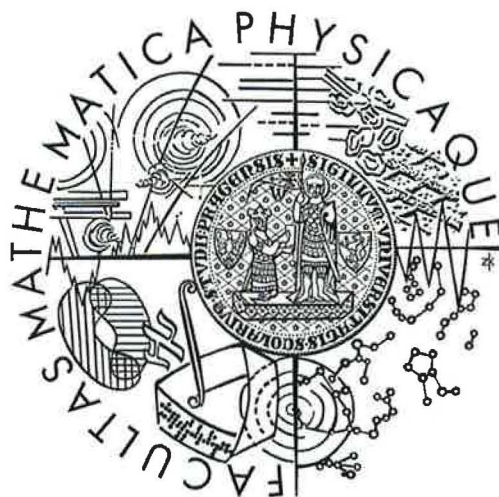


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Lukáš Schmiedt

Studium doutnavého výboje v kyslíku za středních tlaků

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.

Studijní program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí

Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Věře Hrachové, CSc. za trpělivé vedení, odborné rady a značnou míru shovívavosti k mým proměnlivým časovým dispozicím. Velký dík patří také mému konzultantovi RNDr. Adolfu Kaňkovi, Dr. za pomoc při řešení technických otázek v laboratoři. Jím oběma bych pak chtěl poděkovat za vytvoření povzbudivé a pohodové atmosféry v laboratoři, která nemalou měrou přispěla ke zdárnému dokončení této práce.

Dále bych rád poděkoval svým rodičům za všestrannou podporu, kterou jsem u nich vždy našel, své přítelkyni Martině, která mě ve dne v noci vytrvale a obětavě povzbuzovala do psaní této práce, a v neposlední řadě také všem ostatním pro mě důležitým lidem, kteří s velkým pochopením přešli skutečnost, že v průběhu sepsání této práce jsem jim nemohl věnovat tolik času, kolik by si bývali zasloužili.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze 25. 8. 2007

Lukáš Schmiedt

Obsah

Abstrakt.....	4
Použitá symbolika.....	5
1. Úvod.....	6
2. Doutnavý výboj v kyslíku a jeho směsích.....	8
2.1 <i>Výboj v čistém kyslíku.....</i>	<i>8</i>
2.2 <i>Výboj ve směsích kyslíku s inertními plyny.....</i>	<i>12</i>
2.3 <i>Sťenové interakce a jejich vliv na vlastnosti kyslíkového výboje.....</i>	<i>14</i>
2.3.1 <i>Popis mechanismu sťenových interakcí.....</i>	<i>14</i>
3. Experimentální metody.....	16
3.1 <i>Optické metody.....</i>	<i>16</i>
3.1.1 <i>OES – základy kvantitativní analýzy.....</i>	<i>16</i>
3.1.2 <i>Určování rotačních teplot</i>	<i>17</i>
3.2 <i>Sondové metody.....</i>	<i>18</i>
3.2.1 <i>Určování elektrického pole.....</i>	<i>19</i>
3.2.2 <i>Určování elektronové teploty a koncentrace nabitých částic.....</i>	<i>19</i>
4. Experimentální uspořádání.....	21
4.1 <i>Výbojové trubice.....</i>	<i>21</i>
4.2 <i>Vakuový systém.....</i>	<i>22</i>
4.3 <i>Elektrické zapojení.....</i>	<i>23</i>
4.4 <i>Zapojení pro optickou diagnostiku.....</i>	<i>24</i>
5. Výsledky měření a jejich diskuse.....	27
5.1 <i>Výboj v čistém kyslíku.....</i>	<i>27</i>
5.1.1 <i>Měření za nižších tlaků.....</i>	<i>27</i>
5.1.1.1 <i>Studium vlivu přípravy výbojové trubice na vlastnosti výboje.....</i>	<i>29</i>
5.1.1.2 <i>Výboj v křemenné trubici.....</i>	<i>32</i>
5.1.1.3 <i>Vliv materiálu stěn výbojové trubice na vlastnosti výboje.....</i>	<i>34</i>
5.1.2 <i>Měření za vyšších tlaků.....</i>	<i>38</i>
5.1.2.1 <i>Výboj v křemenné trubici.....</i>	<i>38</i>
5.1.2.2 <i>Výboj v Pyrexové výbojové trubici. Srovnání obou materiálů.....</i>	<i>43</i>

5.2 Výboj ve směsích kyslíku s argonem.....	48
5.2.1 Charakteristika spektra.....	48
5.2.2 Měření při celkovém tlaku plynné směsi 400 Pa.....	50
5.2.3 Měření při celkovém tlaku plynné směsi 950 Pa.....	52
Závěr.....	54
Publikace autora ve vědeckých časopisech.....	56
Seznam použité literatury.....	57

Název práce: **Studium doutnavého výboje v kyslíku za středních tlaků**

Autor: **Lukáš Schmiedt**
Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí diplomové práce: **Doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.**
e-mail vedoucího: vera.hrachova@mff.cuni.cz

Abstrakt:

Stejnoseměrný doutnavý výboj v kyslíku a jeho směsích s argonem byl pro tlaky v rozmezí 150 - 950 Pa a pro výbojové proudy do 40 mA zkoumán ve dvou výbojových trubicích stejného tvaru avšak z různého materiálu (křemen a Pyrex). Šlo především o studium emisních spekter a studium podélného elektrického pole, a to v závislosti na vakuové čistotě systému a na materiálu výbojové trubice. Při měřeních bylo rovněž přihlídnuto k možné existenci vysokogradientní a nízkogradientní formy kyslíkového výboje.

Náš výzkum jsme zaměřili na studium intenzit atmosférického pásu molekulárního kyslíku a dvou atomárních kyslíkových spektrálních čar, s ohledem na jejich vzájemný poměr.

Bylo prokázáno, že s rostoucím množstvím příměsí (nečistot) intenzita pásu klesá na úkor atomárních čar. Jak bylo dále zjištěno, relativní zastoupení pásu v emisním spektru je ovlivněno materiálem výbojové trubice tak, že v křemenné výbojové trubici je více zastoupen atomární kyslík. Oba uvedené jevy byly zjištěny pro celé tlakové pásmo, včetně obou forem výboje, které jsme našli jak v čistém kyslíku, tak ve směsi s malým množstvím argonu pro nejvyšší měřené tlaky.

Klíčová slova: doutnavý výboj, kyslík, emisní spektroskopie

Title: **Study of oxygen glow discharge at middle pressures**

Author: **Lukáš Schmiedt**
Department: Department of Surface and Plasma Science
Supervisor: **Doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.**
Supervisor's e-mail address: vera.hrachova@mff.cuni.cz

Abstract:

The positive column of DC glow discharge sustained in pure O₂ and O₂-Ar mixtures has been studied in two discharge tubes of the same shape made from different materials (Silica and Pyrex glass) for discharge currents up to 40 mA. Total pressures were in the range 150 - 950 Pa. Parameters of discharge – electrical field strength and emission spectra – were studied with respect to existence of the low- and high-gradient forms of the positive column of discharge.

We have focused on the investigation of the intensities of the oxygen spectral lines and bands with respect to their relative ratio.

It has been found that intensity of spectral band corresponding to molecular oxygen decreases with increasing presence of impurity (or argon) in the mixture. Moreover, it has been found that atomic spectral lines were more significant in Silica glass. The both described facts were found for all pressure range including both forms of oxygen discharge. These forms we found in the pure oxygen and in the mixture with 5 % of argon for the highest measured pressures.

Keywords: DC glow discharge, oxygen, emission spectroscopy

Použitá symbolika

n_e	hustota elektronů
n_-	hustota negativních iontů O^-
n_+	hustota kladných molekulárních iontů O_2^+
n_g	hustota neutrálních molekul O_2
J_0	Besselova funkce prvního druhu nultého řádu
n_{e0}	hustota elektronů v ose výbojové trubice
r	kolmá vzdálenost od osy výbojové trubice
R	poloměr výbojové trubice
I	výbojový proud
ρ	relativní vzdálenost od osy výbojové trubice
η	relativní hustota negativních iontů
Φ_+	tok částic dopadajících na povrch
Φ_-	tok částic od povrchu odražených
γ	pravděpodobnost stěnové interakce
γ_0	pravděpodobnost reasociace kyslíkových atomů na stěně
I_{mn}	intenzita záření odpovídající přechodu mezi dvěma kvantovými stavy částice
A_{mn}	Einsteinova přechodová pravděpodobnost
ν_{mn}	frekvence záření odpovídajícího přechodu mezi hladinami n a m
E_J	energie odpovídající kvantovému stavu J
T_{rot}	rotační teplota
T_e	elektronová teplota
m_X	hmotnost částice X
p	tlak plynu
E	elektrické pole
E/p	redukované elektrické pole

Číselné hodnoty použitých konstant:

elementární náboj $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Boltzmannova konstanta $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

1. Úvod

Výboje v molekulárních plynech a jejich směsích nacházejí své uplatnění ve stále větším počtu technologických aplikací (např. plazmochemické reaktory, výkonové lasery, ...). Studium procesů v těchto výbojích je proto jednou z velmi dynamicky se rozvíjejících oblastí fyziky plazmatu. Pro pochopení procesů, které ve výboji ve směsi s molekulárním plynem probíhají, je nezbytná znalost jak základních parametrů plazmatu, jako je např. koncentrace aktivních částic, koncentrace elektronů, teplota, elektrické pole, tak i transportních jevů (např. difúze).

Uváděné aplikace obvykle vyžadují snížený tlak, což s sebou krom finančních nároků přináší také zvýšení složitosti aparatury a prodloužení doby přípravy. Z tohoto důvodu existují v poslední době snahy převádět různé technologie do vyšších, zejména atmosférických tlaků. Při těchto tlacích se však některé jevy nedají ztotožnit se svými protějšky při tlacích nízkých (např. výskyt metastabilních částic). Tyto komplikace dávají prostor snahám o posun mezi použitelností zmiňovaných technologií do oblasti středních tlaků, kterými ve fyzice plazmatu rozumíme oblast řádově stovek Pa.

Jedním z často užívaných pracovních plynů je i kyslík a jeho směsi. Zvláštností kyslíkového výboje v oblasti středních tlaků je možnost výskytu dvou forem pozitivního sloupce, které se vzájemně liší velikostí podélného elektrického pole. Rozlišujeme vysokogradientní H formu a nízkogradientní T formu. S ohledem na široké možnosti použití kyslíkového plazmatu (plazmové leptání, depozice tenkých vrstev, sterilizace, ...) a současně neúplnou objasněnost fenoménu dvou forem kyslíkového výboje má výzkum procesů v kyslíkovém plazmatu aktuální rozměr.

Cílem této práce je experimentální studium plazmatu kladného sloupce stejnosměrného doutnavého výboje v čistém kyslíku včetně studia možného ovlivnění (jiným plynem, materiálem výbojové trubice ...), a to prostřednictvím metody optické emisní spektroskopie a v omezené míře i sondové diagnostiky.

Úvod

V rámci měření bude věnována pozornost zejména:

- rozsahu existence T a H formy pozitivního sloupce doutnavého výboje
- studiu vlastností obou forem
- studiu vlivu vakuových podmínek na vlastnosti výboje
- studiu vzájemného ovlivňování obou složek výboje ve směsích kyslíku s argonem
- studiu vlivu materiálu stěny výbojové trubice na vlastnosti výboje

Předložená práce je rozdělena do šesti kapitol. Druhá kapitola následující po úvodu obsahuje rešerši literatury zabývající se problematikou stejnosměrného doutnavého výboje generovaného v kyslíku a jeho binárních směsích s inertními plyny se zaměřením na argon a s ohledem na výskyt dvou forem výboje. Třetí kapitola se věnuje stručnému popisu použitých experimentálních metod. Čtvrtá kapitola popisuje experimentální zařízení používané při měření. V páté kapitole jsou shrnuty dosažené výsledky, poslední kapitola je pak závěrečným shrnutím celé diplomové práce.

2. Doutnavý výboj v kyslíku a jeho směsích

Úvodní kapitola této diplomové práce se snažila poukázat na pestrou aplikovatelnost doutnavých výbojů a procesů v nich probíhajících. Čistý kyslík a jeho směsi s inertním plynem a s jedním nebo více molekulárními plyny (N_2 , Cl_2 , CF_4 , SF_6 ...) patří k často využívaným pracovním plynům. Nízkoteplotní plazma v čistém kyslíku nebo ve směsích kyslíku s dalšími pracovními plyny se využívá například k plazmovému leptání [1, 2, 3, 4], k plazmové oxidaci [5], při depozici tenkých vrstev [6] nebo vytváření supravodivých vrstev [7]. Výboj ve směsích inertních a molekulárních plynů (např. směs O_2 a Ne, O_2 a Ar) může rovněž sloužit jako aktivní prostředí v plynových laserech.

Široké použití doutnavých výbojů v kyslíkových směsích reflektuje základní i aplikovaný výzkum, proto množství publikací týkajících se uvedené problematiky neustále roste. V následujících podkapitolách se pokusíme, s ohledem na téma této diplomové práce, shrnout přehled nejvýznamnějších poznatků o doutnavém výboji v čistém kyslíku a jeho směsích s inertními plyny. Samostatná pasáž bude věnována povrchovým interakcím, neboť jak ukážeme, v kyslíkových výbojích hrají povrchové procesy často nezanedbatelnou úlohu.

