



**Slika 4.8** Usporedba simuliranog i mjerelog (150 Pa) spektra,  $T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}} = 3100$  K.

Na slici 4.8 omjer prvog i drugog maksimuma je kod simulacije i mjerenja isti, a ipak se spektri vrlo razlikuju. Očito, pretpostavka o termaliziranom sustavu, za ovu plazmu ne vrijedi tj. rotacijska i vibracijska temperatura nisu jednake. Stoga vrijednosti temperatura iz tablice 4.2, koja prikazuje termalizirani slučaj, ne treba shvaćati kao realne vrijednosti. Bolje slaganje simuliranog i mjerelog spektra dobiva se uz pretpostavku različite vibracijske i rotacijske temperature, slika 4.9. Male razlike koje su i dalje vidljive vjerojatno dolaze od naseljenosti stanja koja ne slijede Boltzmannovu raspodjelu što je tipično za hladne plazme [29].



**Slika 4.9** Usporedba simuliranog i mjerelog (150 Pa) spektra ( $T_{\text{vib}} = 3500$  K,  $T_{\text{rot}} = 1500$  K).

Način da se odredi elektronska temperatura plazme, tj. temperatura eksitacije, je pomoću metode Boltzmannovog plot. Tu se također radi o omjerima intenziteta, ali za atomske linije. Kako je objašnjeno u Teorijskom uvodu, potrebno je naći nekoliko dobro definiranih atomskih linija te iz omjera njihovih intenziteta izračunati elektronsku temperaturu. U tu svrhu uzete su tri vodikove linije;  $H_{\beta}$  (486.1 nm),  $H_{\gamma}$  (434.0 nm) te  $H_{\delta}$  (410.2 nm). Kao intenzitet linija uzet je integrirani intenzitet dobiven prilagodbom profila linije na Gaussian. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4.3. Razlog zašto su iskorištena samo mjerenja na zadnja tri tlaka iz tablice 4.2 je u tome što je za više tlakove bilo nemoguće u spektru identificirati sve tri linije sa zadovoljavajućom točnošću. S obzirom na velike greške u parametrima prilagodbe, dobivene temperature ne odgovaraju nužno stvarnim vrijednostima.

| Tlak (Pa) | Temperatura (K) |
|-----------|-----------------|
| 48.5      | 5800            |
| 29.5      | 4360            |
| 17.5      | 4360            |

**Tablica 4.3.** Elektronska temperatura dobivena metodom Boltzmann-ovog plot.

### 4.3 Naparavanje slojeva

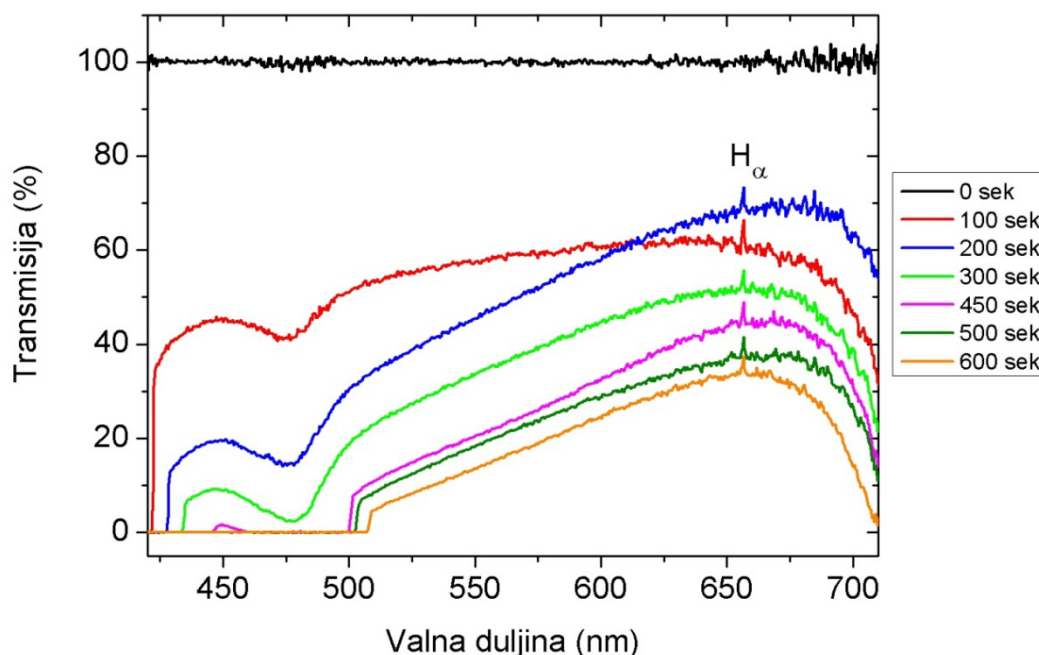
Plazma metana ima dobro poznato svojstvo da na površinama stvara naparene slojeve ugljikovodika [8,9,12]. Struktura i sastav tih slojeva ovise o sastavu same plazme, prisutnim elektromagnetskim poljima i potencijalima, tlaku, predanoj snazi, svojstvima površine, vremenu izloženosti plazmi, itd. Iz svega toga slijedi da je opis nastanka slojeva složen posao. U ovim mjerenjima slojevi su analizirani na nekoliko načina; promatrana je transmisija kroz napareni sloj u tijeku naparivanja, istovremeno je plazma praćena spektroskopski, a kasnije su uzorci promatrani pomoću refleksijske spektroskopije te optičkim mikroskopom. Cilj je bio utvrditi vezu između spektroskopskih svojstava plazme i optičkih (transmisijskih) svojstava naparenog sloja. Mjerenja su napravljena za više različitih tlakova metana (od 25 do 100 Pa) te za različita vremena naparavanja.

Jedna serija mjerenja sastojala se od naparivanja na četiri različita tlaka; 70, 55, 40 i 25 Pa, te čišćenja kisikom na tlaku od 80 Pa. Amplituda signala prije pojačala bila je 710 mV, a prenesena snaga cijelo je vrijeme bila oko 200 W. Spektar plazme gledan je duž cijevi pomoću spektrometra LIBS2000+, a transmisija je gledana pomoću spektrometra HR-UV-NIR s bijelom LED-svjetiljkom od 5W kao izvorom svjetlosti, slika 3.1. Prije svakog naparivanja, cijev je propuhivana metanom da se odstrani zrak iz sustava dovodnih cijevi metana

ili kisik zaostao od prethodnog čišćenja. Istovjetan postupak napravljen je i prije čišćenja kisikom.

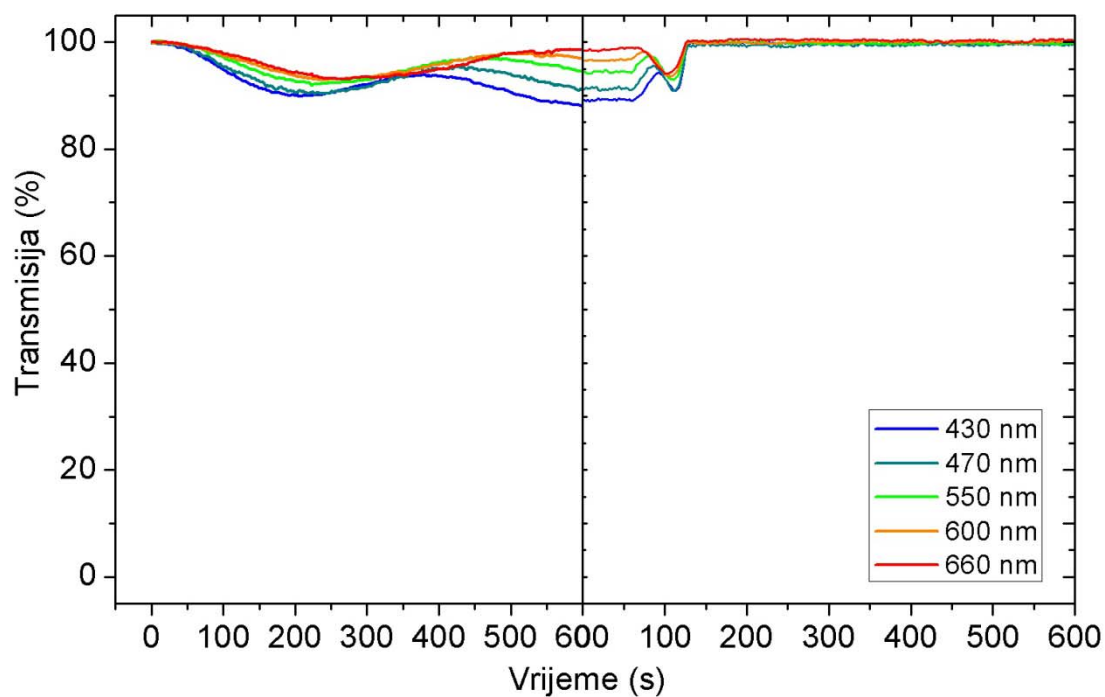
#### 4.3.1 Transmisija kroz napareni sloj

Na slici 4.10 prikazano je kako se transmisija kroz napareni sloj mijenjala s vremenom uz tlak metana od 25 Pa. Vidimo da napareni sloj djeluje kao filter za fotone manje valne duljine, ali ne na posve linearan i monoton način. Na oko 650 nm vidi se vrh koji iskače iz ostatka krivulje transmisije; on dolazi od atomske linije  $H_{\alpha}$  koja je u plazmi vrlo intenzivna.

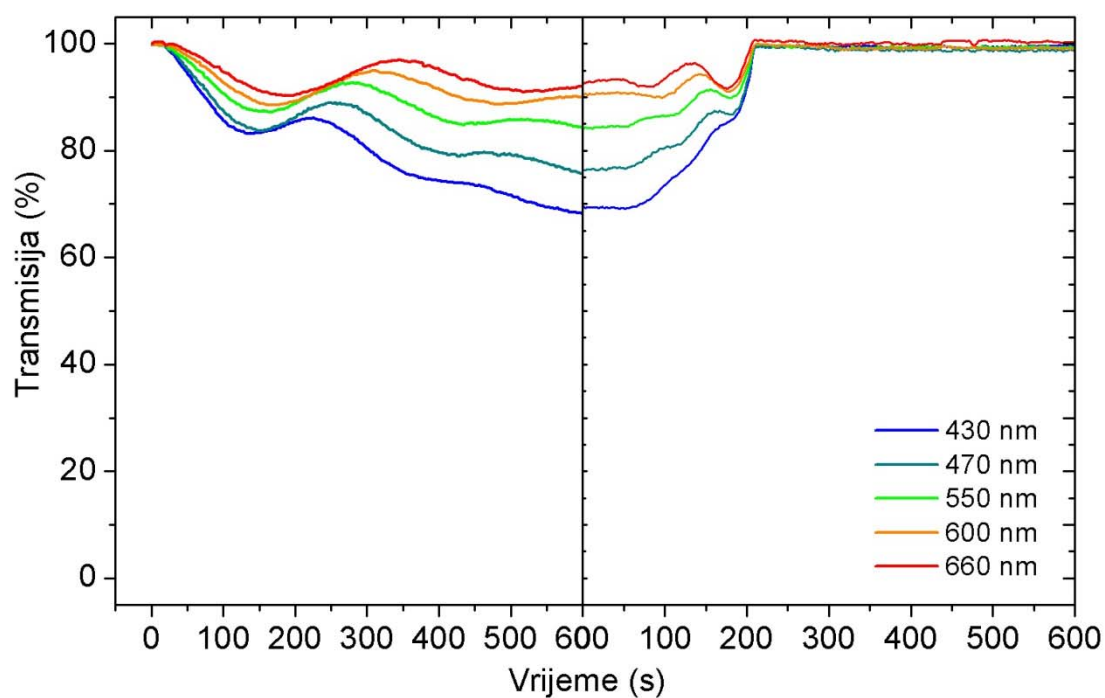


**Slika 4.10** Transmisija kroz napareni sloj u ovisnosti o vremenu (vrijeme integracije 70 ms, tlak metana 25 Pa).

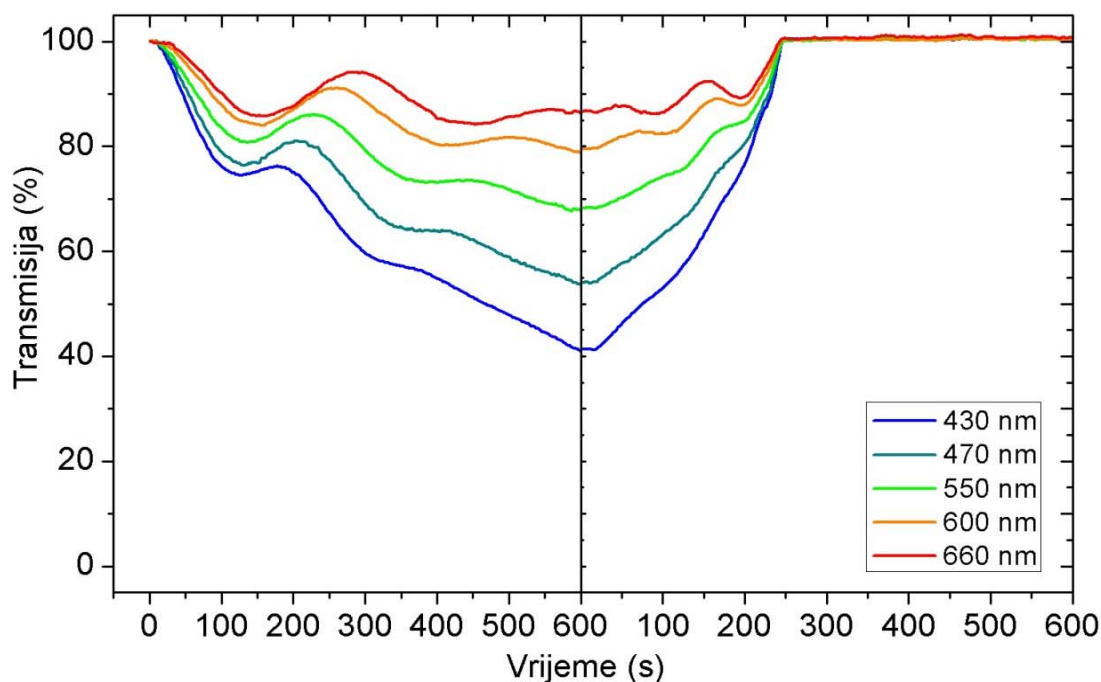
Drugi način da se prati vremenska ovisnost transmitivnosti je da se gledaju intenziteti na pojedinim valnim duljinama. U tu svrhu odabrano je pet valnih duljina; 430, 470, 550, 600 i 660 nm, te su promatrana njihova ponašanja kroz vrijeme. Isti postupak napravljen je i pri čišćenju. Na slikama 4.11-4.14 prikazana je transmitivnost tih pet valnih duljina za vrijeme naparavanja, pri različitim tlakovima, te za vrijeme čišćenja cijevi kisikom.



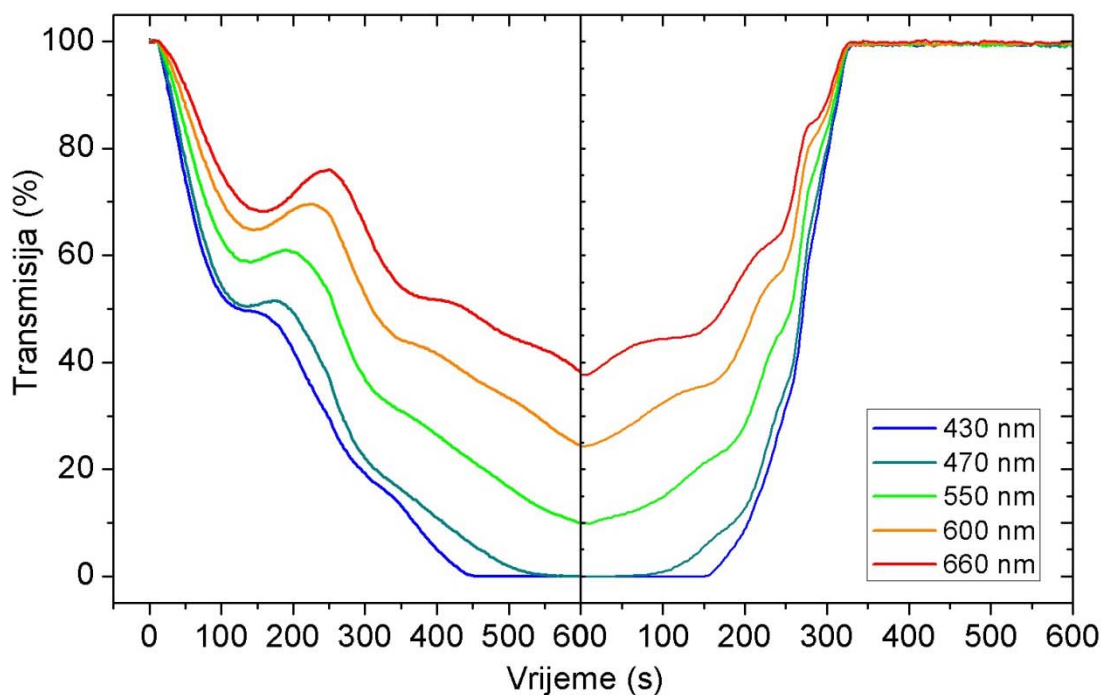
**Slika 4.11** Transmisija u vremenu pri tlaku metana (naparavanje - lijevo) od 70 Pa i tlaku kisika (čišćenje - desno) od 80 Pa. Vrijeme integracije 60 ms, skupljanje točaka svakih 2 s, prenesena snaga 200 W.



**Slika 4.12** Transmisija u vremenu pri tlaku metana (naparavanje - lijevo) od 55 Pa i tlaku kisika (čišćenje - desno) od 80 Pa. Vrijeme integracije 60 ms, skupljanje točaka svakih 2 s, prenesena snaga 200 W.



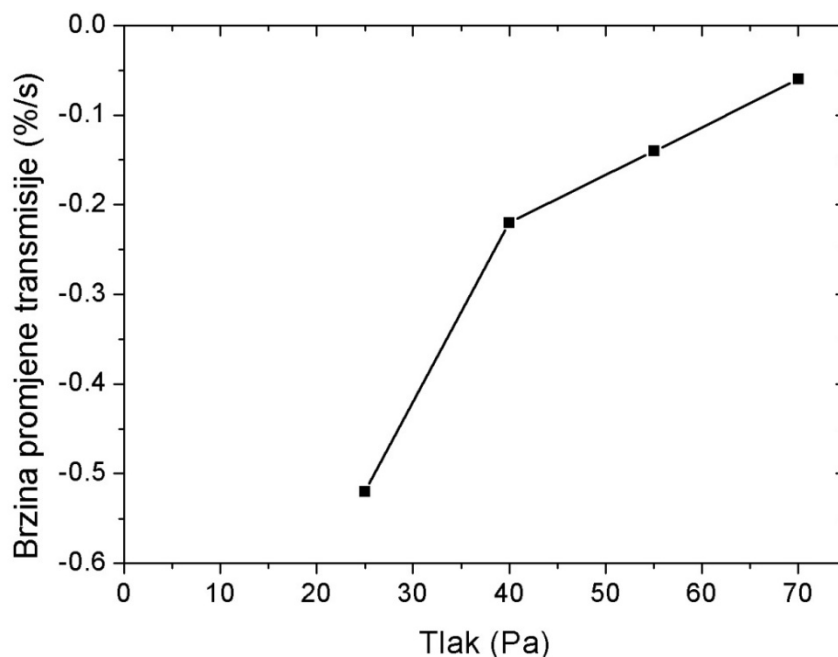
**Slika 4.13** Transmisija u vremenu pri tlaku metana (naparavanje - lijevo) od 40 Pa i tlaku kisika (čišćenje - desno) od 80 Pa. Vrijeme integracije 60 ms, skupljanje točaka svakih 2 s, prenesena snaga 200 W.



**Slika 4.14** Transmisija u vremenu pri tlaku metana (naparavanje - lijevo) od 25 Pa i tlaku kisika (čišćenje - desno) od 80 Pa. Vrijeme integracije 60 ms, skupljanje točaka svakih 2 s, prenesena snaga 200 W.

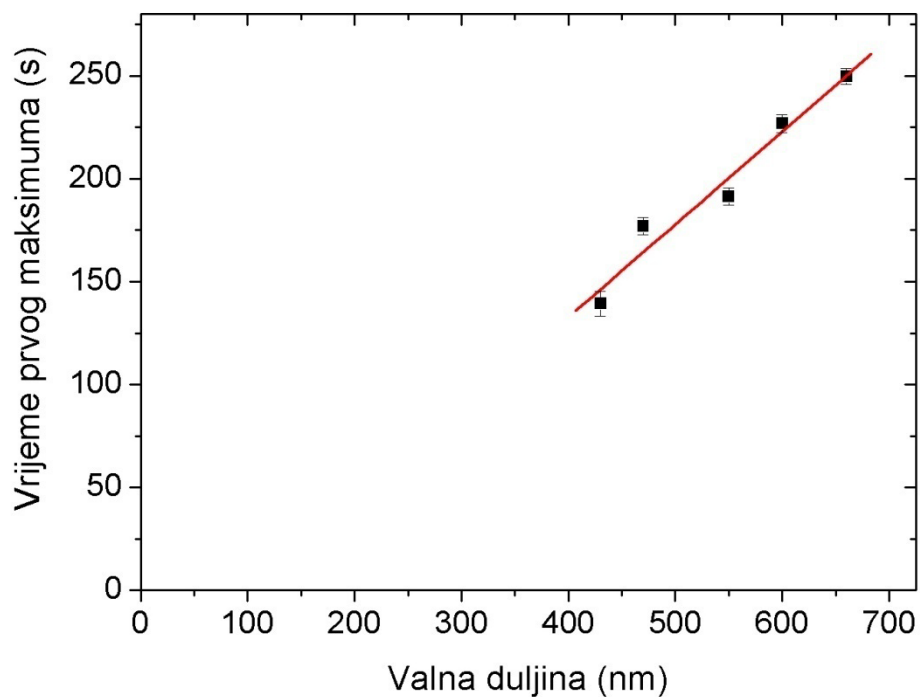
Iz gornjih slika vidimo da smanjenje transmitivnosti uvelike ovisi o tlaku pri kojem se naparavanje vrši. Što je tlak niži to je naparavanje u istom vremenskom intervalu brže i jače. Jednostavan način da to vizualiziramo je da nacrtamo ovisnost brzine promjene transmisije, za

jednu od valnih duljina, u ovisnosti o tlaku, slika 4.15. Jasno se vidi da je naparavanje brže na nižim tlakovima.