2.1 Výboj v čistém kyslíku

Kyslíkový výboj je komplexní médium složené z neutrálních i nabitých částic. Jedná se o neutrální atomy a molekuly v základním i excitovaném stavu, dále pak o elektrony a kladné a záporné ionty. Hlavním cílem této diplomové práce je studium kyslíkového výboje za středních tlaků, kde středními tlaky rozumíme řádově stovky Pa. V této tlakové oblasti se stejnosměrný doutnavý výboj v kyslíku může vyskytovat ve dvou formách, které se vzájemně odlišují velikostí podélného elektrického pole v kladném sloupci doutnavého výboje. Rozlišujeme vysokogradientní H formu s podélným polem řádově jednotky $kV\text{m}^{-1}$ a nízkogradientní T formu, která se vyznačuje hodnotami podélného elektrického pole řádově stovky $V\text{m}^{-1}$ [8]. Podle práce [9] se nízkogradientní T forma vyskytuje při vyšších tlacích a nižších výbojových proudech ve srovnání s vysokogradientní H formou. Jak dále plyne

z dosud uvedených publikací, které se problematikou T a H formy kyslíku zabývaly, obě formy se rovněž mohou lišit spektrem emitovaného záření, stupněm disociace molekulárního kyslíku a hustotou negativních iontů.

Ve směsích s jedním nebo více pracovními plyny je existence T a H formy ovlivněna přítomností dalších složek ve směsi [10]. Na výskyt obou forem mohou mít rovněž vliv nežádoucí příměsi obsažené v pracovních plynech.

Vůbec první práci poukazující na existenci dvou forem kladného sloupce kyslíkového výboje je práce [11] z roku 1927, ve které Güntherschulze zaznamenává řádově rozdílné hodnoty podélného elektrického pole v pozitivním sloupci výboje a definuje tak jednotlivé formy.

Další práce se pak objevily v 50. letech minulého století. Seeliger [12] zkoumá závislost výskytu těchto forem na tlaku a výbojovém proudu v trubici o vnitřním průměru 30 mm. I podle této práce se T forma vyskytuje při vyšších tlacích a nižších výbojových proudech ve srovnání s H formou. Autor dále analyzuje emisní spektra záření ve viditelné oblasti. V H formě nalézá spektrální čáry určené přechody mezi různými kvantovými stavy neutrálního atomu kyslíku, zatímco T formu charakterizuje pásovým spektrem tzv. prvního negativního systému (viz např. [13]), které odpovídá deexcitaci vybuzených stavů molekuly O_2^+ .

Výskytem běžících ionizačních vln v pozitivním sloupci v obou formách se zabývají Šícha a Pekárek ve své práci [14]. Autoři zjišťují, že kladný sloupec H formy výboje je homogenní, zatímco v T formě se do určité vzdálenosti od katody vyskytují běžící ionizační vlny.

Významnou studií je práce Vichareva a kol. [15], která se snaží vysvětlit existenci T a H formy pomocí kinetického modelu plazmatu. Za předpokladu, že v plazmatu máme pouze neutrální molekuly O_2 , pozitivní molekulární ionty O_2^+ , negativní ionty O^- a elektrony, získáme řešením bilančních rovnic pro hustotu elektronů n_e , negativních iontů n_g^- , pozitivních molekulárních iontů n_g^+ a hustotu neutrálních částic n_g závislost velikosti podélného elektrického pole v pozitivním sloupci doutnavého výboje na hustotě elektronů. Autoři přitom uvažují válcově symetrický pozitivní sloupec v difúzním režimu výboje, zanedbávají ohřev plazmatu a proces rekombinace elektronů s kladnými ionty. Z výše zmíněné soustavy bilančních rovnic získáváme dále i radiální profil hustoty elektronů $n_e(r)$, který je popsán Besselovou funkcí J_0 prvního druhu nultého řádu:

$$n_e(r) = n_{e0} J_0\left(2,405 \frac{r}{R}\right), \quad (\text{R 2.1})$$

kde n_{e0} je hustota elektronů v ose výbojové trubice a R je poloměr trubice.

Na základě analýzy voltampérové charakteristiky stejnosměrného doutnavého výboje a zatěžovací přímky elektrického obvodu je podle [15] možno stanovit mezní hodnoty výbojového proudu I_1 a I_2 , mezi kterými se může T forma vyskytovat. Tato oblast se zužuje s poklesem tlaku plynu.

Radiálními profily rozdělení pozitivních iontů, elektronů a negativních iontů se zabýval Sabadil [16]. Vychází z rovnic pro toky nabitých částic v radiálním směru a z podmínky kvazineutrálnosti pro plazma obsahující negativní ionty ve tvaru:

$$n_+ = n_e + n_-, \quad (\text{R 2.2})$$

kde v souladu s výše zavedeným značením je n_+ hustota kladných iontů, n_e hustota záporných iontů a n_- hustota elektronů. Sabadil předpokládá konstantní hodnotu hustoty neutrálních atomů O v celém průřezu výbojové trubice. Získaná numerická řešení diferenciálních rovnic pak srovnává s Besselovou funkcí prvního druhu nultého řádu J_0 . Podle autora klesá hustota elektronů v závislosti na relativní vzdálenosti ρ od osy výbojové trubice ($\rho = r/R$) velmi pomalu až téměř ke stěně výbojové trubice, teprve pro hodnoty $\rho \approx 0,95$ stává se tento pokles velmi prudkým.

Autoři práce [17], Arutunyan et al., zjišťují, že radiální profily koncentrací nabitých částic závisí na poměru η koncentrací záporných iontů a elektronů:

$$\eta = \frac{n_-}{n_e}. \quad (\text{R 2.3})$$

Pro vysoké hodnoty η ($\eta \geq 10$) je radiální rozdělení elektronové koncentrace ploché (tj. koncentrace elektronů v celém průřezu výbojové trubice je rovna elektronové hustotě v ose výbojové trubice). S poklesem koeficientu η se pak tvar radiálního rozdělení elektronové hustoty postupně blíží k besselovskému tvaru (R 2.1), který je obvyklý ve výbojích bez přítomnosti negativních iontů.

Hmotnostní analýzu kladných iontů v T i H formě doutnavého výboje v čistém kyslíku provádí Keren et al. [18] pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru. Použitá výbojová trubice má vnitřní průměr 33 mm. V T formě při tlaku 2,5 Torr a výbojovém proudu 10 mA autoři nalézají ionty O_2^+ a O^+ , zatímco v H formě při tlaku 2,3 Torr a stejném výbojovém proudu pouze ionty O_2^+ . Závěry práce [18] však neodpovídají výsledkům studia obou forem výboje získaným metodou emisní spektroskopie (viz např. [19]).

Hmotnostního spektrometru užívá pro analýzu hustoty atomů O, iontů O^+ a O^- v obou formách výboje v kyslíku i práce [20]. Plazma je zde ve výbojové trubici vnitřního průměru 60 mm generováno stejnosměrným doutnavým výbojem v tlakovém rozsahu 0,05 - 5 Torr při výbojových proudech 20 - 200 mA. Autoři [20] studují výboj v proudícím režimu. Současně uvádí obsah příměsi 0,4 % N_2 . Při srovnání stupně disociace molekulárního kyslíku v T a H formě výboje dochází autoři k závěru, že v nízkogradientní T formě klesá stupeň disociace s růstem výbojového proudu, zatímco ve vysokogradientní H formě se s rostoucím výbojovým proudem podíl atomů kyslíku zvyšuje. Dále autoři zjišťují, že podíl záporných iontů O^- v H formě rovněž roste s výbojovým proudem, avšak hustota iontů O^+ je v této formě velmi malá (autoři pro poměr koncentrací kladných iontů a neutrálních atomů uvádí hodnotu 0,001).

Ze soudobých studií uveďme v souvislosti s možným výskytem nežádoucích příměsí v pracovním plynu práci [21], která se zabývá vlivem vakuových podmínek na vlastnosti emisního spektra kyslíkového výboje pro tlaky 66 - 300 Pa a výbojové proudy do 40 mA. Stejnosměrný doutnavý výboj (H forma) je udržován v Pyrexové výbojové trubici o vnitřním průměru 22 mm. Různými způsoby přípravy výbojové trubice je dosahováno různé vakuové čistoty před napuštěním pracovního plynu a následného změření emisního spektra. Porovnáním získaných spekter vyvozují autoři práce [21] důležitý závěr, totiž že s rostoucí čistotou vakuového systému výrazně klesá stupeň disociace molekulárního kyslíku.

Nejúplnějším teoretickým modelem pozitivního sloupce doutnavého výboje v čistém kyslíku (respektive jeho H formy) je [22]. Tento jednodimenzionální model je založen na současném řešení Boltzmanovy kinetické rovnice pro elektrony a soustavy bilančních rovnic pro molekulární kyslík O_2 v základním elektronovém stavu, v elektronicky excitovaných stavech $O_2(a^1\Delta)$ a $O_2(a^1\Sigma)$, pro atomární kyslík O, ozón O_3 a ionty O^- . Na základě modelu je možno určit kromě transportních parametrů elektronů také rychlostní konstanty elektronových interakcí v závislosti na velikosti redukovaného elektrického pole. Pomocí nich lze řešením

bilančních rovnic určit i koncentrace jednotlivých částic v modelu uvažovaných a také podíl jednotlivých interakcí na jejich vzniku. Tato analýza jako hlavní procesy vedoucí ke vzniku atomárního kyslíku ukázala disociaci O_2 a $O_2(a^1\Delta)$ nárazem elektronu:



2.2 Výboj ve směsích kyslíku s inertními plyny

Experimentálním studiem vlivu přítomnosti inertních plynů (He, Ne, Ar) na výskyt T a H formy pozitivního sloupce stejnosměrného doutnavého výboje se zabývají práce [19, 23, 24, 25]. Jako pracovní plyn je při všech těchto měřeních použit spektrálně čistý kyslík, jehož výrobcem je firma Veb Technische Gase Leipzig. Společným rysem těchto prací je i diagnostická metoda – kromě sondových a dvousondových měření měření je také využita vysokofrekvenční metoda určení elektronové koncentrace a efektivní srážkové frekvence pomocí toroidálního rezonátoru.

Hrachová v práci [23] zkoumá výše uvedenými diagnostickými metodami parametry kladného sloupce při celkovém tlaku čistého plynu nebo směsi dvou pracovních plynů 6 Torr a výbojovém proudu 5 - 30 mA. V binárních směsích kyslíku s heliem obsahujících 5 % a 20 % helia nalézá autorka závislost výskytu T a H formy na výbojovém proudu. Ve směsích kyslíku s neonem se T forma při tlaku 6 Torr vyskytuje pouze ve směsi s 5 % neonu [23]. Vysokofrekvenční diagnostikou autorka pomocí toroidálního rezonátoru určuje elektronovou hustotu v obou formách kladného sloupce. Zjišťuje přitom, že v čistém kyslíku i ve směsích kyslíku s heliem a neonem je nízkogradientní T forma charakterizována vyšší elektronovou hustotou ve srovnání s H formou, a to za všech experimentálních podmínek, při nichž se T forma vyskytuje.

Práce [24] se zabývá tlakovou oblastí 0,5 - 6 Torr a soustřeďuje se na přechod mezi T a H formou výboje v závislosti na zastoupení jednotlivých složek kyslíkoneonové směsi a výbojovém proudu.

V práci [19] je zkoumán vliv argonu na výskyt obou forem výboje ve stejném tlakovém rozsahu jako [24]. Pozitivní sloupec doutnavého výboje je zde rovněž zkoumán metodou emisní spektroskopie. Emisní spektrum v rozsahu vlnových délek 360 - 700 nm je detekováno

ve směru kolmém na osu výbojové trubice. Emisní spektrum T formy odpovídá prvnímu negativnímu systému molekulárního iontu O_2^+ , v H formě nalézáme tentýž systém a dále poslední čáry neutrálního kyslíkového atomu o vlnových délkách 436,8 nm a 394,7 nm.

Získaná emisní spektra tak odpovídají výsledkům práce [12] pro obě formy výboje v čistém kyslíku. Ve směsích kyslíku s argonem je při 5% podílu argonu ve směsi pozorován značný nárůst intenzity prvního negativního systému kladného molekulárního iontu O_2^+ , který je důsledkem nárůstu hustoty těchto iontů v plazmatu generovaném stejnosměrným doutnavým výbojem v uvedené směsi plynů.

Práce [25] zkoumá doutnavý výboj v čistém kyslíku a jeho směsích s neonem a argonem při celkovém tlaku 4 a 6 Torr pomocí sondových měření a metodou optické emisní spektroskopie. Použitá výbojová trubice má vnitřní průměr 31,8 mm a je vyrobena z Pyrexového skla. V čistém kyslíku se jako nejintenzivnější jeví spektrální čáry neutrálního kyslíkového atomu o vlnových délkách 777,6 nm a 844,7 nm a dále čáry 759,4 nm a 761,9 nm, odpovídající hlavě a hraně atmosférického A-pásu molekulárního kyslíku. Hlava tohoto pásu je přitom dominantní jak v H formě, tak i v T formě. Při tlaku 6 Torr existují obě formy ve směsích s neonem i argonem až do 50% podílu neonu respektive argonu ve směsi, při tlaku 4 Torr je T forma detekovatelná pouze do 20% podílu inertního plynu ve směsi. Navíc je pozorováno odlišné chování obou směsí. Ve směsích kyslíku s neonem je možno spektrální čáry neonu pozorovat pouze v T formě, a to velmi slabě, zatímco vysoce intenzivní argonové čáry jsou v kyslíkoargonových směsích pozorovatelné v obou formách.