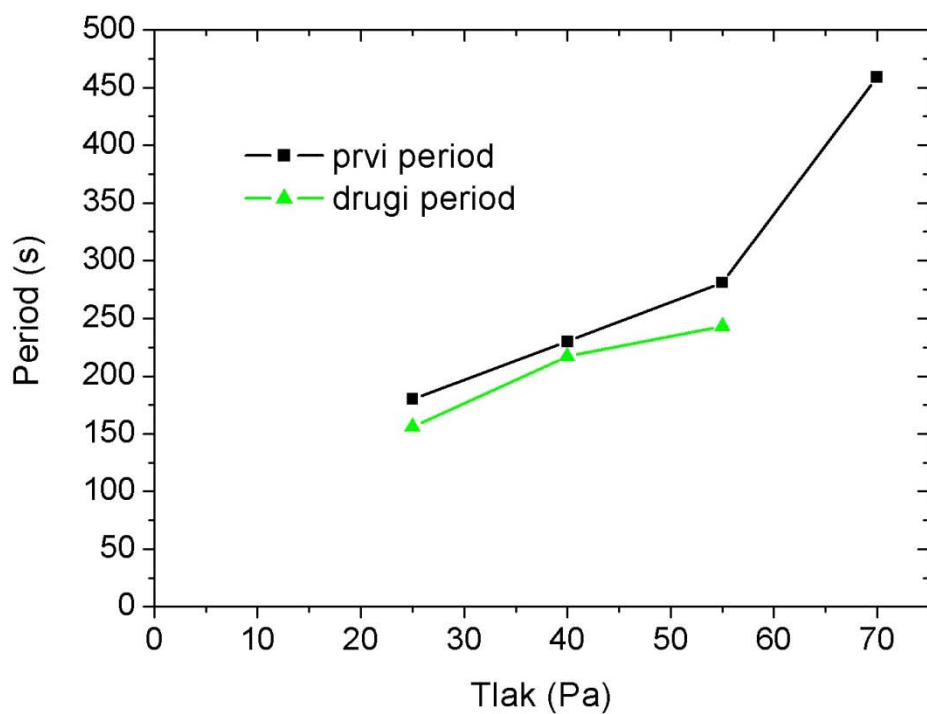


**Slika 4.15** Ovisnost brzine promjene transmisije na 550 nm o tlaku naparavanja.

Jedna od najočitijih osobina svih krivulja sa slika 4.11 - 4.14 je njihova valovitost, koja ovisi o valnoj duljini. Moguće objašnjenje njenog nastanka je konstruktivna interferencija koja se javlja zbog miješanja svjetlosti reflektirane s gornje i donje strane sloja. To bi objasnilo činjenicu da pojavljivanje ekstrema ovisi o valnoj duljini te vremenu tj. debljini sloja. Ako usporedimo vrijeme pojavljivanja prvog maksimuma u ovisnosti o valnoj duljini dobivamo ovisnost kao na slici 4.16. Nagib pravca iznosi  $0.45 \pm 0.05$  (s/nm).



**Slika 4.16** Vrijeme pojavljivanja prvog maksimuma u ovisnosti o valnoj duljini.



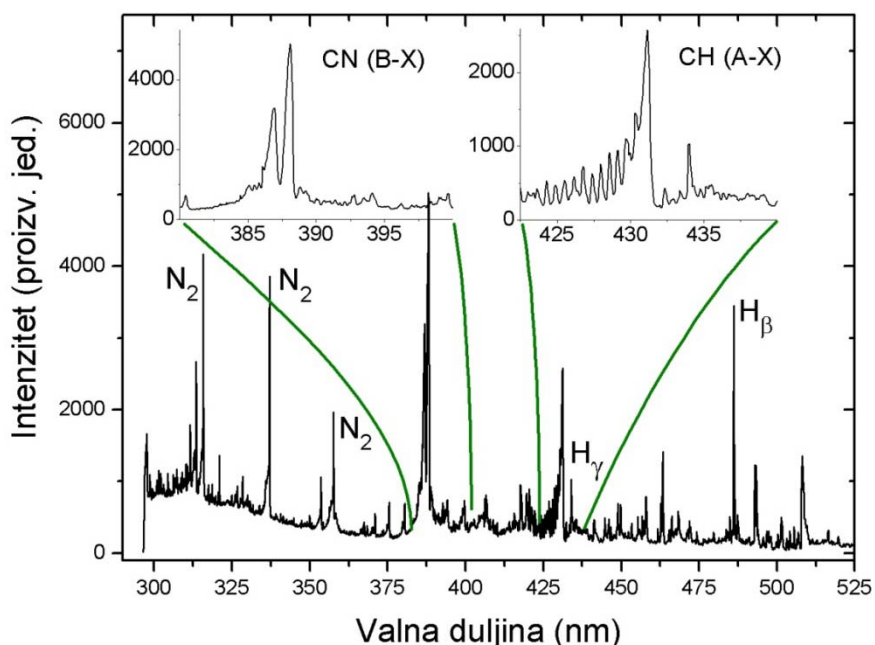
**Slika 4.17** Ovisnost prvog i drugog perioda o tlaku metana.

Osim o valnoj duljini vremenski položaj prvog maksimuma ovisi i o tlaku. Također, valovitost nije savršeno periodična tj. nema stalni period nego se on s vremenom smanjuje. Na slici 4.17 prikazana je ovisnost prvog i drugog perioda o tlaku. Duljina prvog perioda istovjetna je položaju prvog maksimuma. Uzrok postojanja valovitosti tj. činjenice da se u određenim trenucima naparavanja transmisija povećava, nije potpuno jasan. Prva pretpostavka

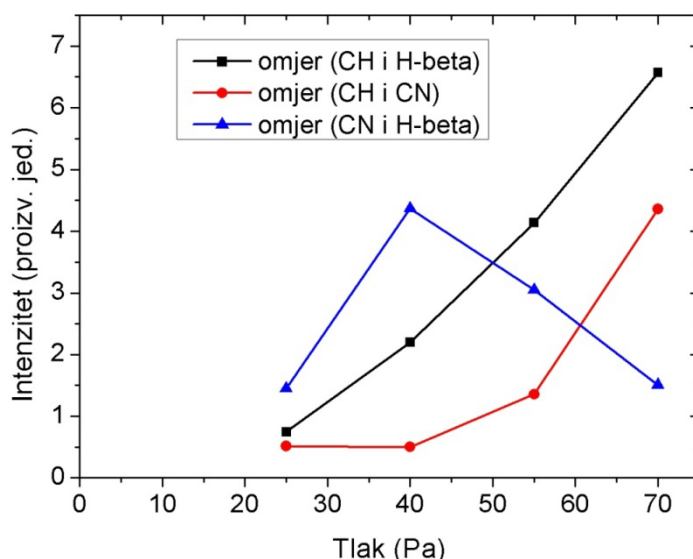
bila je da debljina sloja ne raste monotono s vremenom. To bi značilo da se deponirane strukture u jednom trenutku počinju raspadati, sloj se stanji i transmisija poveća. Ova pretpostavka pokazuje se netočnom ako pogledamo transmisiju na nekoj valnoj duljini za vrijeme čišćenja kisikom. Naime, valovitost se pojavljuje i onda, a u tom slučaju prethodno objašnjenje nije primjenjivo. Stoga je zaključak da valovitost vjerojatno dolazi od geometrijskih i optičkih svojstava sloja kao što su debljina te indeks loma.

#### 4.3.2. Spektar plazme za vrijeme naparavanja

Pošto je mehanizam naparavanja slojeva u našem slučaju nepoznat, svaki podatak o slojevima nam je korisan. A kako u plazmi metana ponekad ima zaostalog dušika, možemo se pitati, utječe li taj dušik, i kako, na naparavanje. Općenito, prisustvo dušika ili neke druge nečistoće u plazmi može se utvrditi jedino spektroskopski. Dušik se u plazmi metana najčešće vidi u dva oblika, kao molekula  $N_2$  i kao molekula CN [44].  $N_2$  ima tri karakteristične linije na položajima 316.96 (1,0), 337.29 (0,0) te 357.66 (0,1), a molekula CN ima dobro poznatu vrpca oko 388 nm [45], slika 4.18. Za analizu je iskorištena vrpca od molekule CN jer njen intenzitet ovisi i o količini prisutnog ugljika. Ako usporedimo omjere intenziteta vrhova vrpce CN (B-X) te CH (A-X) s tlakom plazme dobivamo sliku 4.19. Na istoj slici prikazan je i omjer intenziteta vrpce s atomskom linijom  $H_\beta$ .

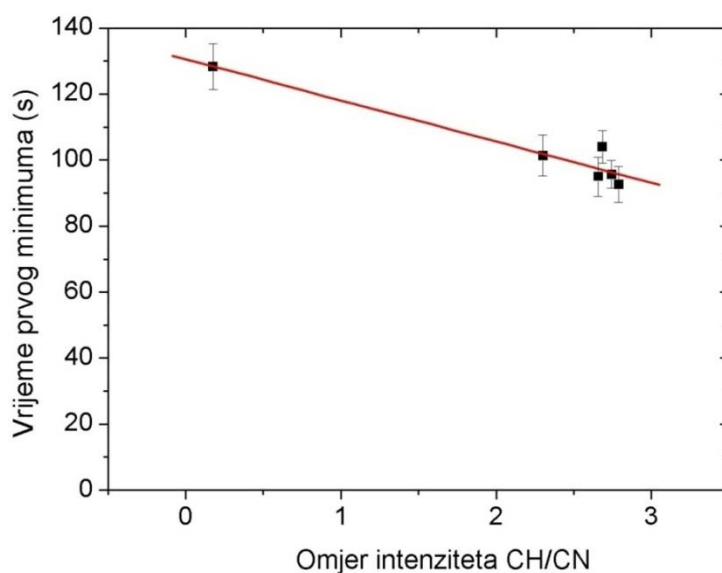


**Slika 4.18** Vrpce molekula CN i CH u spektru plazme metana.



**Slika 4.19** Ovisnost omjera molekularnih i atomskih linija o tlaku.

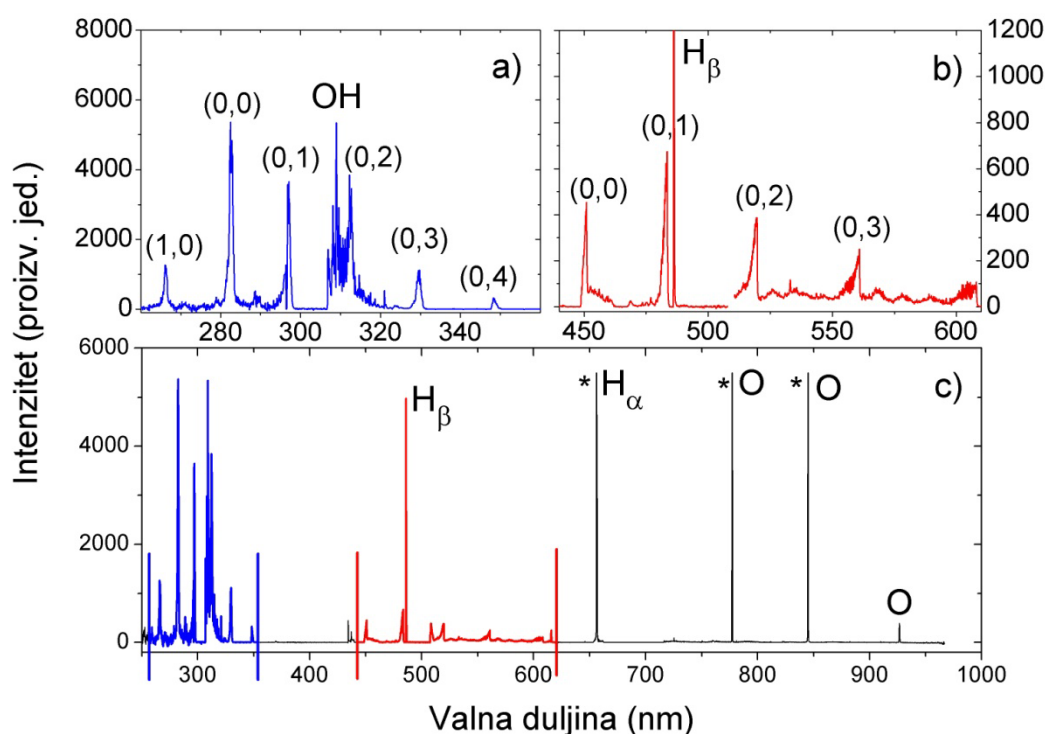
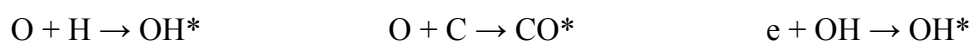
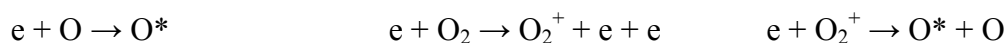
Drugi način da se ispita utjecaj dušika u plazmi na naparavanje slojeva je da gledamo ovisnost trenutka pojave prvog minimuma u ovisnosti o omjeru intenziteta molekularnih linija od CN (388 nm) te CH(431 nm), slika 4.20. Pošto je u slučaju molekularnih linija teže govoriti o integriranom intenzitetu, u ovom slučaju je kao mjera intenziteta uzeta visina vrha molekularnih vrpce te je u obzir uzet i kontinuum na kojem vrpce leže. Nagib pravca dobivenog prilagodbom iznosi  $12 \pm 2$  s. Očito, prisutstvo dušika u plazmi usporava naparavanje. Moguće objašnjenje je da ako u plazmi ima dušika, ugljik koji bi se inače deponirao, troši se na stvaranje molekula CN.



**Slika 4.20** Ovisnost vremena pojave prvog minimuma o omjeru intenziteta molekularnih linija CN (388 nm) te CH (431 nm).

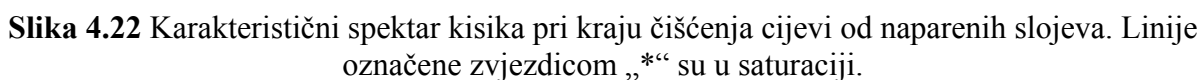
## 4.4 Čišćenje naparenih slojeva

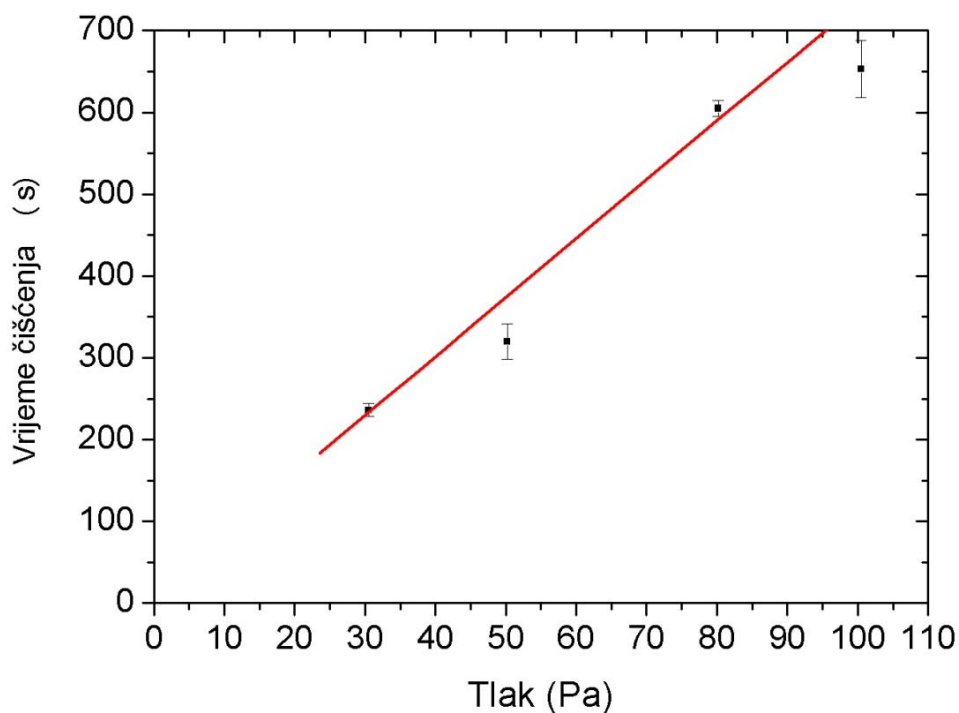
Slojevi ugljikovodika napareni u plazmi metana skidani su sa stijenke cijevi pomoću kisikove plazme. Naime, poznato je da plazma kisika sadrži relativno velik udio radikala kao što su  $O$ ,  $O_2^+$  i  $O^+$  [36,46] i oni lako reagiraju s drugim spojevima. Na taj način slojevi ugljikovodika deponirani na staklene stijenke reagirali su s kisikom te stvarali molekule  $CO$  i  $OH$  koje se iz sustava lako ispumpaju. Procesi koji se događaju u plazmi za vrijeme čišćenja uključuju procese ionizacije, stvaranja radikala kisika te kemijske reakcije s ugljikom i vodikom deponiranim na stijenci staklene cijevi [47]:



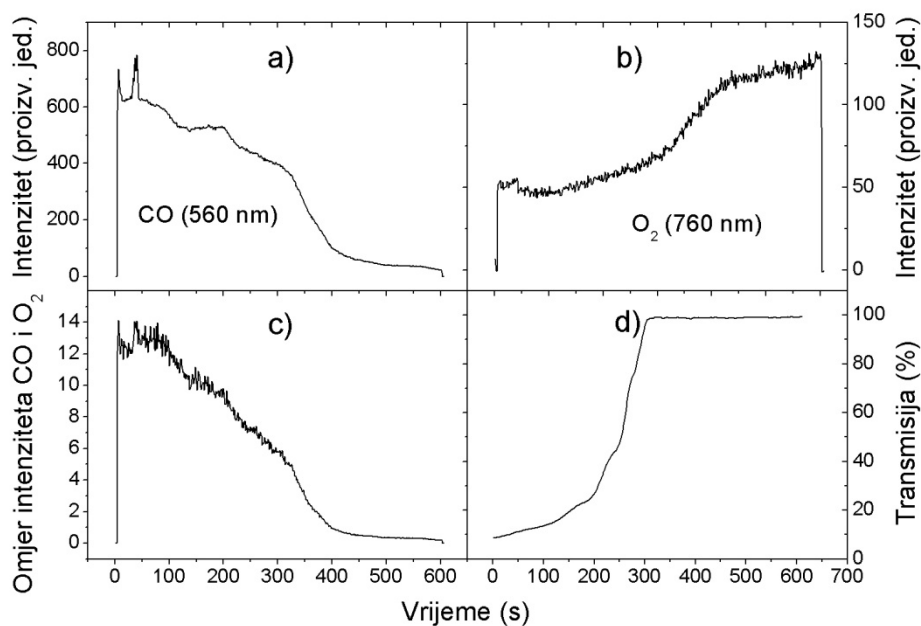
**Slika 4.21** Spektar plazme za vrijeme čišćenja naparenih slojeva pri tlaku kisika od 100 Pa. Na slici **a)** prikazana je molekularna vrpca  $CO$  ( $b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$ ) s kojom se preklapa molekularna vrpca od  $OH$  ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ). Na slici **b)** prikazana je molekularna vrpca  $CO$  ( $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ); rupa u spektru oko 510 nm posljedica je uklanjanja nefizikalnih točaka nastalih na spoju između dva spektrometra. Slika **c)** prikazuje cijeli snimljeni spektar.

Ako promotrimo vremensku ovisnost intenziteta vrpce molekule CO (na 560.7 nm) te molekule O<sub>2</sub> (na 760 nm), slika 4.24, vidimo očekivani rezultat; intenzitet vrpce CO se smanjuje, a istovremeno se povećava intenzitet vrpce O<sub>2</sub>. S obzirom da je količina kisika u plazmi tijekom vremena konstantna, znači da se u početku kisik troši na stvaranje CO-a. CO se ispumpava te se količina ugljika u sustavu smanjuje i stvara se više molekula O<sub>2</sub>.





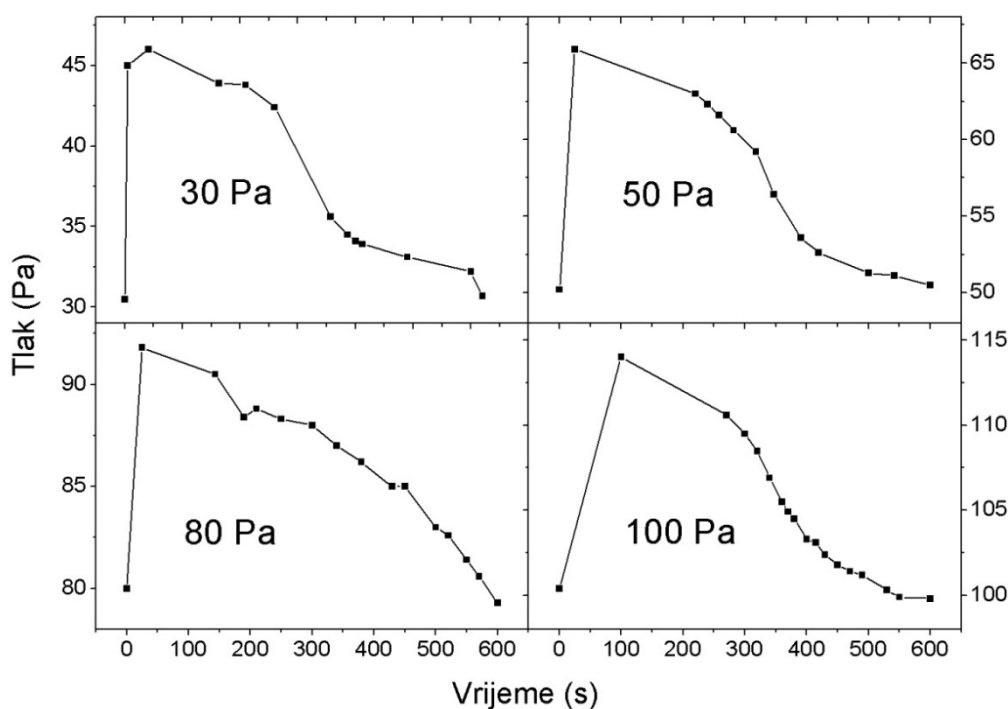
**Slika 4.23** Vrijeme čišćenja u ovisnosti o tlaku kisika.



**Slika 4.24.** Čišćenje pri tlaku kisika od 50 Pa. Vremenska evolucija intenziteta molekularnih vrpca **a)** CO i **b)** O<sub>2</sub> te njihov omjer **c)**. Slika **d)** prikazuje transmisiju kroz napareni sloj prilikom čišćenja kisikom te na valnoj duljini od 550 nm.

Uz ponašanje intenziteta u vremenu, zanimljivo je promatrati i tlak plazme za vrijeme čišćenja, slika 4.25. Vidimo da u trenutku paljenja plazme, tlak naglo poraste za oko 15 Pa, bez obzira na iznos početnog tlaka. Nakon toga, pada prvo polako, a kad se cijev očisti tj. kad

transmisija dosegne 100 %, pada naglo. Na kraju se stabilizira na početnoj vrijednosti. Ovakve promjene tlaka mogu se povezati s ukupnom koncentracijom čestica u plazmi. Kada se plazma upali, kisik počne reagirati s naparenim slojevima, jetka ih, te se u plazmi povećava broj atoma i molekula. Povećanje broja čestica uz pretpostavljenu konstantnu kinetičku temperaturu dovodi do povećanja tlaka. Kako napareni slojevi nestaju, broj čestica koje se s njih u jedinici vremena oslobode pada, a time pada i tlak.