Důležité výsledky přináší práce [26], ve které autoři srovnávají emisní spektra získaná z doutnavého výboje v kyslíku pocházejícím od dvou různých výrobců. Prvním z nich je již zmiňovaná firma Veb Technische Gase Leipzig (VEB-Leipzig), která dodává kyslík s označením čistoty „spektrálně čistý“. Druhým výrobcem je firma Linde, která garantuje čistotu svého kyslíku kvalitou 5.0. Jak se ukazuje ze spektrálních měření, ve spektrálně čistém kyslíku firmy Linde není první negativní systém molekulárního iontu O_2^+ prakticky vůbec rozvinut, což je v ostrém kontrastu s výsledky doposud získanými ze spektrálních měření v kyslíku firmy VEB-Leipzig. Jak se dále ukazuje, existence respektive neexistence prvního negativního systému molekulárního iontu O_2^+ v emisním spektru velmi čistého kyslíku je závislá na přítomnosti příměsí, jejíž energetické hladiny leží blízko kyslíkových. Příkladem je nalezení prvního negativního systému v emisním spektru po přidání 5 % argonu do kyslíku. Signifikantní význam má v tomto ohledu zejména dusík.

Pro binární směsi kyslíku s výše uvedenými inertními plyny lze závěrem shrnout poznatek, že narušení T formy výboje roste při daném tlaku s rostoucím podílem inertního plynu v pracovní směsi ([10]). Krom toho je T forma narušována tím méně, čím větší je rozdíl mezi ionizačním potenciálem atomu inertního plynu (viz např. [27]) a molekuly O₂.

2.3 Stěnové interakce a jejich vliv na vlastnosti kyslíkového výboje

Významnou roli ve výbojích v kyslíku a jeho směsích hrají interakce mezi atomy respektive molekulami příslušné látky a stěnou výbojové trubice. Tyto stěnové interakce mohou mít výrazný vliv na složení výbojové směsi, a tedy i na vlastnosti studovaných výbojů. V této kapitole stručně popíšeme mechanismus a přehled těch povrchových interakcí, které ovlivňují vlastnosti výbojů studovaných v rámci této diplomové práce.

2.3.1 Popis mechanismu stěnových interakcí

Proces interakce se stěnou lze rozdělit do několika fází. V první fázi atom či molekula z objemu plazmatu adsorbují na povrchu buďto mechanismem fyzikální sorpce anebo chemisorpcí na volných chemicky aktivních místech povrchu stěny. Fyzikálně adsorbovaná částice následně difunduje po povrchu stěny tak dlouho, dokud není desorbována zpět do objemu či do doby, než se setká a zinteraguje s vhodným partnerem. V této souvislosti rozlišujeme Langmuir-Hinshelwoodův proces, kdy fyzikálně adsorbovaná částice interaguje s částicí chemisorbovanou; pokud dochází k interakci mezi částicí sorbovanou a částicí z objemu, hovoříme o procesu Eley-Ridealovu.

Pravděpodobnost stěnové interakce γ , kterou zavádíme pro popis stěnových interakcí, je definována vztahem

$$\Phi_- = (1 - \gamma)\Phi_+, \quad (\text{R } 2.6)$$

kde Φ_- je tok částic dopadajících na povrch a Φ_+ tok částic od povrchu odražených.

Je zřejmé, že koeficient γ bude pro danou povrchovou interakci záviset jednak na typu a počtu dopadajících částic a jednak na vlastnostech a teplotě povrchu. Zejména závislost na vlastnostech povrchu způsobuje značný rozptyl změřených hodnot koeficientu γ .

V kyslíkovém výboji jsou stěnové interakce důležité zejména pro částice s relativně dlouhou dobou života, jako jsou atomární kyslík, vibračně a elektronicky excitované molekuly a metastability ($O_2(a)$, $O_2(b)$...). Interakcí těchto částic s povrchem dochází k jejich zániku (za určitých podmínek se jedná o hlavní zánikový proces), popřípadě ke vzniku nových částic.

Jednou z nejvýznamnějších povrchových interakcí v nízkotlakých výbojích v kyslíkových směsích je povrchová asociace atomárního kyslíku:



Tato reakce je důležitá zejména proto, že se jedná o hlavní interakci vedoucí k zániku atomárního kyslíku. Studium povrchové asociace kyslíkových atomů je proto věnována značná pozornost.

Tabulka 2.1, převzatá z práce [28], uvádí hodnoty γ_0 pro obě námi zkoumaná skla (tedy jak pro křemenné, tak i Pyrexové sklo). Jak je z této tabulky vidět, liší se hodnoty γ v závislosti na typu výboje, materiálu stěn výbojové trubice a metodě určení γ_0 o několik řádů. Hodnoty γ_0 dále mohou silně záviset na teplotě stěny [29, 30], přítomnosti nečistot ve výboji [31, 32] a na tlaku [33, 34]. Zjištěný výrazný pokles γ_0 s přidáním malého množství příměsi do výboje je vysvětlován obsazením chemicky aktivních míst na povrchu stěny částicemi příměsi. Studium vlivu materiálu výbojové trubice na vlastnosti výboje je jedním z cílů předkládané práce.

<i>Materiál</i>	$\gamma \cdot 10^{-3}$	<i>Typ výboje</i>	<i>Metoda</i>	<i>Refer.</i>
Si	0,51	mikrovltný	NO ₂ titrace	[35]
Si	0,4-0,086	pulsní doutnavý	absorpční spektroskopie	[36]
Si	0,2-3,8	mikrovltný	katalytická sonda	[37]
Pyrex	5,0	aktivní doutnavý	absorpční spektroskopie	[38]
Pyrex	2,4	pulsní doutnavý	absorpční spektroskopie	[39]
Pyrex	1,0	pulsní doutnavý	emisní spektroskopie	[40]
Pyrex	0,46	doutnavý	metoda O ₃ a Wrede-Harteczkova metoda	[29]
Pyrex	0,12	radiofrekvenční	katalytická sonda	[41]
Pyrex	0,051-0,1	radiofrekvenční	NO titrace	[42]

Tabulka 2.1 Pravděpodobnosti povrchové rekombinace atomárního kyslíku

3. Experimentální metody

Při studiu doutnavých výbojů v kyslíku a jeho směsích byly v předložené práci pro určování parametrů studovaných výbojů používány dvě základní metody: optická emisní spektroskopie a v omezené míře i sondová diagnostika. Obě metody budou popsány v této kapitole.

3.1 Optické metody

Optické metody (např. emisní spektroskopie, emisní aktinometrie, absorpční spektroskopie, LIF ...) patří k diagnostickým metodám často používaným ke studiu doutnavých výbojů. Jednou z nejvíce používaných metod je optická emisní spektroskopie (OES). Předností této metody je zejména skutečnost, že neovlivňuje studované plazma. Neméně důležitou výhodou je i množství parametrů plazmatu, které lze pomocí OES určit (koncentrace částic v základním i excitovaném kvantovém stavu, vibrační a rotační teplota molekul, elektronová energetická distribuční funkce ...).

3.1.1 OES – základy kvantitativní analýzy

Optická emisní spektroskopie je založena na detekci a následné analýze záření emitovaného vybuzenými částicemi (atomy, molekuly, ionty) plazmatu. Základní rovnicí OES je vztah mezi intenzitou záření emitovaného částicí X při přechodu z excitovaného stavu n do stavu m a koncentrací částic v excitovaném stavu n :

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot h \nu_{mn} \cdot [X_n^*], \quad (\text{R 3.1})$$

kde A_{mn} je Einsteinův koeficient spontánní emise, h Planckova konstanta, ν_{mn} frekvence záření odpovídající přechodu mezi hladinami n a m , $[X_n^*]$ koncentrace částic v kvantovém stavu n .

Rovnice R 3.1 umožňuje přímé určení koncentrace částic ve vybuzeném stavu n ze změřené intenzity záření. Tato rovnice je rovněž výchozím vztahem pro určování dalších parametrů plazmatu: koncentrace částic v základním kvantovém stavu, vibrační teploty a zejména pak rotační teploty molekulárních částic, jak ukážeme v následující kapitole.

3.1.2 Určování rotačních teplot

K důležitým parametrům ovlivňujícím kinetiku výbojů v plynech řadíme i teplotu neutrálních částic ve výboji. Ta má vliv nejen na rychlost difúze částic, ovlivňuje i účinnost interakcí v plazmatu probíhajících (disociace, iont-molekulární reakce, ionizace ...). Znalost této teploty je proto velmi zásadní zejména pro modelování procesů ve výboji a numerická řešení kinetických rovnic. Přímé měření teploty neutrálního plynu ve výboji pomocí termočlánu je v zásadě možné, použitelnost této nejjednodušší metody je však limitována faktem, že pouhá přítomnost termočlánu ve výboji může sama o sobě dosti výrazným způsobem změnit parametry studovaného plazmatu. Z tohoto důvodu byly vyvinuty nepřímé metody určování teploty plynu.

Jednou z často užívaných nepřímých metod určení teploty neutrálních částic je optická emisní spektroskopie, která je založena na měření rotační teploty molekul plynu. Tato metoda s výhodou užívá předpoklad, že rotační teplota se od teploty plynu neliší. Obecně se dá říci, že shoda mezi rotační teplotou a teplotou plynu je tím větší, čím rychlejší je rotačně-translační relaxace excitovaných částic a čím delší je doba života excitované částice. Například pro doutnavý výboj v kyslíku je tato možnost měření podrobně diskutována a ověřena v [43].

Konkrétní metoda použitá pro určení rotační teploty molekul je závislá na spektrálním rozlišení detekovaných spekter. S ohledem na skutečnost, že všechna námi detekovaná spektra byla získána s vysokým spektrálním rozlišením, nebudeme se popisem metod určení rotační teploty ze spekter s nízkým spektrálním rozlišením v tomto textu zabývat.

Detekujeme-li emisní spektrum molekulárního pásu, které umožňuje rozlišit jednotlivé rotační spektrální čáry, můžeme při určení rotační teploty T_{rot} vyjít přímo ze vztahu R 3.1. Za předpokladu boltzmannovského charakteru obsazení rotačních hladin můžeme vztah R 3.1 pro intenzitu spektrální čáry odpovídající přechodu mezi dvěma rotačními hladinami J a J' přepsat do častěji užívaného tvaru

$$I_{JJ'} = konst \cdot \nu_{JJ'}^4 \cdot S_J \cdot e^{-\frac{E_J}{k \cdot T_{rot}}}, \quad (R 3.2)$$

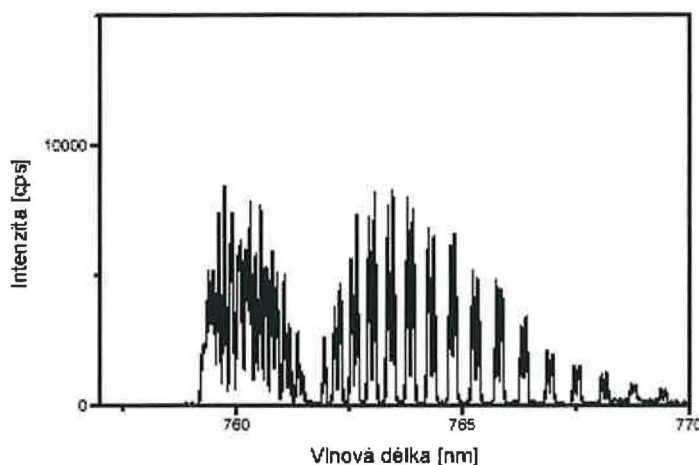
kde $\nu_{JJ'}$ je frekvence přechodu, S_J Hölm-Londonův faktor (část Einsteinova koeficientu spontánní emise závislá na rotačním kvantovém čísle [44]), E_J energie kvantového stavu J , k Boltzmanova konstanta a konečně T_{rot} rotační teplota.

Zlogaritmováním rovnice R 3.2 dostáváme

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}}{S_J}\right) = A - \frac{E_J}{k \cdot T_{rot}}, \quad (\text{R 3.3})$$

kde $A \sim \ln(v_{JJ'}^4)$ je možno považovat za konstantní, neboť v pokrývá pro daný spektrální pás jen malý rozsah hodnot [44]. Ze vztahu R 3.3 je patrné, že pokud je splněn předpoklad o boltzmannovském obsazení rotačních hladin, obdržíme po vynesení tzv. Boltzmannova grafu (graf závislosti $\ln[I_{JJ'}/S_J]$ na E_J) tzv. pyrometrickou přímku, z jejíž směrnice lze přímo určit hodnotu rotační teploty T_{rot} .

Postup uvedený v této kapitole byl použit pro určování rotační teploty z emisního pásu molekul O_2 (tzv. atmosférický pás O_2 , přechod $b^1 \Sigma_g^+, v=0 \rightarrow X^3 \Sigma_g^-, v=0$), který je vykreslen na obrázku 3.1.



Obr 3.1 Atmosférický pás kyslíku

3.2 Sondové metody

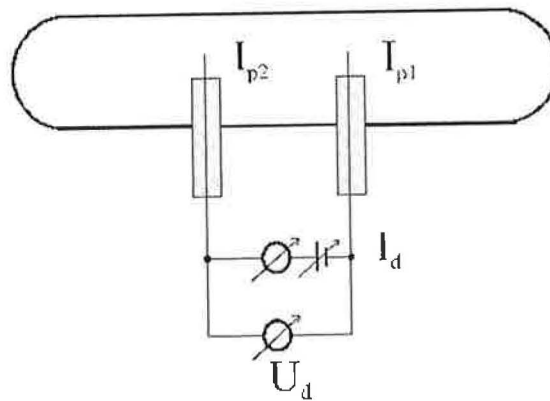
Sondová diagnostika plazmatu se řadí k nejstarším a zároveň stále velmi často používaným metodám určování parametrů plazmatu. Důležitými přednostmi sondové diagnostiky jsou zejména snadnost jejího použití a množství parametrů, které lze s její pomocí určit (např. koncentrace nabitých částic, elektronová teplota, elektronová distribuční funkce,

potenciál plazmatu, elektrické pole ...). Hlavní nevýhodou této diagnostické metody je to, že přítomnost sondy v plazmatu může studované plazma do značné míry narušovat, ba dokonce vést ke vzniku nehomogenit v plazmatu.