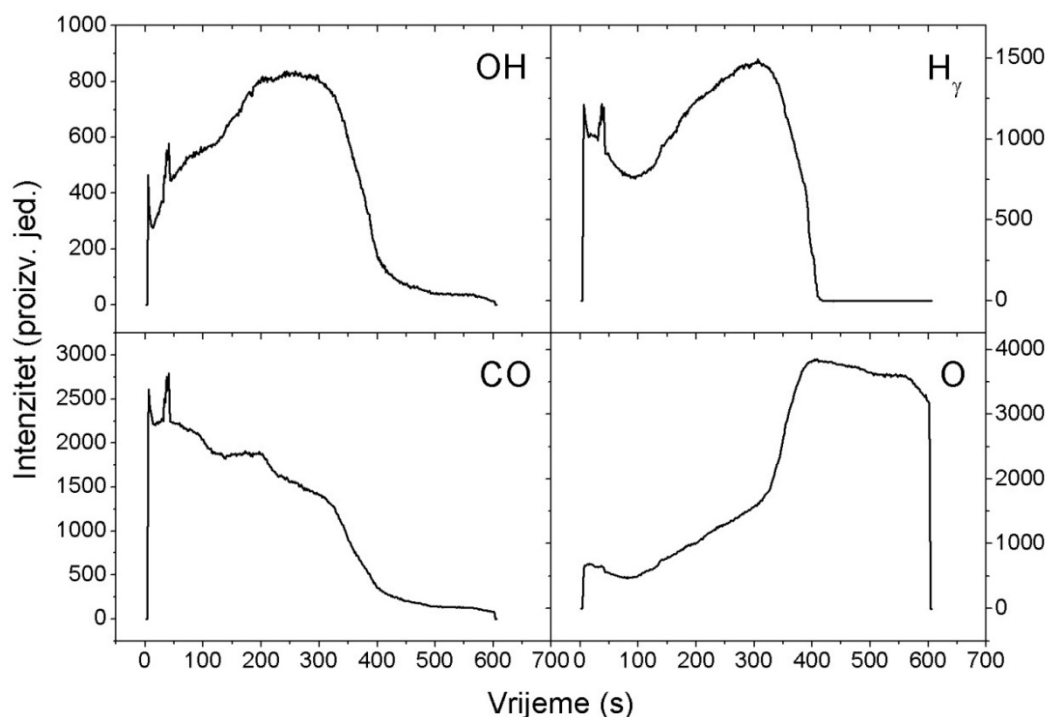


**Slika 4.25** Tlak plazme za vrijeme čišćenja cijevi kisikom u ovisnosti o vremenu i početnim tlakovima.

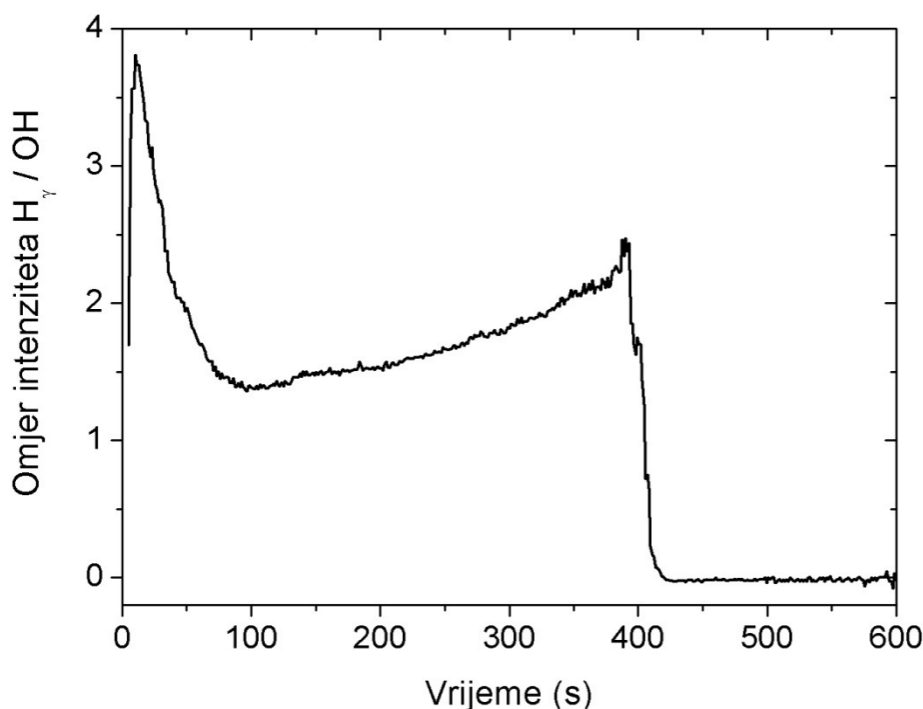
Pored molekula  $O_2$  te  $CO$  korisno je promatrati i vremensku ovisnost intenziteta linija molekule  $OH$  te atoma kisika i vodika, slika 4.26. Zapažamo sljedeće; intenzitet molekule  $OH$  u vremenu raste, doseže maksimum te počinje padati. Slično vrijedi i za atomarni vodik uz dodatak da intenzitet vodika ima i lokalni minimum na oko 100 sekundi od početka čišćenja. Intenzitet zračenja molekule  $CO$  u vremenu monotono pada, uz blagu valovitost, a atomarnog kisika monotono raste do, u ovom slučaju, oko 400 s nakon čega polako opada. S obzirom na ponašanje intenziteta  $OH$  i  $H_\gamma$  te relativnu jačinu vodikovih linija, čini se da unutar cijevi postoji izvor vodika u obliku naparenih ugljikovodika. Ako bi prije čišćenja vodik postojao samo u obliku zaostalog metana ili bio iz zraka, intenziteti bi s vremenom trebali padati. S druge strane, s obzirom na smanjenje tlaka plazme, slika 4.25, možemo očekivati povećanje intenziteta. Ova dva procesa, padanje i rast mogli bi zajedno dati lokalni maksimum u vremenu. Ipak, ako bi vodik prije paljenja plazme i bio u obliku baznog tlaka, intenzitet

njegovih linija u trenutku paljenja ne bi bio toliko velik u usporedbi s kisikovim linijama. Da je tome zaista tako, vidi se iz spektra plazme kad je čišćenje gotovo, slika 4.22. U tom spektru prisutne su gotovo samo linije kisika. Vodik koji vidimo je daleko slabiji nego onaj na početku čišćenja. Isti zaključak slijedi i iz vremenske ovisnosti linije  $H_\gamma$ , slika 4.26; kad bi vodik dolazio iz zaostalog zraka ili difundirao kroz stijeke cijevi, intenziteti bi trebali biti jednaki na početku i kraju čišćenja. Osim toga, prisutnost zaostalog vodika u cijevi eliminirana je propuhivanjem sustava čistim kisikom prije samog čišćenja.

Dakle, pošto intenzitet vodikovih linija raste, zaključujemo da on također dolazi iz naparenog sloja; kako ga kisikova plazma jače čisti to se više vodika oslobađa te stvara molekule OH ili ostaje u atomskom obliku. Omjer intenziteta linija  $H_\gamma$  i OH vidimo na slici 4.27; u početku čišćenja prevladava atomski vodik, nakon čega slijedi njegovo trošenje na stvaranje molekula OH. Za vrijeme intenzivnog čišćenja, od 100. do 400. sekunde, količina oslobođenog vodika toliko raste da ga se ne uspijeva dovoljno vezati u OH te atomske linije ponovo jačaju. Da se zaista radi o trenucima najbržeg čišćenja potvrđuje slika 4.28 koja pokazuje transmitivnost sloja za nekoliko valnih duljina prilikom naparavanja metanom i čišćenja kisikom. Vidimo da u području od 100. do 300. sekunde transmitivnosti na svim valnim duljinama brzo rastu. Osim toga, trenutak kad transmisija dolazi do 100%, točno odgovara trenutku kad intenzitet od  $H_\gamma$ , slika 4.26, doživljava maksimum.



**Slika 4.26** Vremenska ovisnost intenziteta molekularnih i atomskih linija za vrijeme čišćenja kisikom na 50 Pa.

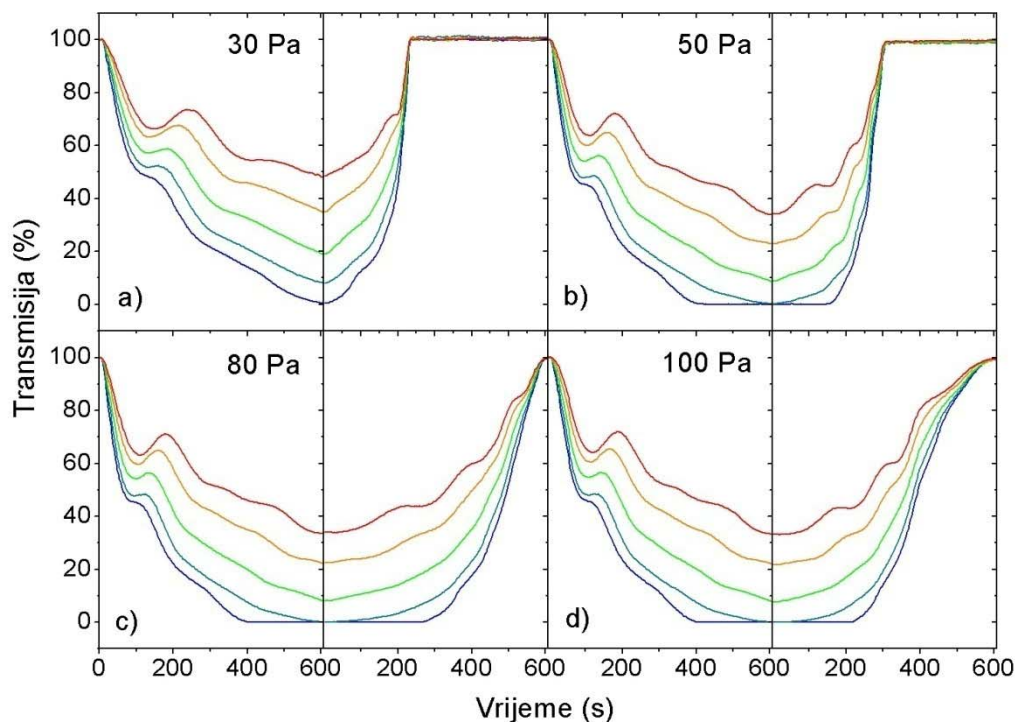


**Slika 4.27** Omjer intenziteta linije  $H_{\gamma}$  i OH (309 nm) o vremenu prilikom čišćenja kisikom na 50 Pa.

Vremensko ponašanje intenziteta molekule CO je očekivano i već objašnjeno; deponirani ugljik stvara CO te se ispumpava iz cijevi, a intenzitet linija mu stoga pada. Ponašanje intenziteta kisika je zanimljivije; u početku malo pada, vjerojatno zbog trošenja kisika na stvaranje OH i CO, nakon čega slijedi blagi rast uslijed čišćenja i ispumpavanja ugljika i vodika te nagli rast koji počinje u trenutku kad transmisija kroz naparene slojeve dosegne 100 %. Povećanje intenziteta kisikovih linija prije nego li se cijev očisti može imati dva uzroka. Prvi je; čišćenje smanjuje količinu dostupnog vodika i ugljika te se manje kisika troši na stvaranje OH i CO. Drugi je; tlak plazme, a time i kisika se s vremenom smanjuje što daje veći intenzitet. Ova dva uzroka su zapravo povezana jer smanjenje tlaka proizlazi iz smanjenja količine prisutnog ugljika i vodika. Brzo povećanje intenziteta nakon što je transmisija dosegla 100 % može se također pripisati istom uzroku, s tom razlikom da u tim trenucima više ne postoji izvor ugljika i vodika. Tlak tada ovisi isključivo o radu vakuumske pumpe.

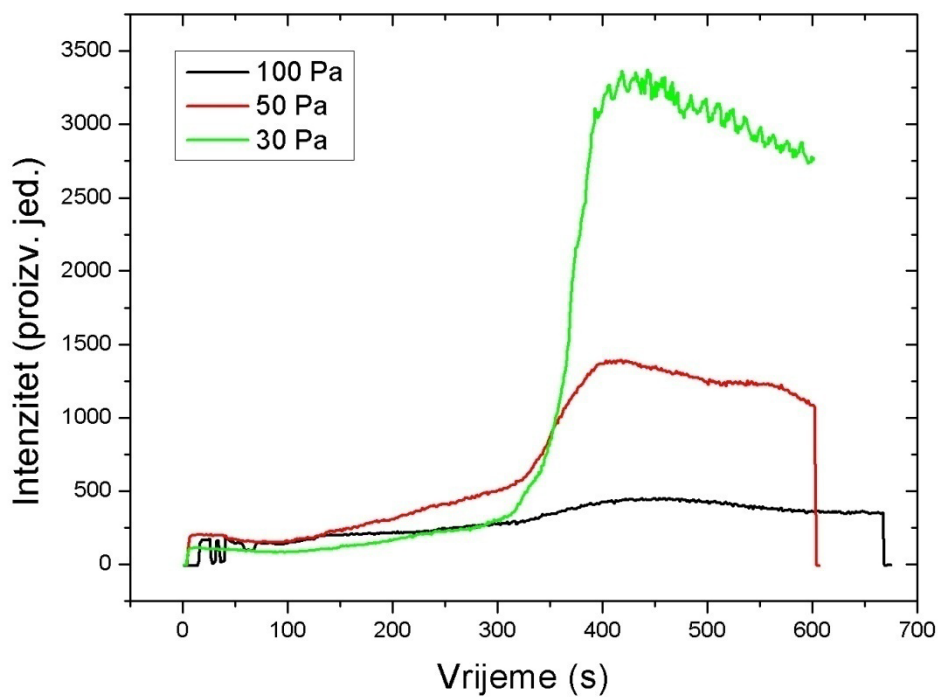
Ono što ostaje za raspraviti jest blagi pad intenziteta kisikovih linija nakon maksimuma u 400. sekundi, slika 4.26. Jedan mogući razlog je da su u čistoj kisikovoj plazmi procesi pobuđenja drugačiji nego u plazmi koja sadrži ugljik i vodik pa se kisik nešto manje pobuđuje onda nego kad su drugi elementi prisutni. Drugo objašnjenje je da kisik u ranijim stadijima čišćenja ulazi dublje u naparene slojeve, i to one koji se plazmom ne mogu očistiti, a

kasnije iz njih izlazi te tako njegovim linijama raste intenzitet. Koji od ovih procesa je dominantan, ako uopće postoji, nije poznato i zahtijeva daljnju analizu.

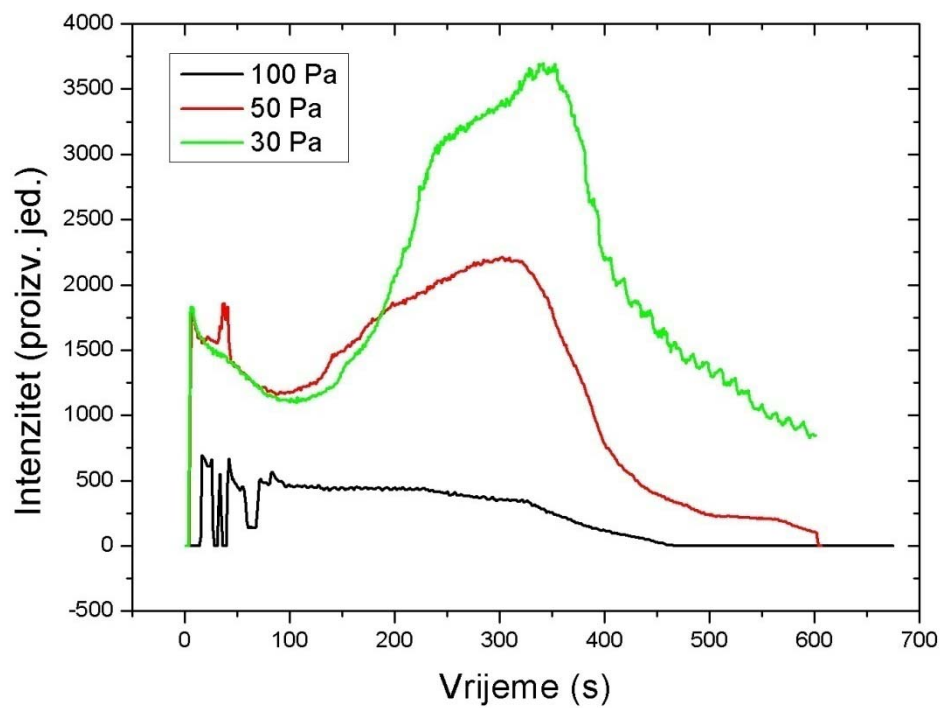


**Slika 4.28** Transmisitivnost u ovisnosti o vremenu za razne valne duljine pri naparavanju metanom (25 Pa) te čišćenju kisikom pri tlakovima 30, 50, 80 i 100 Pa.

Ako usporedimo vremensko ponašanje intenziteta kisikovih linija za različite tlakove, slika 4.29 (na idućoj stranici), vidimo da se maksimum uvijek pojavljuje između 400. i 450. sekunde čišćenja. Na slici 4.30 (na idućoj stranici) prikazane su vremenske ovisnosti krila linije  $H_{\beta}$  također pri različitim tlakovima čišćenja. Kao i kod kisika, vrijeme pojave maksimuma intenziteta linije donekle ovisi o tlaku; na većim tlakovima malo je manje. S obzirom na pretpostavku da vodik dolazi iz naparenih slojeva, neobično je da pri nižem tlaku tj. bržem čišćenju, maksimum intenziteta dolazi kasnije nego na višim tlakovima.



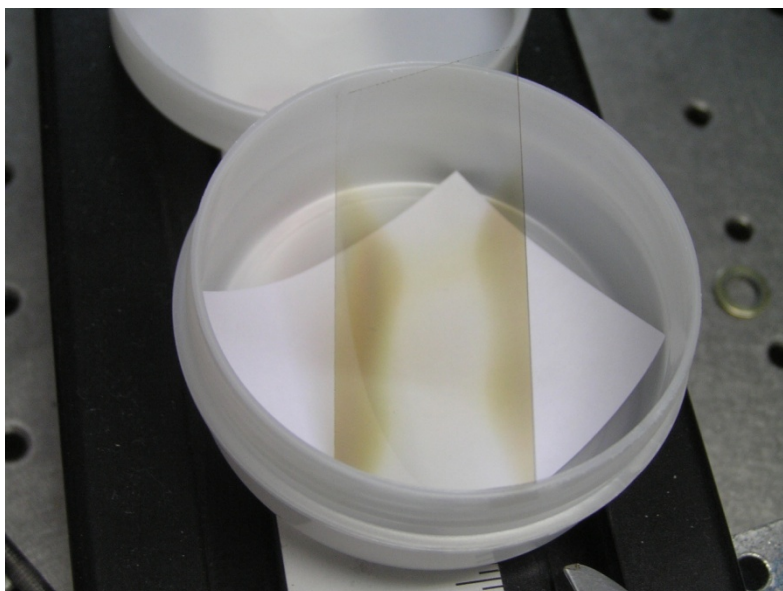
**Slika 4.29** Usporedba intenziteta krila kisikove linije na 927 nm u vremenu za različite tlakove čišćenja.



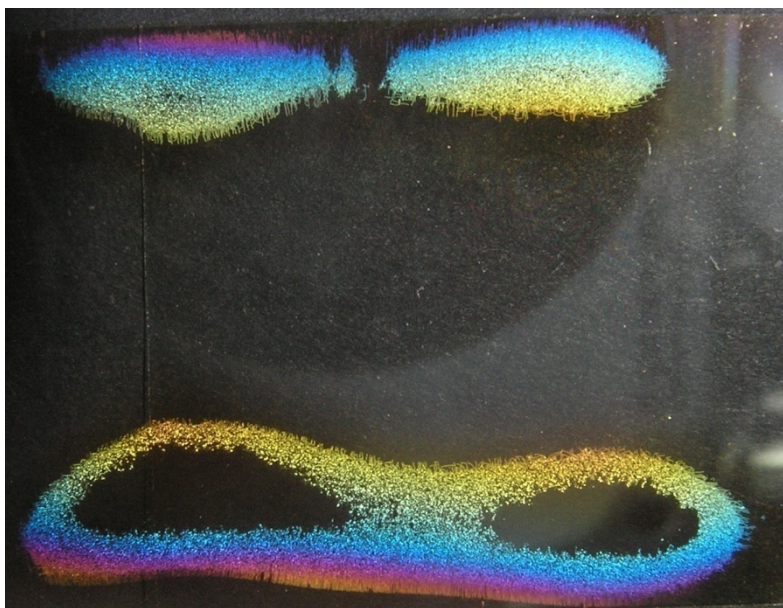
**Slika 4.30** Usporedba intenziteta krila vodikove linije na 486 nm u vremenu za različite tlakove čišćenja.

## 4.5 Refleksija s naparenih slojeva

Osim pomoću transmisijske i emisijske spektroskopije, napareni slojevi se mogu analizirati i refleksijskom spektroskopijom. U toj metodi gleda se refleksija svjetlosti s uzorka na čijoj je površini napareni sloj. Eksperimentalni postav prikazana je na slici 3.9. Ideja je iz oblika krivulje odrediti debljinu sloja. Pošto debljina deponiranog sloja ovisi o vremenu koje uzorak provede u plazmi, napravljena su tri uzorka s različitim vremenima naparavanja. Napravljena su tri probna uzorka, svaki sa svojim vremenom boravka u plazmi; 100, 180 i 290 sekundi te na tlaku od 25 Pa. Nakon gašenja plazme, uzorci su izvađeni iz cijevi i ostavljeni na zraku. Na slici 4.31 vidimo izgled uzorka od 290 s nakon vađenja iz plazme. Na slici 4.32 je taj isti uzorak nakon 30 minuta izloženosti zraku.



**Slika 4.31** Predmetno stakalce nakon 290 sekundi u plazmi metana na 25 Pa.

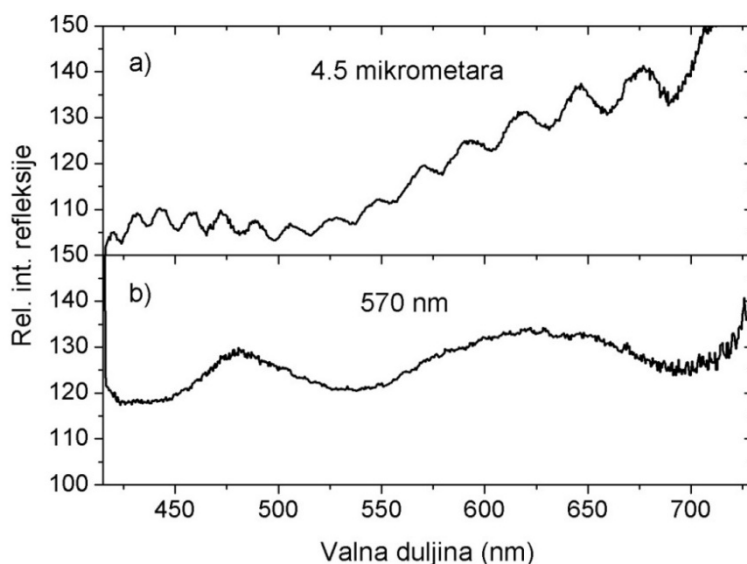


**Slika 4.32** Predmetno stakalce nakon 290 s plazme metana i 30 minuta zraka.

Zatamnjenja vidljiva na slici 4.31 odgovaraju tankom naparenom sloju. Što je jače zatamnjenje, to je sloj deblji. Nehomogena rasprostranjenost ima više uzroka, kao što su npr. nehomogena plazma, nehomogena elektromagnetska polja te gradijent temperature unutar uzorka uzrokovan blizinom zavojnice. Vidimo da je sloj najdeblji nekoliko milimetara od ruba stakalca, a prema rubu i unutrašnjosti se stanjuje. Ako tu činjenicu usporedimo s onim što vidimo na slici 4.32, zaključujemo da se strukture nastale uz prisustvo zraka javljaju na područjima srednje debelih slojeva tj. na područjima supstrata koja se više zagrijavaju.

Krivulje refleksije napravljene na gore spomenutom uzorku prikazane su na slici 4.33. Promatrajući prvih nekoliko ekstrema u krivulji refleksije, možemo procijeniti debljinu naparenog sloja. Za indeks loma naparenog sloja pretpostavljena je vrijednost od 1.8. Rezultati su sljedeći: izrasle strukture imaju debljinu reda veličine  $1\text{ }\mu\text{m}$ , a sami napareni slojevi reda veličine  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ . Na slici 4.33 a) također vidimo spektralni odziv sloja koji više ovisi o njegovim kemijskim svojstvima nego o debljini, a očituje se ponašanjem krivulje refleksije na većoj skali.

Preciznost mjerenja mogla bi se povećati malom nadogradnjom eksperimentalnog postava. S obzirom da je važna prostorna rezolucija, svjetlost se na uzorak može dovoditi i reflektirano svjetlo odvoditi pomoću para optičkih vlakana. Takva mjerenja su u planu.