V rámci předkládané diplomové práce bylo určováno především elektrické pole, v omezené míře pak i teplota elektronů a koncentrace nabitých částic.

3.2.1 Určování elektrického pole

K měření podélného elektrického pole byla využita kompenzační dvousondová metoda, jejíž schéma je na obrázku 3.2. Tato metoda vychází z poznatku, že napětí přivedené na sondy způsobí nulový proud sondami tehdy, pokud právě kompenzuje gradient potenciálu ve výboji. Velikost elektrického pole mezi sondami je tedy určena podílem kompenzačního napětí a vzdálenosti obou sond.



Obr. 3.2 Schéma dvousondového zapojení

3.2.2 Určování elektronové teploty a koncentrace nabitých částic

Pro určování teploty elektronů T_e a koncentrace nabitých částic je možné využít dvousondovou diagnostiku se schematickým zapojením na obrázku 3.2. Elektronovou teplotu lze určit ze směrnice dvousondové charakteristiky v bodě, kdy je proud tekoucí obvodem nulový ($I_d = 0$):

$$T_e = \frac{e}{k} \left(\frac{(I_{1sat} \cdot I_{2sat})}{(I_{1sat} + I_{2sat})} \frac{dU_d}{dI_d} \right)_{I_d=0}, \quad (R 3.4)$$

kde $I_{1,2sat}$ jsou nasycené proudy dopadající na jednotlivé sondy (extrapolované do bodu $I_d = 0$), k je Boltzmannova konstanta, U_d napětí mezi sondami a I_d proud obvodem.

Známe-li T_e a plochu sond, můžeme koncentraci nabitých částic určit vztahem

$$n = \frac{3}{5} \frac{1}{2} \left(\frac{I_{1sat} A_2 + I_{2sat} A_1}{A_1 A_2} \right) \frac{1}{e} \sqrt{\frac{m_i}{kT_e}}, \quad (\text{R 3.5})$$

kde A_1, A_2 jsou plochy jednotlivých sond, m_i je hmotnost iontů.

V případě, kdy aktivní plochy obou sond mají stejnou velikost, redukují se rovnice R 3.4 a R 3.5 na tvar

$$T_e = \frac{e}{k} \frac{I_{sat}}{2} \left(\frac{dU_d}{dI_d} \right)_{I_d=0}, \quad (\text{R 3.6})$$

$$n = \frac{3}{5} \left(\frac{I_{sat}}{A} \right) \frac{1}{e} \sqrt{\frac{m_i}{kT_e}}. \quad (\text{R 3.7})$$

4. Experimentální uspořádání

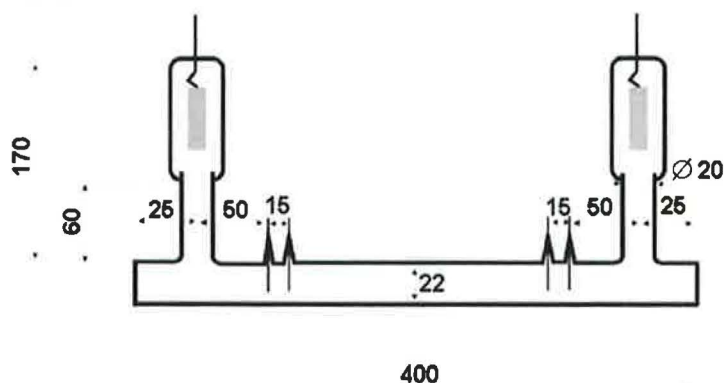
4.1 Výbojové trubice

Předkládaná diplomová práce úzce navazuje na předchozí experimenty v laboratoři, zejména pak na práci [30], která se zabývala především studiem doutnavého výboje ve směsích molekulárních plynů. Pro potřeby studia možného vlivu materiálu stěny na parametry výboje byla navržena dvojice výbojových trubic, které se od sebe lišily pouze materiálem stěn. Stejná dvojice výbojových trubic byla součástí i naší aparatury. Jako materiál bylo použito čistě křemenné sklo a Pyrex (obchodní název pro sklo Simax). Složení obou typů skla je uvedeno v tabulce 4.1.

<i>Sklo</i>	<i>Složení</i>	
Pyrex (Simax)	SiO ₂	80 %
	B ₂ O ₃	13,10 %
	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	2,25 %
	Na ₂ O	3,50 %
	K ₂ O	1,15 %
křemenné sklo	SiO ₂	100 %

Tabulka 4.1 Materiál použitých skel

Dvojice výbojových trubic má U-tvar. Schéma trubice a její rozměry (v milimetrech) jsou uvedeny na obrázku 4.1.

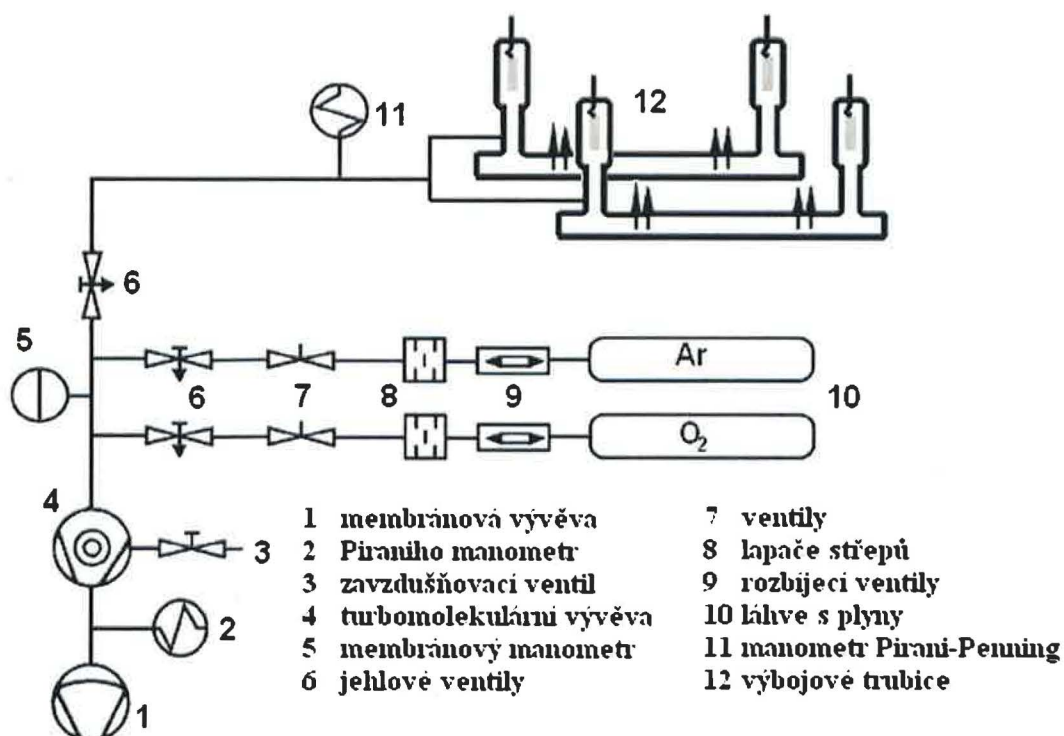


Obr. 4.1 Schéma výbojové trubice

Katodová i anodová oblast výbojek je opatřena čelními rovinnými okénky, která jsou vyrobena ze stejného typu skla jako příslušná výbojová trubice. Výhodou této konstrukce je jednak použití metody optické emisní spektroskopie ke studiu parametrů výboje ve směru osy výbojové trubice a jednak skutečnost, že tento tvar prakticky eliminuje znečišťování povrchu výbojové trubice látkami vznikajícími iontovým bombardem elektrod. Střední rozšířená část výbojové trubice je opatřena dvěma dvojicemi pevných válcových platinových sond o průměru 0,1 mm. Aktivní oblast sond má délku 5 mm, neaktivní je posklena.

4.2 Vakuový systém

K čerpání výbojových trubic bylo použito aparatury, jejíž schéma je na obrázku 4.2.



Obr. 4.2 Schéma vakuové aparatury

K čerpání bylo použito dvou v sérii zařazených vakuových pump. Předčerpání zajišťovala bezolejová membránová vývěva Pfeiffer MVP 015-T s mezním tlakem 350 Pa. Za ní následovala turbomolekulární vývěva Pfeiffer TMH 064. Předvakuum bylo měřeno pomocí Piraniho manometru VPR1.

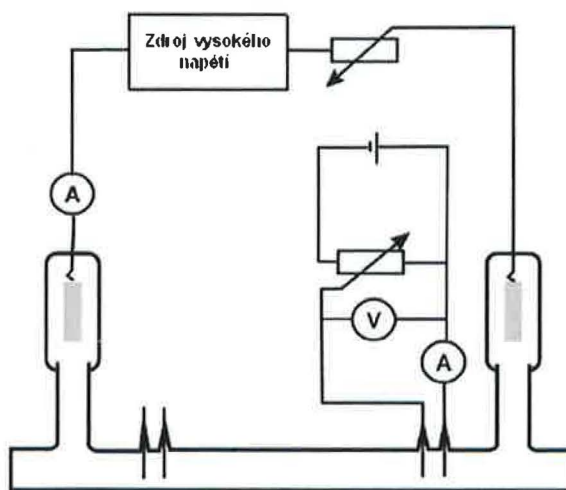
Tlak ve výbojových trubicích byl zjišťován kompaktním manometrem Pirani-Penning (Pfeiffer PKR 261) s měřicím rozsahem $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^6 Pa. Aparatura umožňuje nastavit různé režimy čerpání, které byly využity ke studiu vlivu čistoty na parametry výboje. Po standardním odplynění, které bylo před každou sérií měření prováděno několikahodinovým vypékáním aparatury při teplotě 420 °C, bylo možno touto vakuovou soustavou dosáhnout tlaků okolo $3 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Napouštěcí část vakuové aparatury, která umožňuje připojení až tří zásobníkových balonů se zkoumanými plyny k aparatuře, je tvořena jehlovými ventily firmy Balzers (typ EVN 116). Skleněné zásobníkové lahve (v našem případě dvě – kyslíková a argonová) byly otvírány rozbitím skleněného zátavu pomocí posklenného kovového válečku, který byl zvnějšku ovládán permanentním magnetem. Aby nedošlo k případnému vniknutí střepů z rozbitého zátavu láhve do napouštěcího systému, jsou mezi zásobníkové lahve a jehlové ventily umístěny lapače střepů firmy Vakuum Praha. Tlak napouštěných plynů byl měřen membránovým manometrem (Balzers ACR 263). Pro námi zkoumanou oblast tlaků (řádově stovky Pa) tento systém umožňoval docílit nepřesnosti v určení tlaku menší než 1 %.

K plnění jsou použity spektrálně čisté plyny dodávané ve skleněných lahvích firmou Linde. Výrobce udává čistota je 5.0, což odpovídá hodnotě méně než 10 ppm nečistot.

4.3 Elektrické zapojení

Schéma elektrického zapojení je vyobrazeno na obrázku 4.3.



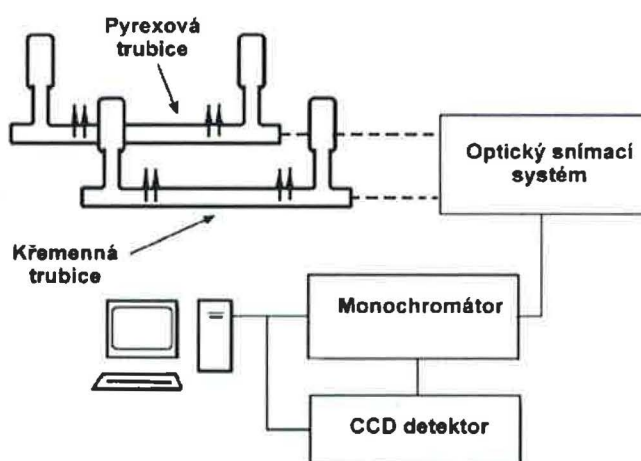
Obr. 4.3 Schéma elektrického zapojení

K buzení doutnavého výboje byl použit stabilizovaný zdroj stejnosměrného vysokého napětí EK6R100 firmy Glassman, který poskytuje regulovatelné stejnosměrné napětí v rozsahu 0-6 kV a výstupní proud 0-100 mA. Tento zdroj napětí umožňoval budit výboje ve studovaných (tzn. molekulárních) plynech v oblasti tlaků do 950 Pa. Výbojový proud byl měřen miliampérmetrem. Schéma zapojení dvousondové kompenzační metody, která sloužila k měření parametrů výboje (jak již bylo řečeno v kapitole 3 této práce), je rovněž uvedeno na obrázku 4.3.

4.4 Zapojení pro optickou diagnostiku

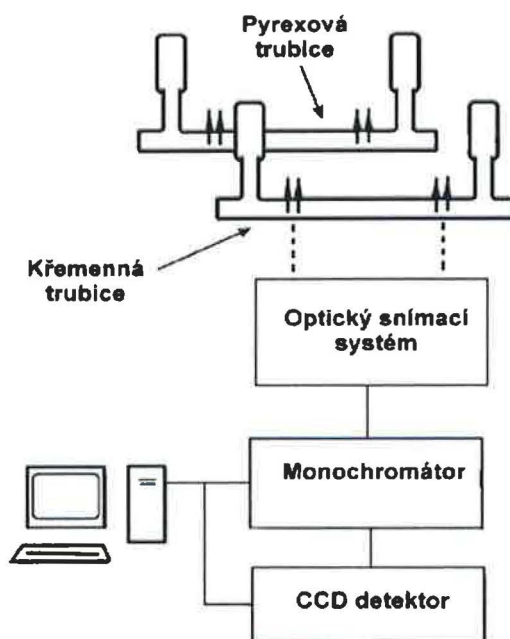
Blokové schéma zapojení aparatury pro použití metody optické emisní spektroskopie ve směru os výbojových trubic je uvedeno na obrázku 4.4. Pro studium T a H formy kladného sloupce doutnavého výboje metodou optické emisní spektroskopie je nutno provádět měření kolmo na optickou osu příslušné výbojové trubice, zejména pokud obě formy existovaly v kladném sloupci výboje současně. Schéma takového zapojení je zobrazeno na obrázku 4.5.

Záření emitované plazmatem je křemenným optickým kabelem přiváděno na vstupní štěrbinu monochromátoru, kde dochází ke spektrálnímu rozkladu. Rozložené emisní spektrum je následně detekováno a uloženo pro další zpracování. Takto získaná data představují střední hodnoty intenzit emitovaných spektrálních čar a pásů.



Obr. 4.4 Schéma zapojení aparatury pro studium doutnavého výboje metodou optické emisní spektroskopie ve směru os výbojových trubic

Pro detekci emisních spekter byl použit monochromátor Yobin-Yvon Spex Triax 550 (ohnisková vzdálenost 550 mm) a CCD detektor MTE 1024x256-16 spojený s počítačem. CCD detektor byl termoelektricky chlazen pomocí Peltierova článku na pracovní teplotu 245-250 K.



Obr. 4.5 Schéma zapojení aparatury pro studium T a H formy doutnavého výboje metodou optické emisní spektroskopie ve směru kolmém na osy výbojových trubice

Pro spektrální rozklad detekovaného záření je monochromátor vybaven třemi optickými mřížkami, jejichž parametry jsou uvedeny v tabulce 4.2.

	<i>počet vrypů/mm</i>	<i>spektrální rozlišení</i>	<i>Blaze</i>
mřížka 1	1200	0,024 nm	400 nm
mřížka 2	300	0,09 nm	500 nm
mřížka 3	3600	0,0072 nm	450 nm

Tabulka 4.2 Parametry používaných mřížek

Experimentální uspořádání

Při našich experimentech byla používána výhradně mřížka 1200 vrypů/mm se spektrálním rozlišením 0,024 nm. Toto uspořádání umožňuje detekovat záření v rozsahu vlnových délek 200-1050 nm.

Pro ovládání monochromátoru, záznam a zpracování emisních spekter byl použit program *SpectraMax 3.0*, který byl dodán spolu s monochromátorem.

5. Výsledky měření a jejich diskuse

V následujících podkapitolách budou prezentovány a diskutovány výsledky získané v rámci předkládané práce. S ohledem na zadání rozdělíme diskusi výsledků na výboj v čistém kyslíku a na směsi kyslíku s argonem. Všechna níže uvedená měření byla provedena na aparatuře popsané ve 4. kapitole této diplomové práce.

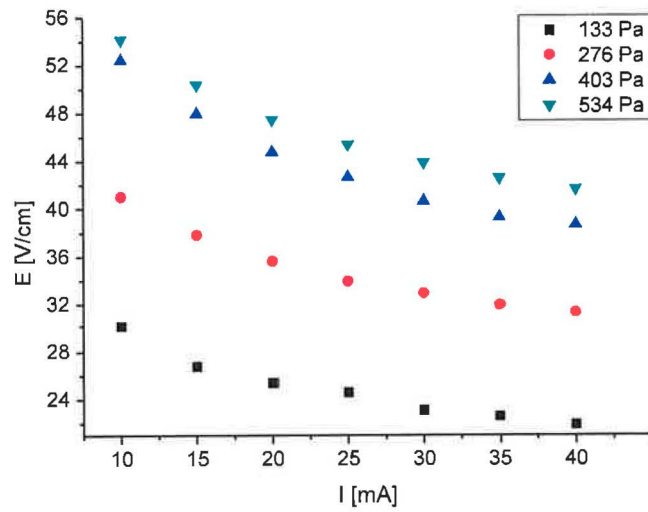
5.1 Výboj v čistém kyslíku

Jak již bylo uvedeno v úvodních kapitolách této práce, doutnavý výboj v kyslíku se za středních tlaků může vyskytovat ve dvou různých formách kladného sloupce výboje. Abychom zohlednili tuto skutečnost, rozdělíme studium vlastností kyslíkového výboje v rámci tzv. středních tlaků (definovaných v kapitole 2.1) na oblast nižších tlaků, ve kterých se vyskytovala čistě H forma pozitivního sloupce, a na oblast vyšších tlaků, které z hlediska forem představují přechodovou oblast a oblast výskytu H i T formy kladného sloupce výboje. V obou oblastech budeme studovat střední hodnoty parametrů výbojového plazmatu v závislosti na přítomnosti nečistot ve výboji, na parametrech výboje (tj. na tlaku a výbojovém proudu) a rovněž na materiálu výbojové trubice.

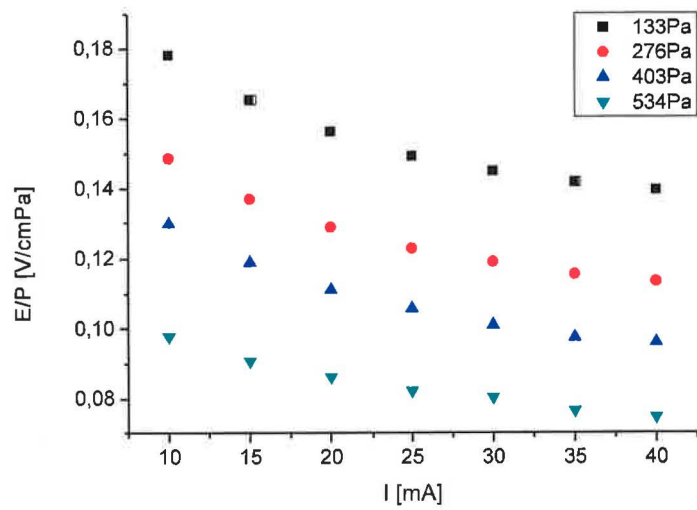
5.1.1 Měření za nižších tlaků

Nižšími tlaky rozumíme v této práci oblast tlaků do přibližně 550 Pa. Podobně jako například v [28] byly pro tlaky nižší než 100~130 Pa v doutnavém kyslíkovém výboji pozorovány stojící ionizační vlny. Proto jsme studovali kyslíkový doutnavý výboj v tlakovém rozsahu 133-534 Pa a pro výbojové proudy do 40 mA. V této tlakové oblasti byl výboj stabilní, odpovídající H formě kladného sloupce, jak je patrné na proudové závislosti elektrického pole E (obrázek 5.1) a redukovaného elektrického pole E/p (obrázek 5.2). Spektroskopická měření byla prováděna rovnoběžně s optickými osami výbojových trubic (viz obrázek 4.4).

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.1 Proudová závislost elektrického pole E v křemenné výbojové trubici

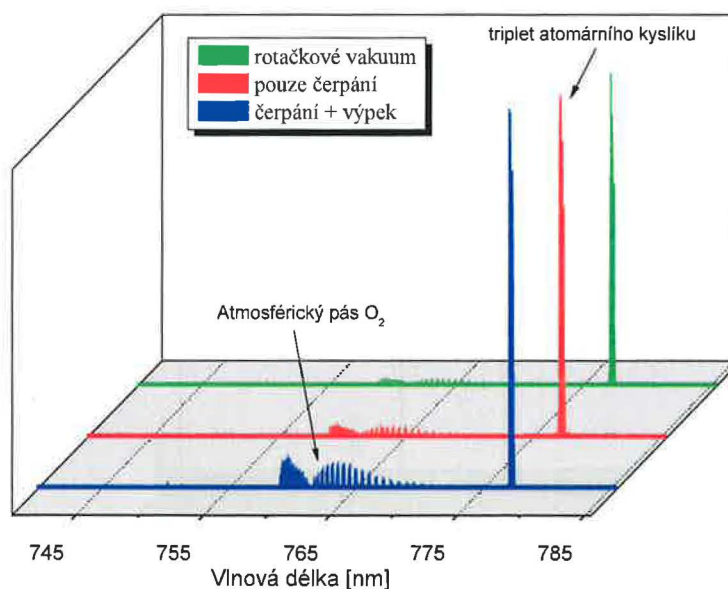


Obr. 5.2 Proudová závislost redukovaného elektrického pole E/p v křemenné výbojové trubici

5.1.1.1 Studium vlivu přípravy výbojové trubice na vlastnosti výboje

Při zkoumání parametrů kyslíkového výboje je nutno uvážit skutečnost, že přítomnost nečistot může mít na vlastnosti výboje nezanedbatelný vliv. V návaznosti na [21] byla proto provedena série měření, která měla prokázat míru významnosti tohoto vlivu. Postupně byly otestovány tři různé postupy přípravy výbojové trubice:

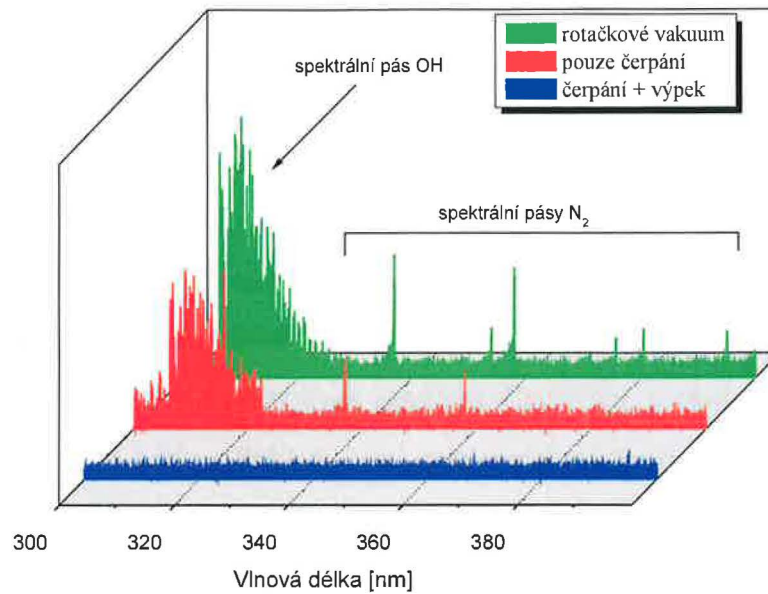
- výbojová trubice byla po předchozím napuštění plynou směsí a zapálení výboje vyčerpána vakuovým systémem na tlak 2 Pa (simulace mezního tlaku rotační vývěvy)
- výbojová trubice byla dále vyčerpána na tlak řádově 10^{-4} Pa
- výbojová trubice byla po dobu několika hodin vypékána za současného čerpání do tlaku řádově 10^{-5} Pa. Tento postup je standardně používán v naší laboratoři.



Obr. 5.3 Část emisního spektra kyslíkového výboje

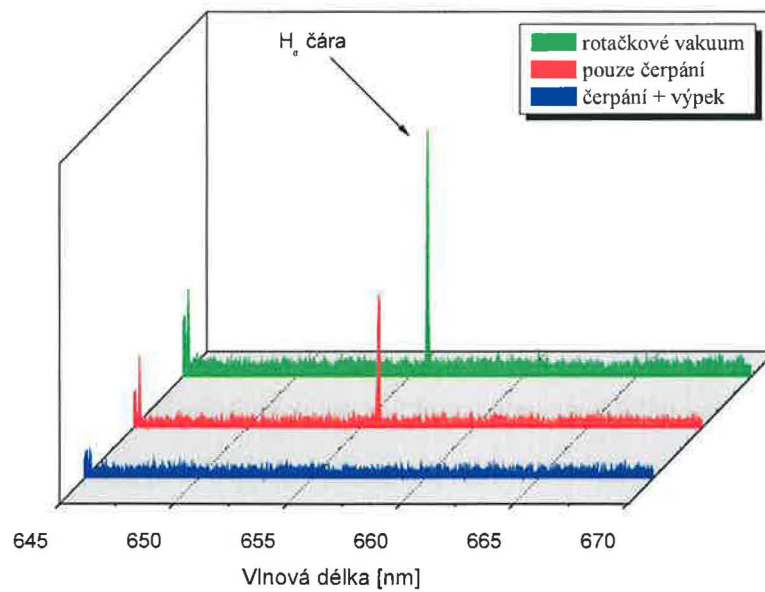
($p = 400$ Pa, $I = 30$ mA, křemenná výbojová trubice)

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.4 Část emisního spektra kyslíkového výboje

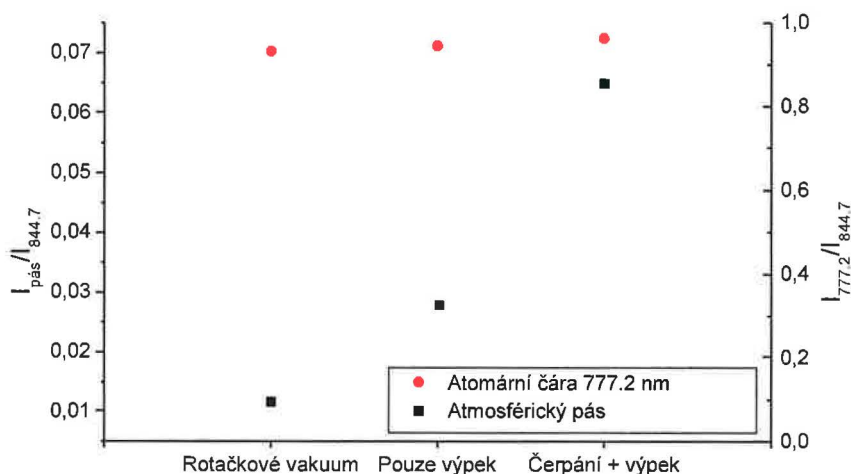
($p = 400 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$, křemenná výbojová trubice)



Obr. 5.5 Část emisního spektra kyslíkového výboje

($p = 400 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$, křemenná výbojová trubice)

Tato měření prokázala, že čerpání pouze rotační vývěvou či čerpání do vyššího vakua bez výpeku má na čistotu výboje významný vliv. V pozorovaných emisních spektrech bylo možno pro oba případy kromě kyslíkových čar a pásů nalézt i pásy molekul OH, molekulárního dusíku i H_{α} čáru atomárního vodíku. Intenzita těchto „nečistot“ byla u simulace vakua rotační vývěvy vyšší, než pro čerpání bez výpeku, což koreluje se stupněm čistoty aparatury v jednotlivých případech. Nejlepší čistoty bylo dosaženo při vypékání výbojové trubice, kdy ve spektrech pozorujeme pouze atmosférický A-pás molekulárního kyslíku (přechod $b^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow X^3\Sigma_g^-, v=0$), atomární kyslíkový triplet o vlnových délkách po řadě 777,2 nm, 777,4 nm a 777,5 nm (přechod $^5P \rightarrow ^5S$) a čáru atomárního kyslíku 844,7 nm (přechod $^3P \rightarrow ^3S$). Příklady částí spekter získaných při různých typech přípravy výbojové trubice jsou uvedeny na obrázcích 5.3-5.5.