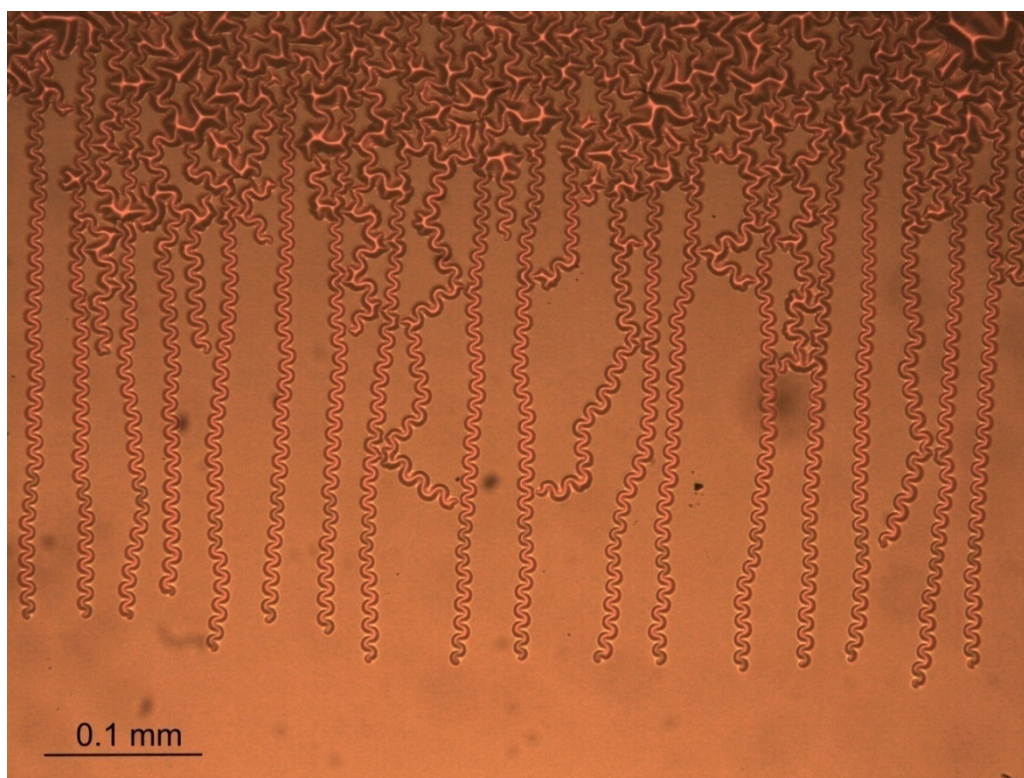
**Slika 4.33** Relativni intenzitet refleksije s površine uzorka (290 sek. plazme metana): a) refleksija sa izraslih struktura; b) refleksija s tankog sloja.

#### 4.6 Optička mikroskopija naparenih slojeva

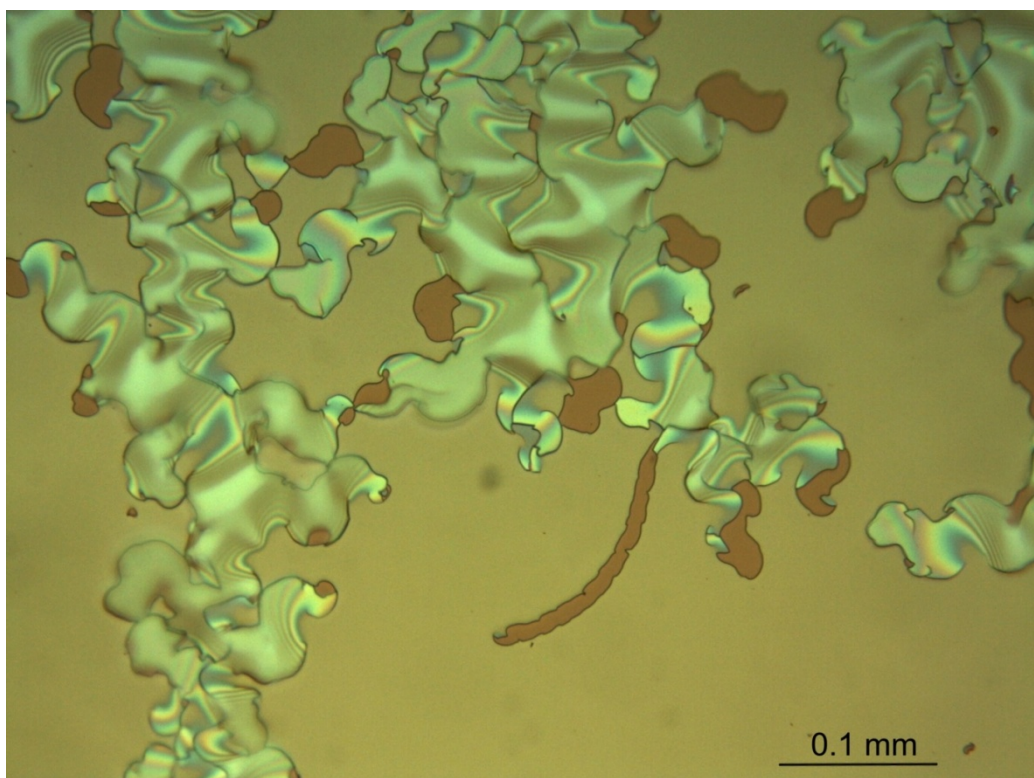
Napareni slojevi također su promatrani i pod optičkim mikroskopom, pri povećanju od 200 puta, slike 4.34-4.36. Vidimo da postoje dvije vrste struktura koje na naparenim slojevima nastaju. Prvu vrstu odlikuju tanke valovite niti amplitude  $5\text{ }\mu\text{m}$ , slika 4.34, a drugu nepravilne, naoko izlomljene površine slika 4.35-4.36. Stvaranje uređenih struktura na tankim filmovima već je duže vrijeme poznata eksperimentalna činjenica, ali zadovoljavajući teorijski opis, unatoč mnogim opisanim mehanizmima, još ne postoji. Općenito je prihvaćeno objašnjenje da prilikom rasta tankog filma na tvrdoj podlozi dolazi do povećanja unutarnjeg naprezanja sloja [49]. Višak energije oslobađa se stvaranjem morfoloških defekata. Početno neravnotežno stanje sloja posljedica je naparavanja u stanju izvan termodinamičke ravnoteže. Izbočenja tankih filmova zapravo predstavljaju smetnju u pokušajima da se napravi ravan film. U većini slučajeva kompresijsko naprezanje je toliko veliko da ga sile koje vežu sloj za supstrat ne mogu zauzdati te se film počinje izvijati i odvajati od podloge. Za dovoljno velika naprezanja, napareni sloj može puknuti, slika 4.36. U pravilu, izbočenja i kovrčanja nastaju nasumično, ali napravljena su uspješna istraživanja u smjeru kontroliranog rasta periodičkih struktura [50].

Kako je već spomenuto, deformacije slojeva ne javljaju se odmah nakon vađenja iz plazme nego tek nakon nekog vremena izloženosti zraku te više nastaju na području debljih slojeva. Smjer rasta je u smjeru gradijenta debljine sloja koji pak odgovara gradijentu temperature supstrata. Iz fotografija dobivenih optičkim mikroskopom zaključeno je da period sinusioda

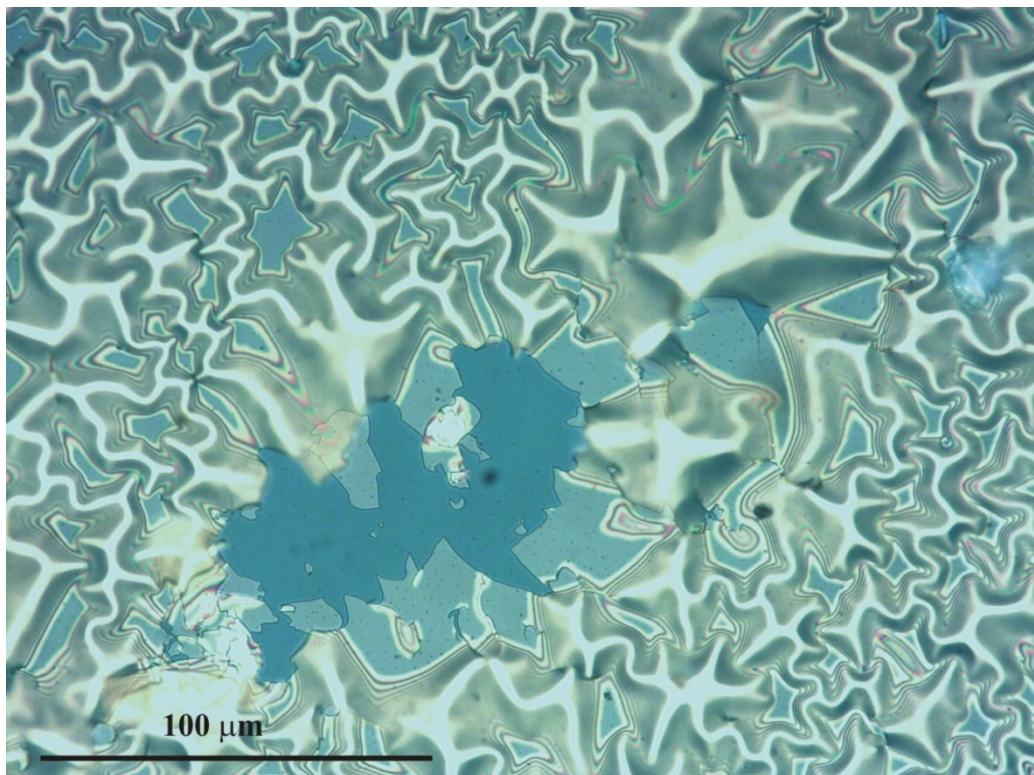
iznosi oko 10  $\mu\text{m}$ , a najdulji opaženi lanci su dugački oko 400  $\mu\text{m}$ , slika 4.34. Xhu *et al* su radili tanke filmove amorfnog ugljika na podlozi od ravnog (0001) safira na temperaturi supstrata do 700 °C te dobili sinusoidalne izbočine maksimalne duljine 400  $\mu\text{m}$ , perioda 8.6  $\mu\text{m}$  te visine oko 500 nm. Za mjerenje visine koristili su AFM. Kod njih su bili prisutni isti uvjeti nastanka deformacija (utjecaj atmosferskog zraka, gradijent temperature supstrata) [49] kao i u ovom radu. Također, povišenje temperature kod njih je dovelo do slabije izražene uređene strukture. Na temperaturi od 700 °C film se samo namreškao, kao na slikama 4.35-4.36. To odgovara objašnjenju da sinusoidalne izbočine nastaju na područjima niže temperature, kako je već spomenuto u poglavlju 4.5. Ako rezultate iz [49] usporedimo s našima, vidimo da su vrlo slični, osim što je kod nas nepoznata visina. Rezultate dobivene iz refleksijskog spektra teško je primijeniti na tako maloj prostornoj skali zbog lošeg prostornog razlučivanja same metode. S obzirom na vizualnu sličnost, možemo pretpostaviti i da su naše izbočine, barem one sinusoidalne, visine oko 500 nm što bi bilo u skladu s debljinom tankog sloja sa slike 4.33. U planu su mjerenja koja bi pod boljom kontrolom raznih parametara (temperatura, smjesa plinova, električni potencijal, vrijeme naparavanja, izloženost vlazi, itd.) ispitala uvjete nastanka deformacija tankih slojeva te ustanovila njihov kemijski sastav.



**Slika 4.34** Granica između tankog sloja i mikrometarskih struktura nastalih na naparenom sloju. Naparavanje pri tlaku metana od 25 Pa te u trajanju od 300 s.



**Slika 4.35** Granica između tankog sloja i mikrometarskih struktura nastalih na naparenom sloju. Naparavanje pri tlaku metana od 25 Pa te u trajanju od 290 s.



**Slika 4.36** Uzorak naparen u 25 Pa metana u trajanju od 180 sekundi. Slika prikazuje napuklinu u tankom naparenom sloju uslijed unutrašnjeg naprezanja.