Obr. 5.6 Srovnání relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu vzhledem k čáře 844.7 nm pro různé stupně čistoty aparatury
($p = 400 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$, křemenná výbojová trubice)

Použitý způsob přípravy výbojové trubice do značné míry ovlivňuje i intenzitu sledovaných spektrálních čar. Na obrázku 5.6 jsou znázorněny relativní intenzity hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu vzhledem k intenzitě atomární čáry 844,7 nm pro jednotlivé způsoby přípravy výbojové trubice. Měření ukázala, že intenzita spektrálních čar atomárního kyslíku není způsobem přípravy příliš ovlivněna. S rostoucím podílem nečistot ve výboji však významně klesá intenzita atmosférického pásu. Tento efekt lze vysvětlit rychlou deexcitací metastabilů $O_2(b^1\Sigma)$ při srážkách s nečistotami [28].

Z práce [28] rovněž vyplývá, že k ustálení výboje dojde přibližně po 10 minutách od zápalu. S ohledem na tuto skutečnost byly experimenty prováděny až po uplynutí uvedené doby.

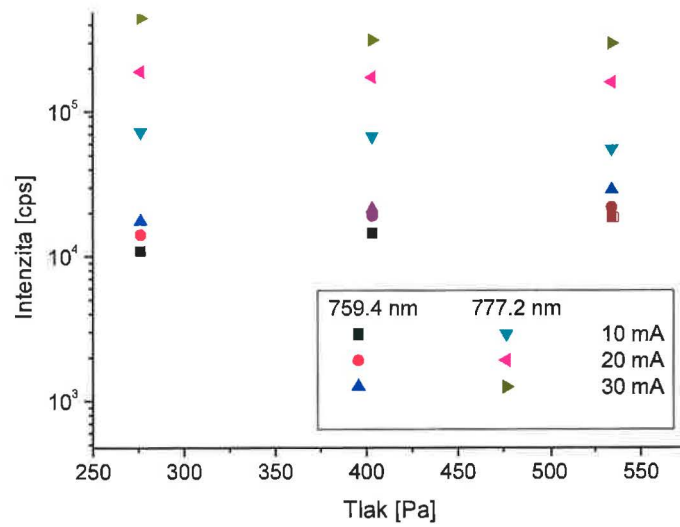
Závěrem této kapitoly je skutečnost, že způsob přípravy má na tvar a možnost pozorování jednotlivých částí emisního spektra kyslíku zásadní vliv, na což je třeba brát důrazně zřetel při srovnávání výsledků pocházejících z různých laboratoří a tomu odpovídajících experimentálních podmínek. Ukázali jsme rovněž nezbytnost vypékání aparatury pro získání maximální čistoty výboje.

5.1.1.2 Výboj v křemenné trubici

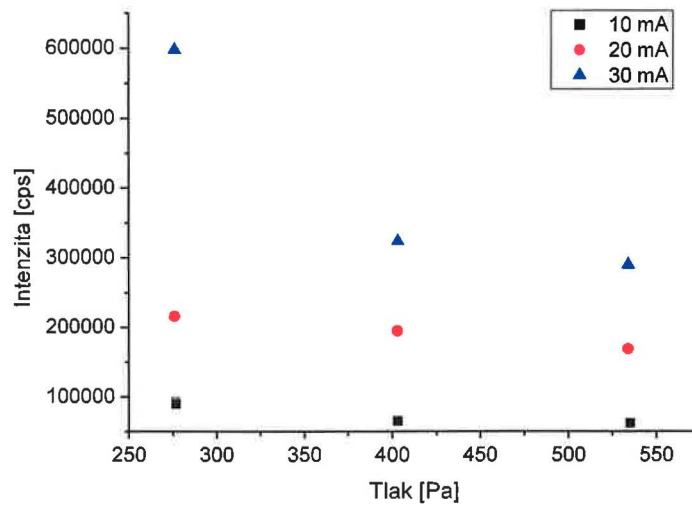
Závislost intenzity spektrální čáry atomárního tripletu $O(^5P)$ vlnové délky 777.2 nm a hlavy atmosférického A pásu molekuly O_2 na tlaku pro různé hodnoty výbojového proudu je vykreslena na obrázku 5.7. Pro spektrální čáru atomárního kyslíku $O(^3P)$ o vlnové délce 844.7 nm je tato závislost uvedena na obrázku 5.8. Z obrázků 5.7 a 5.8 vyplývá, že intenzita všech v tomto odstavci zmiňovaných čar roste s výbojovým proudem. Obrázek 5.7 pak ukazuje, že s růstem tlaku výrazně vzrůstá intenzita atmosférického pásu molekulárního kyslíku, zatímco intenzita čáry 777.2 nm s tlakem lehce klesá zejména pro vyšší výbojový proud. Podobný závěr plyne z obrázku 5.8 i pro intenzitu atomární čáry 844.7 nm.

Jak již bylo pojednáno v kapitole 3 o experimentálních metodách, z emisního pásu kyslíkové molekuly O_2 (obrázek 3.1) můžeme určit i rotační teplotu molekul O_2 . Tlaková závislost rotační teploty T_{rot} určená z P P větve Boltzmannova grafu [43] je vynesena na obrázku 5.9. Z tohoto obrázku můžeme vyvodit, že T_{rot} roste s tlakem i výbojovým proudem.

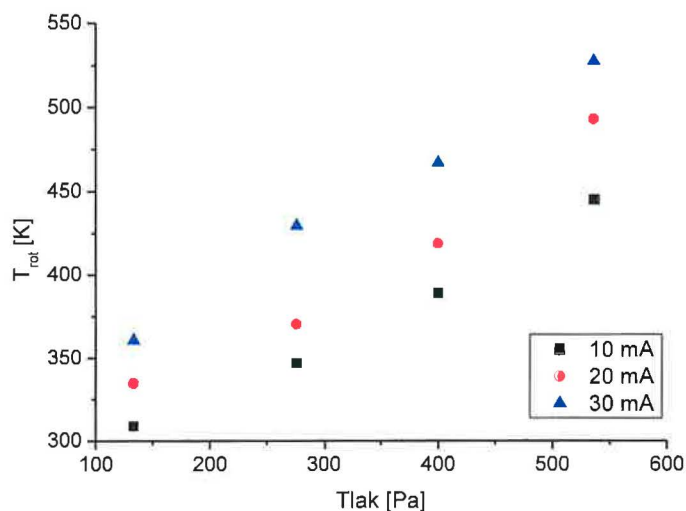
Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.7: Tlaková závislost intenzity hlavy A-pásmu molekulárního kyslíku a atomární kyslíkové čáry 777.2 nm (křemenná výbojová trubice)



Obr. 5.8: Tlaková závislost intenzity spektrální čáry atomárního kyslíku 844.7 nm (křemenná výbojová trubice)



Obr. 5.9 Tlaková závislost T_{rot} v křemenné výbojové trubici.

5.1.1.3 Vliv materiálu stěn výbojové trubice na vlastnosti výboje

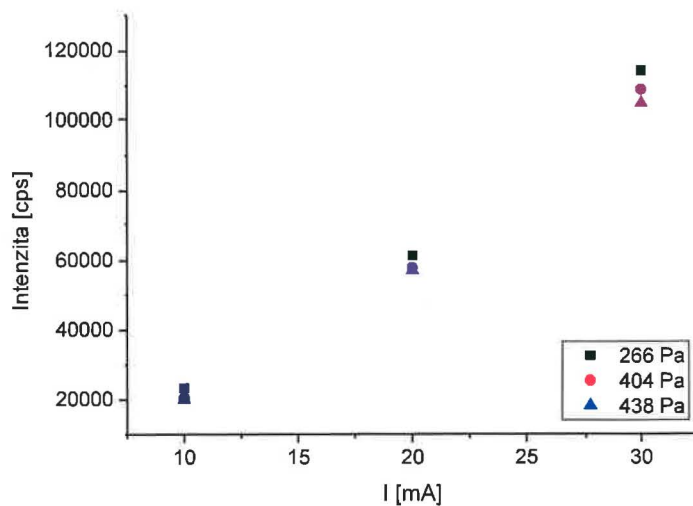
V této kapitole se budeme věnovat srovnání vlastností kyslíkového výboje v závislosti na materiálu použité výbojové trubice. Použité výbojky z křemenného i Pyrexového skla měly přitom stejný poloměr.

Při studiu vlivu přípravy výbojové trubice na vlastnosti výboje v Pyrexu jsme našli obdobné zákonitosti v křemenné výbojce. Průběhy intenzit zkoumaných spektrálních čar byly analogické obrázkům 5.3-5.6. V Pyrexové výbojce jsme dále podobně jako v křemenné našli rostoucí závislost intenzity spektrálních čar s výbojovým proudem (viz obrázek 5.10).

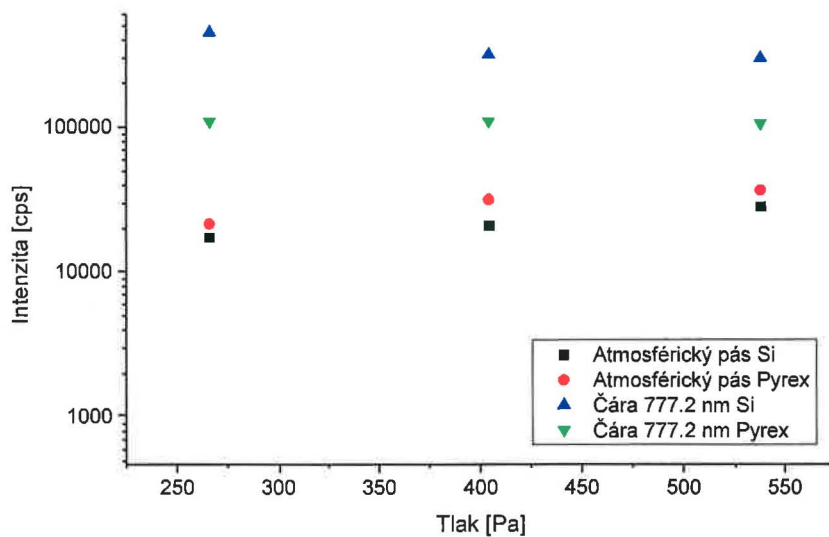
Průběh tlakových závislostí intenzit zkoumaných spektrálních čar nalzáme shodný v obou výbojových trubicích. Jak je však vidět na obrázcích 5.11 a 5.12, v Pyrexové výbojové trubicí nalzáme systematicky jednak nižší hodnoty intenzit spektrálních čar atomárního kyslíku a jednak vyšší hodnoty intenzity molekulárního pásu v porovnání s výbojem v křemenném skle. Z této skutečnosti lze usuzovat na větší zastoupení molekulárního kyslíku ve výboji v Pyrexové výbojové trubicí.

Mezi proudovými závislostmi hodnot intenzity elektrického pole E v obou typech výbojové trubice nebyla pozorována výraznější odlišnost. Platnost závěrů práce [28] jsme tak rozšířili do oblasti vyšších tlaků.

Výsledky měření a jejich diskuse

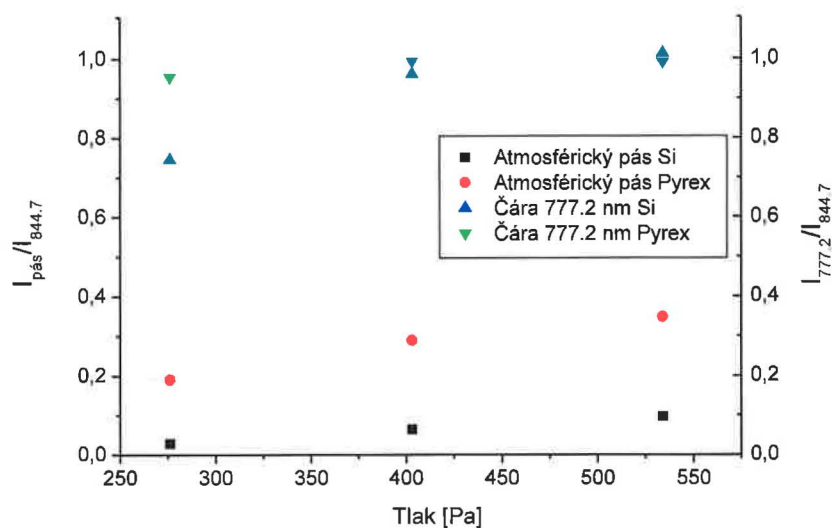


Obr. 5.10 Závislost intenzity čáry 844.7 nm atomárního kyslíku na tlaku a výbojovém proudu v Pyrexu



Obr. 5.11 Srovnání tlakových závislostí v obou výbojových trubicích ($I = 30$ mA)

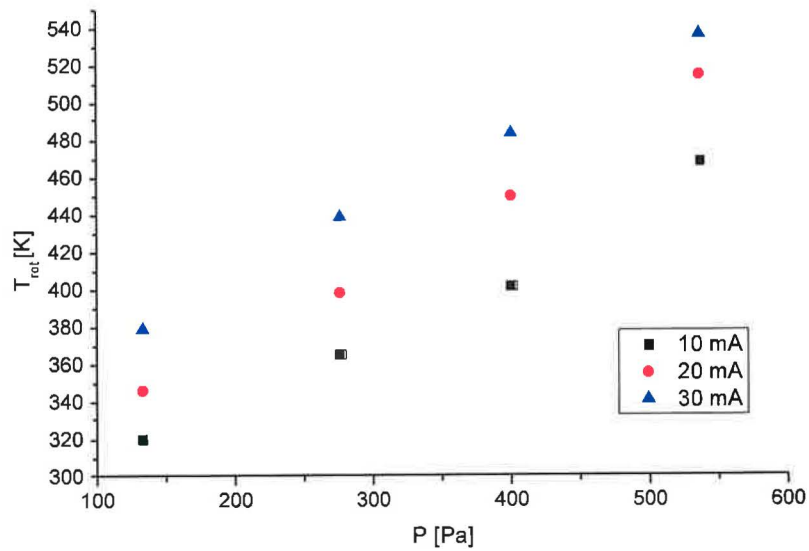
Výsledky měření a jejich diskuse



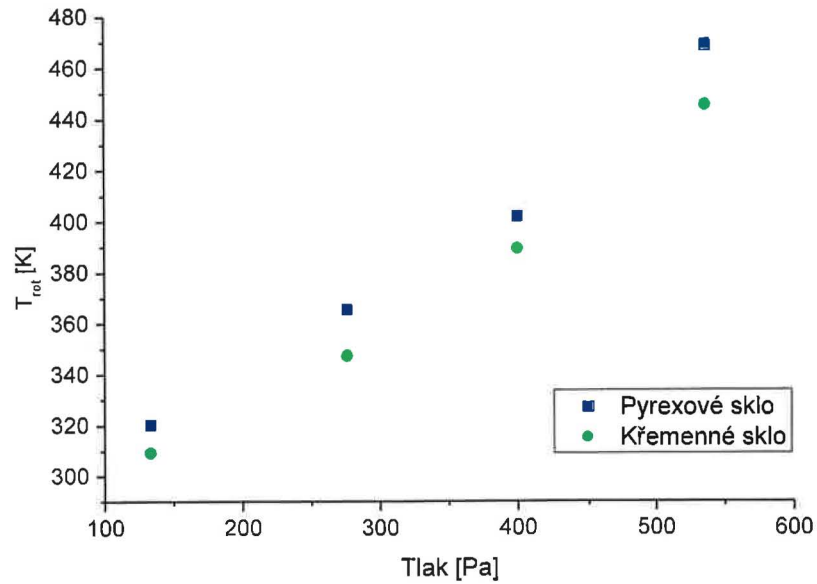
Obr. 5.12 Srovnání tlakových závislostí relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu vzhledem k čáře 844.7 nm v obou výbojových trubicih ($I = 30 \text{ mA}$)

Pro tlakovou závislost rotační teploty T_{rot} v Pyrexu (viz obrázek 5.13) nalzáme podobný průběh jako v křemenné výbojové trubici. Při srovnání na obrázku 5.14 vidíme pro T_{rot} systematicky nižší hodnoty v křemenném skle než ve výbojích v Pyrexu. Tento efekt lze vysvětlit vyšší tepelnou vodivostí křemenného skla (1,38 W/mK) ve srovnání s Pyrexovým (1,14 W/mK).

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.13 Tlaková závislost T_{rot} v Pyrexové výbojové trubici



Obr. 5.14 Porovnání rotační teploty T_{rot} v obou výbojových trubicích
($I = 10 \text{ mA}$)

5.1.2 Měření za vyšších tlaků

V souladu s kapitolou 5.1.1 zavádíme pro potřeby této práce pojem vyšších tlaků pro tlaky nad 600 Pa. Horní hranice zkoumané tlakové oblasti je dána možností používaného elektrického zdroje zapálit a udržet v trubicích doutnavý výboj. V případě našeho experimentálního uspořádání se tedy jedná o oblast 600 - 1000 Pa, neboť při tlaku kyslíku ve výbojové trubici nad 1000 Pa se nám i přes maximální výkon vysokonapěťového zdroje nepodařilo výboj zapálit, a to ani s pomocnou ionizací vakuovou zkoušečkou.

V rámci výše uvedené tlakové oblasti se soustředíme především na popis existence T a H formy kyslíkového výboje a zkoumání přechodu mezi nimi. S ohledem na možnou současnou existenci obou forem v centrální části výbojové trubice (obrázek 4.1) nemůžeme provádět spektrální měření rovnoběžně s optickými osami výbojových trubic. Spektra tak detekujeme ve směru kolmém na optickou osu výbojových trubic, jak naznačuje obrázek 4.5.

Měření byla prováděna při třech různých tlacích kyslíku ve výbojové trubici: 650 Pa, 800 Pa a 950 Pa. Studium vlastností kyslíkového výboje při těchto tlacích rozdělíme na dvě části podle materiálu výbojové trubice. Nejprve se budeme zabývat křemennou výbojovou trubicí, získané výsledky následně srovnáme s trubicí z Pyrexového skla.

Poznamenejme na tomto místě, že veškeré dřívější spektrální studie T a H formy byly prováděny pouze v Pyrexovém skle. Předkládaná diplomová práce tak v tomto ohledu přináší zcela originální výsledky.

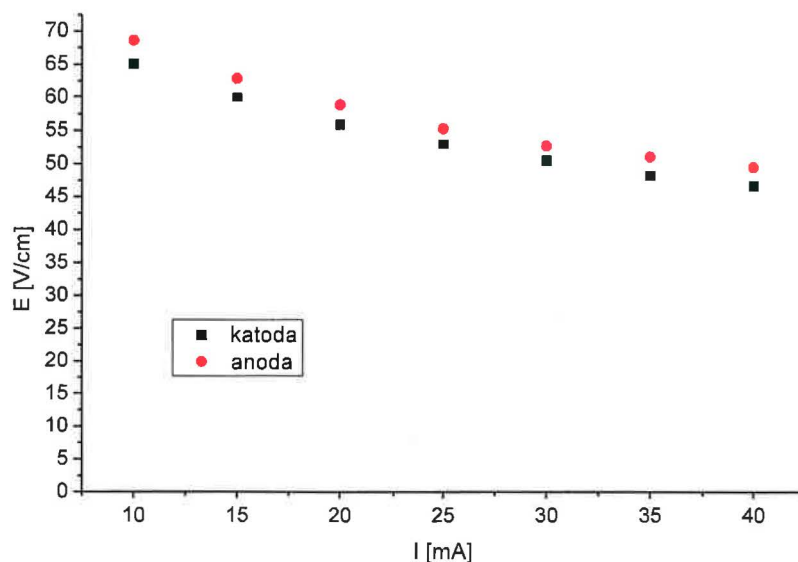
5.1.2.1 Výboj v křemenné trubicí

V případě křemenné výbojové trubice bylo nejprve oběma dvojicemi sond (označených dále – podle elektrody, s níž dvojice sond sousedí – jako *katodové* respektive *anodové*) změřeno podélné elektrické pole E pro výbojové proudy do 40 mA. Následně byla kolmo na optickou osu výbojové trubice detekována emisní spektra pocházející postupně z oblasti katodové respektive anodové dvojice sond (viz obrázek 4.5). Získaná spektra tak vypovídají přímo o úseku výbojové trubice, ve kterém známe hodnotu podélného elektrického pole. Tento fakt nám umožní přímé srovnání spektrálních charakteristik T a H formy výboje, pokud dokážeme obě formy podle hodnot podélného elektrického pole určit.

Závislost podélného elektrického pole na výbojovém proudu pro tlak 650 Pa je vykreslena na obrázku 5.15. Z obrázku plyne, že se v celé centrální části výbojové trubice vyskytovala pouze H forma. Výboj byl při tomto tlaku stabilní. Tvar závislosti 5.15 odpovídá standardnímu chování kyslíku za nižších tlaků, tedy pokles podélného elektrického pole E s rostoucím výbojovým proudem.

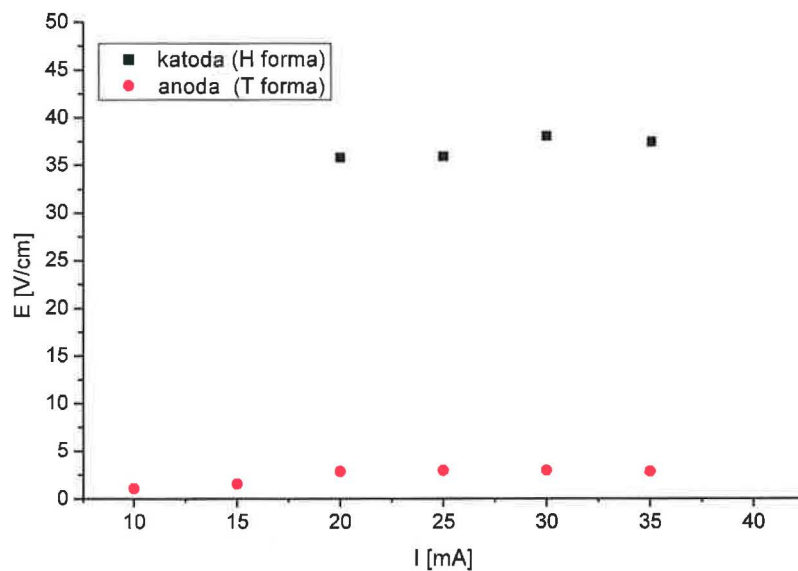
Pozorování T i H formy bylo možné při tlacích 800 Pa a 950 Pa, jak naznačují obrázky 5.16 a 5.17. Při těchto tlacích nebyl doutnavý výboj stabilní. Projevoval se přítomností iontově-akustických vln a proudovou hysterezí přechodu od vysokogradientní H formy k nízkogradientní T formě a naopak. Společným rysem pro oba tlaky pak byla velmi obtížná udržitelnost zapáleného výboje po připojení aparatury měřící velikost podélného elektrického pole k sondám výbojové trubice. Z tohoto důvodu jsme mohli proměřit proudové závislosti podélného pole na obou dvojicích sond a pro oba tlaky pouze v omezené míře. Konkrétně při tlaku 950 Pa jsme stabilizovali výboj pro měření pouze při dvou hodnotách výbojového proudu (obr. 5.17).

Jak vyplývá z obou obrázků, hodnota podélného elektrického pole E se s proudem prakticky nemění.

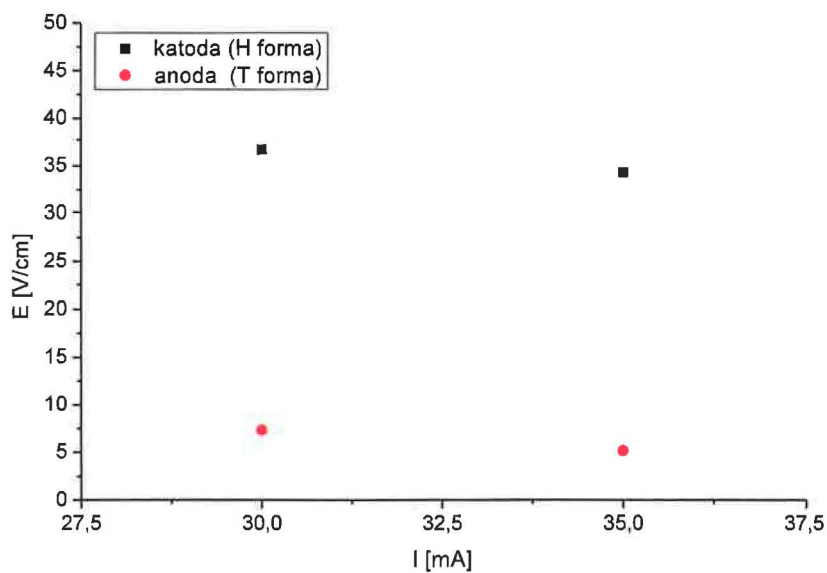


Obr. 5.15 Proudová závislost podélného elektrického pole E v křemenné výbojové trubici ($p = 650 \text{ Pa}$)

Výsledky měření a jejich diskuse

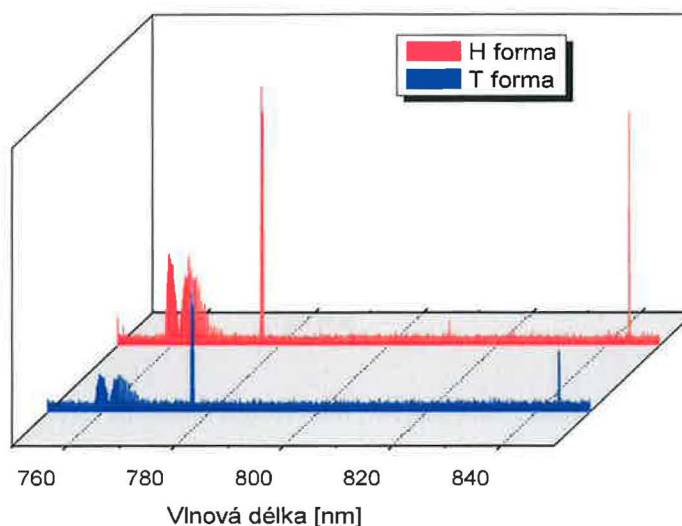


Obr. 5.16 Proudová závislost podélného elektrického pole E v křemenné výbojové trubici ($p = 800 \text{ Pa}$)



Obr. 5.17 Proudová závislost podélného elektrického pole E v křemenné výbojové trubici ($p = 950 \text{ Pa}$)

Z vizuálního hlediska bylo možné obě formy od sebe poměrně dobře odlišit, neboť T forma se vyznačuje výrazně nižší intenzitou záření ve srovnání s H formou, jak dále prokázala emisní spektra (obrázek 5.18).