## 5 Zaključak

Mjerenja i analize napravljene u ovom radu pridonijela su razumijevanju metanske induktivno vezane plazme te naparenih slojeva koji pomoću nje nastaju. Emisijska spektroskopija u realnom vremenu pokazala se kao učinkovita metoda za karakterizaciju parametra plazme te za praćenje procesa koji se u plazmi odvijaju. To je važno da bi se mogao kontrolirati utjecaj plazme na uzorke koji su u nju stavljeni.

U metanskoj plazmi identificirane su brojne atomske i molekularne linije kao što su: Fulcher-ov pojas, Balmer-ova serija, vrpca  $\text{CH}(A^2\Delta - X^2\Pi)$ , vrpca  $\text{CN}(B-X)$ , 2. pozitivna vrpca od  $\text{N}_2$  (C-B). Prilikom čišćenja kisikovom plazmom uočene su vrpce od  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ , OH i CO te atomske linije vodika i kisika. Naparavanja provedena na različitim tlakovima pokazala su da veći tlak metana usporava naparavanje te daje manje intenzivni spektar; oboje je posljedica manje reaktivnosti plazme na većim tlakovima. Također, prisustvo dušika u plazmi kao nečistoće daje sporije naparavanje uslijed trošenja ugljika na stvaranje molekula CN.

Čišćenje naparenih slojeva sa stijenke cijevi pokazalo se najuspješnije na najnižem korištenom tlaku (30 Pa). U spektru se također vide vrpce molekula OH i CO što znači da do čišćenja dolazi uslijed kemijskih reakcija kisika s naparenim slojevima, a ne uslijed mehaničkog, abrazivnog, djelovanja.

Simulacije molekularne vrpce  $\text{CH}(A^2\Delta - X^2\Pi)$  pokazale su da plazma metana nije termalizirani sustav; najbolje slaganje simuliranog i mjerenjog spektra dobiveno je u slučaju kad je rotacijska temperatura (1500 K) manja od vibracijske za oko faktor 2. Obje ove temperature daleko su veće od temperature plina koja je oko 300 K.

Analiza naparenih slojeva pomoću transmisijske i refleksijske spektroskopije dala je debljinu slojeva od nekoliko desetinki do nekoliko mikrometara, ovisno o položaju na uzorku. Za vjerovati je da ta razlika dolazi od neujednačene temperature preko površine uzorka. Spektroskopska mjerenja pokazala su da slojevi djeluju kao filter s manjim propusnošću u plavom i ljubičastom dijelu spektra, ali ne na posve linearan način.

Uočena su izvijanja tankih slojeva (engl. *buckling instability*) kao posljedica nepostojanja termodinamičke ravnoteže pri naparavanju. U planu su mjerenja koja bi proučila utjecaj temperature supstrata, dodatnih plinova i ostalih parametara na stvaranje naparenih slojeva te ustanovila kemijski sastav i mehanizam nastanka struktura koje se na njima stvaraju.

## Literatura

- [1] D. C. Schram, *Is plasma unique? The presence of electrons and the importance of charge*, Plasma Sources Sci. Technol. **18** (2009) 014003 (13pp)
- [2] J. Hopwood, *Review of inductively coupled plasmas for plasma processing*, Plasma Sources Sci. Technol. **1** (1992) 109-116
- [3] M. Hori and T. Goto, *Progress of radical measurements in plasmas for semiconductor processing*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) S74–S83
- [4] Plasma 2010 Committee, Plasma Science Committee, National Research Council, *Plasma Science: Advancing Knowledge in the National Interest*, The National Academic Press, Washington, D.C.
- [5] 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) 103305
- [6] J-M. Koo, J-B. Lee, Y.J. Moon, W-C. Moon, S-B. Jung, *Atmospheric Pressure Plasma Cleaning of Gold Flip Chip Bump for Ultrasonic Flip Chip Bonding*, Journal of Physics: Conference Series **100** (2008) 012034
- [7] E. A. O. Saettone, J. A. S. da Matta, W. Alva, J. F. O. Chubaci, M. C. A. Fantini, R. M. O. Galvao, P. Kiyohara, M. H. Tabacniks, *Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sipan*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) 842–848
- [8] K. Ostrikov, S. X., *Plasma-Aided Nanofabrication*, 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim
- [9] A. Pastol, Y. Catherine, *Optical emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH<sub>4</sub> plasmas used for a-C:H deposition*, J. Phys. D: Appl. Phys. **23** (1990) 799-805
- [10] Y. Yin, J. Messier, and J. Hopwood, *Miniaturization of Inductively Coupled Plasma Sources*, Plasma Science, IEEE Transactions on Volume **27**, (1999) 1516 – 1524
- [11] K. H. Becker, K. H. Schoenbach, J. G. Eden, *Microplasma and applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) R55-R70
- [12] K. Okada, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline diamond*, Science and Technology of Advanced Materials **8** (2007) 624–634
- [13] G. Lombardi, K. Hassouni, G. D. Stancu, L. Mechold, J. Röpcke, A. Gicquel, *Study of an H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IR tuneable diode laser diagnostic*, Plasma Sources Sci. Technol. **14** (2005) 440–450
- [14] V. Schulz-von der Gathen, J. Röpcke, T. Gans, M. Käning, C. Lukas, H. F. Döbele, *Diagnostic studies of species concentrations in a capacitively coupled RF plasma containing CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar*, Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 530–539
- [15] F. Hempel, P. B. Davies, D. Loffhagen, L. Mechold, J. Röpcke, *Diagnostic studies of H<sub>2</sub>-Ar-N<sub>2</sub> microwave plasmas containing methane or methanol using tuneable infrared diode laser absorption spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) S98–S110
- [16] M. Ikeda, H. Ito, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto, *Effects of H, OH, and CH<sub>3</sub> radicals on diamond film formation in parallel-plate radio frequency plasma reactor*, J. Appl. Phys. **82** (8), (1997) 15
- [17] J. G. Han, *Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 043001 (16pp)
- [18] A. Malesevic, R. Vitchev, K. Schouteden, A. Volodin, L. Zhang, G. Van Tendeloo, A. Vanhulsel, C. Van Haesendonck, *Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition*, Nanotechnology **19** (2008) 305604 (6pp)

- [19] A. Fridman, L. A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, New York, 2004.
- [20] Božidar S. Milić: *Osnove fizike gasne plazme*, Naučna knjiga, Beograd, 1977.
- [21] X. Zhonghua, Z. Xiaoyun, W. Feng, L. Jinyuan, L. Yue, G. Ye, *Effect of Secondary Electron Emission on the Sheath in SPT Chamber*, Plasma Science and Tech., Vol.11, (2009) 57-61
- [22] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:ImpactIonization.PNG#file>
- [23] S. Iordanova, *Spectroscopic temperature measurements in hydrogen inductively-driven plasmas at low pressures*, Journal of Physics: Conference Series **113** (2008) 012005
- [24] A. Chingsungnoen, J. I. B. Wilson, V. Amornkitbamrung, C. Thomas, T. Burinprakhon, *Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub> RF discharges by optical emission spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. **16** (2007) 434–440
- [25] <http://www.phy.ntnu.edu.tw/ntnujava/index.php?topic=181.0>
- [26] <http://www.rura.gov.rw/publication/ISMbandguidelines.pdf>
- [27] S. Kadoa, Y. Sekine, T. Nozaki, K. Okazaki, *Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion*, Catalysis Today **89** (2004) 47–55
- [28] M. Kitajima, R. Suzuki, K. Otaguro, T. Ishihara, H. Tanaka, *Detection of Non-Emissive CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> radicals via Low-Lying Electronic States of CH<sub>4</sub> by Electron Impact*, Physica Scripta Vol. **T110**, (2004) 420-423
- [29] U. Fantz, *Emission Spectroscopy of Molecular Low Pressure Plasmas*, Contrib. Plasma Phys. **44**, No. 5-6, (2004) 508 – 515
- [30] H. Petek, D.J. Nesbit, D.C. Darwin, C. Bradley Moore, *Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of CH<sub>2</sub>: The analysis of the b(tilda) <sup>1</sup>B<sub>1</sub> state*, J. Chem. Phys. **86** (1987) 1172-88
- [31] Y. Kim, A. V. Komissarov, G. E. Hall, T. J. Sears, *Observation of the  $\tilde{c} \ ^1A_1$  state of methylene by optical-optical double resonance*, J. Chem. Phys. **123**, (2005) 024306
- [32] U. Fantz, *Basics of Plasma Spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) S137–S147
- [33] S. Wilson, P. F. Bernath, R. McWeeny, *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Volume 3: Molecules in the Physicochemical Environment: Spectroscopy, Dynamics and Bulk Properties, 2002 John Wiley & Sons, Ltd.
- [34] G. W. F. Drake, Ed., *Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook*, (Chapter 10), AIP Press, Woodbury, NY, 1996.
- [35] Model MTK-600 RF manual impedance matching system, owners manual
- [36] Z. Kregar, *Spektroskopska karakterizacija hladne plazme*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2008.
- [37] *Installation and Operation Manual: HR2000+ High-speed Fiber Optic Spectrometer*, Ocean Optics, Inc. World Headquarters
- [38] *HR2000 Data Sheet*, Ocean Optics, Inc. World Headquarters
- [39] N. Čutić, N. Krstulović, S. Milošević, *Spektroskopija u školi*, CARNet-Institut za fiziku, 2005. <http://susbaza.ifs.hr/onlineverzija/>
- [40] <http://www.oceanoptics.com/technical/detectorsonyILX511.pdf>
- [41] *NIST Atomic spectra database*: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [42] N. Čutić, *Automatizacija spektroskopske analize laserski inducirane plazme s dva laserska pulsa*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2006.
- [43] J. Luque, D. R. Crosley, *LIFBASE (version 1.9)*, SRI International
- [44] G. Dilecce, P. F. Ambrico, G. Scarduelli, P. Tosi, S. De Benedictis, *CN(B <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) formation and emission in a N<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. **18** (2009) 015010 (16pp)

- [45] D. Vacher, M. Lino da Silva, P. Andre, G. Faure, M. Dudeck, *Radiation from an equilibrium CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasma in the [250–850 nm] spectral region: I. Experiment*, Plasma Sources Sci. Technol. **17** (2008) 035012 (8pp)
- [46] U. Cvelbar, N. Krstulović, S. Milošević, M. Mozetič, *Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy*, Vacuum **82** (2008) 224–227
- [47] R. E. Walkup, K. L. Saenger, G. S. Selwyn, *Studies of atomic oxygen in O<sub>2</sub> + CF<sub>4</sub> RF-discharges by two-photon laser-induced fluorescence and optical emission spectroscopy*, Journal of Chemical Physics, Vol. **84**, (1986) 2668-2674
- [48] O. Kylian, A. Kanka, V. Hrachova, *Spectroscopic determination of oxygen DC glow-discharge temperature: Radial profile of gas temperature*, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. **53** (2003) 219-227
- [49] X. D.Zhu, K. Narumi, H. Naramoto, *Buckling instability in amorphous carbon films*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 236227 (6pp)
- [50] N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *The controlled formation of ordered, sinusoidal structures by plasma oxidation of an elastomeric polymer*, Applied Physics Letters **75**, (1999) 2557-2559

## **Zahvale**

Zahvaljujem dr. Slobodanu Miloševiću na mentorstvu, korisnim savjetima i obilnoj potpori tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem prof. dr. Damiru Vežu na svim dobrodošlim savjetima i pomoći kako tijekom pisanja diplomskog rada tako i tijekom studija.

Također, zahvaljujem kolegama dipl. ing. Zlatku Kergaru i dipl. ing. Nikši Krstuloviću na pomoći oko mjerenja te savjetima pri pisanju i uređivanju diplomskog rada.

Svojoj dragoj Jeleni zahvaljujem na strpljenju i utjehi, a također i na nesebično ustupljenom računalu na kojem je rad napisan.

Veliko hvala mojoj obitelji na podršci, strpljivosti i ljubavi tijekom cijelog studija, te svim prijateljima.

Na kraju, najveću zahvalu dugujem Gospodinu na svim milostima i prilikama koje mi je ponudio.