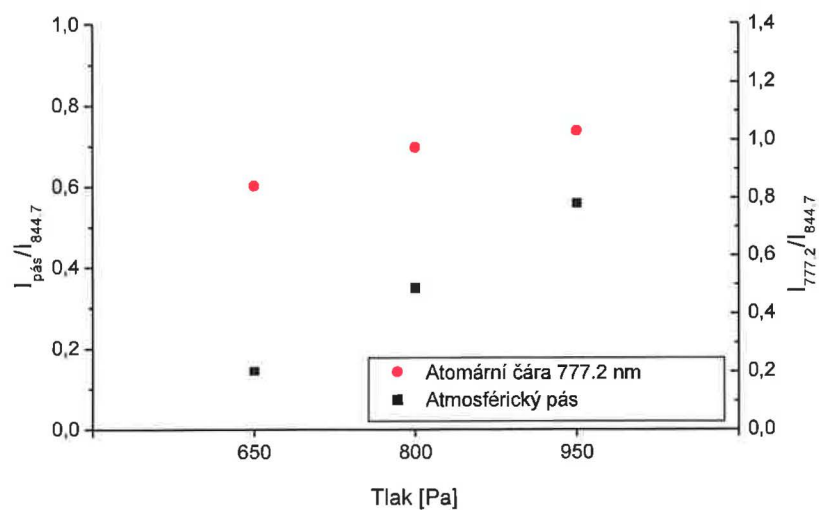


Obr. 5.18 Srovnání kyslíkového spektra v T a H formě kladného sloupce kyslíkového výboje
(křemenná výbojová trubice, $p = 800 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$)

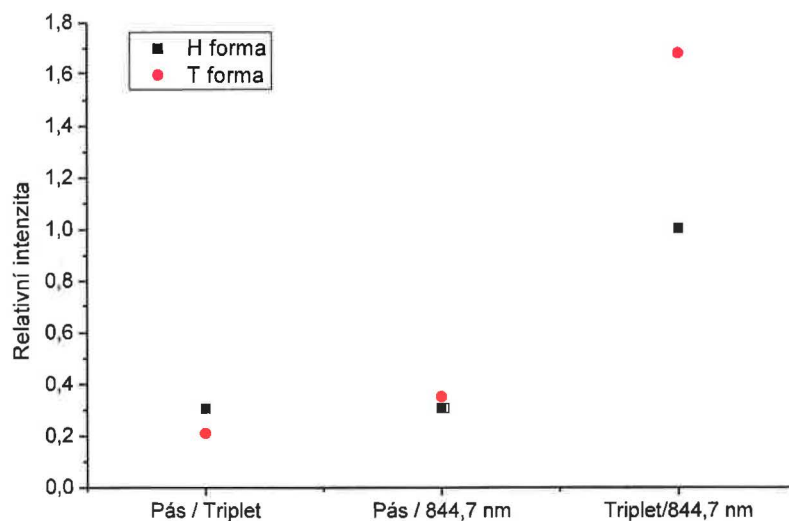
Na obrázku 5.19 je zachycena tlaková závislost relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku vzhledem k čáře 844,7 nm v H formě výboje. Vidíme, že s rostoucím tlakem stoupá relativní zastoupení molekulárního kyslíku vůči atomárnímu tripletu 777,2 nm i 844,7 nm, což je ve shodě s výsledky získanými pro nižší tlaky.

Obrázek 5.20 pak ukazuje srovnání všech kombinací relativních intenzit zkoumaných spektrálních čar pro T i H formu. Na základě analýzy obrázku 5.20 můžeme pro srovnání naměřených emisních spekter T a H formy stejnosměrného doutnavého výboje v křemenné výbojové trubici vyslovit následující závěr:

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.19 Tlaková závislost relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku vzhledem k čáře 844,7 nm (křemenná výbojová trubice, H forma, $I = 30$ mA)



Obr. 5.20 Srovnání relativních intenzit zkoumaných kyslíkových čar pro T i H formu v křemenné výbojové trubici ($p = 950$ Pa, $I = 30$ mA)

V H formě kladného sloupce doutnavého výboje se relativní poměr atomárního tripletu kyslíku vzhledem k čáře 844,7 nm blíží k jedničce, což odpovídá přibližně stejné hodnotě intenzity obou čar. Relativní poměr intenzity hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku je tedy srovnatelný s relativním poměrem hlavy pásu a atomární čáry 844,7 nm. V T formě oproti předchozímu atomární triplet čáru 844,7 nm značně převyšuje, přičemž poměr intenzity hlavy atmosférického pásu ku čáře 844,7 nm se vzhledem k H formě prakticky nemění. Z toho vyplývají rozdílné poměry intenzity hlavy atmosférického pásu ku jednotlivým atomárními čarám.

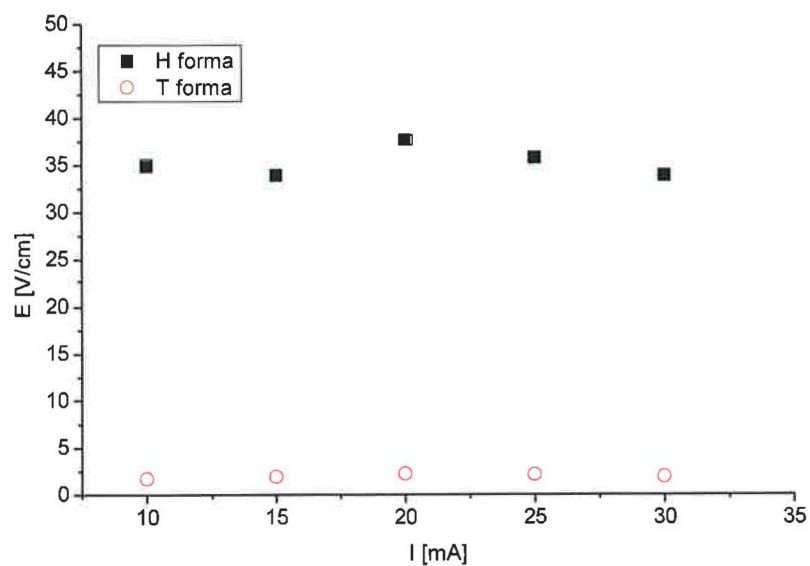
5.1.2.2 Výboj v Pyrexové výbojové trubici. Srovnání obou materiálů.

Postup měření v případě Pyrexové výbojové trubice byl obdobný jako postup u výbojky z křemenného skla. Nejprve jsme tedy oběma dvojicemi sond změřili podélné elektrické pole E , abychom následně kolmo na optickou osu výbojové trubice detekovali emisní spektra.

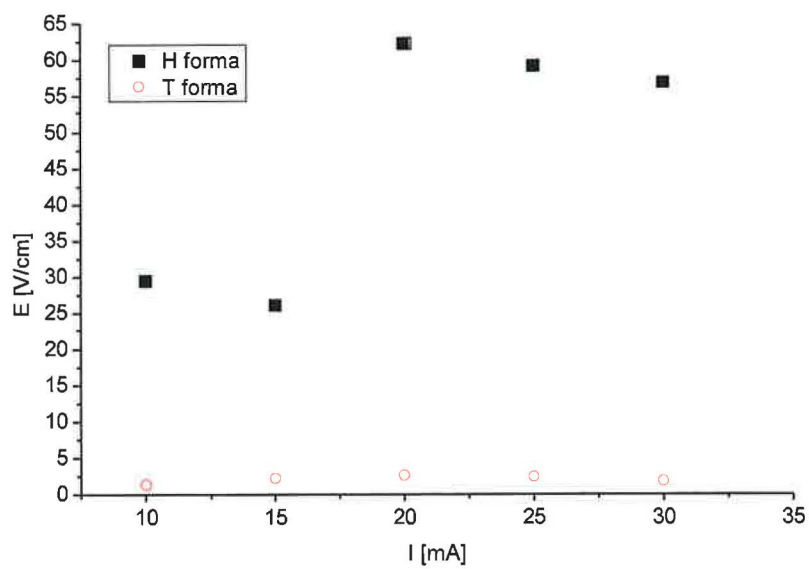
Závislosti podélného elektrického pole na výbojovém proudu pro tlaky 650 Pa, 800 Pa a 950 Pa ukazují po řadě obrázky 5.21-5.23. Vidíme, že narozdíl od křemenné výbojové trubice jsme T i H formu detekovali již pro nejnižší z uváděných tlaků. Podobně jako v křemenné výbojce byl výboj provázen iontově-akustickými vlnami, rovněž byla pozorována hysterese přechodu mezi oběma formami výboje.

Z obrázků 5.21 a 5.23 vyplývá, že podélné pole se s výbojovým proudem podobně jako v křemenné trubici prakticky nemění. Obrázek 5.22 pak v H formě zachycuje přechodovou oblast k T formě.

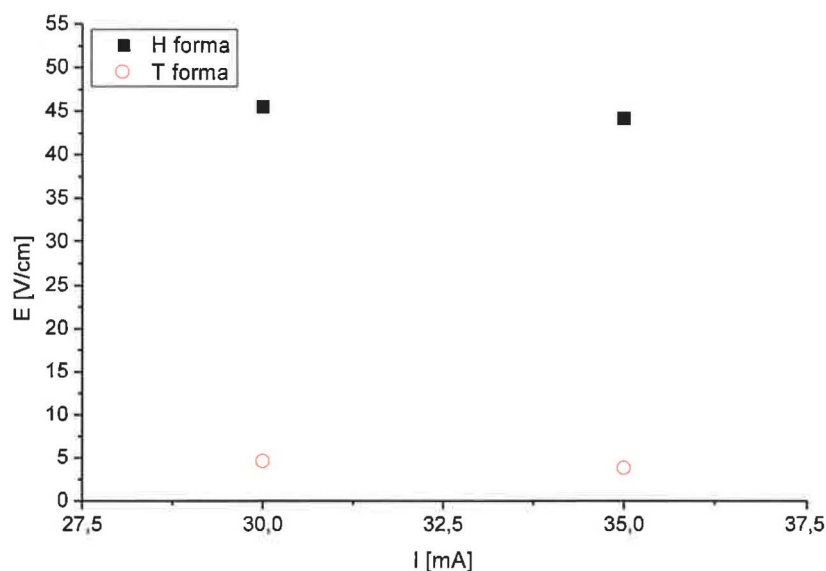
Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.21 Proudová závislost podélného elektrického pole E v Pyrexové výbojové trubici ($p = 650$ Pa)



Obr. 5.22 Proudová závislost podélného elektrického pole E v Pyrexové výbojové trubici ($p = 800$ Pa)



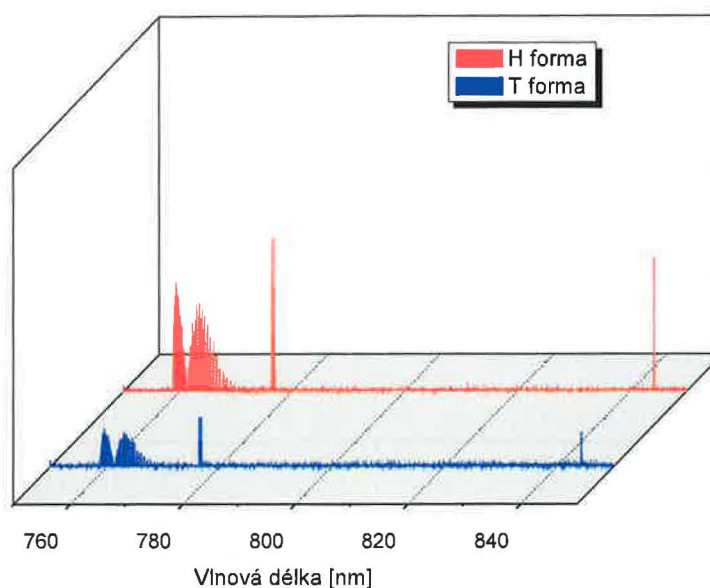
Obr. 5.23 Proudová závislost podélného elektrického pole E
v Pyrexové výbojové trubici ($p = 950 \text{ Pa}$)

Vizuální odlišení obou forem bylo v Pyrexu možné podobně jako v křemenné výbojce na základě výrazně nižších hodnot intenzity záření T formy ve srovnání s H formou. Ukázkou kyslíkového spektra obou forem v Pyrexovém skle zobrazuje obrázek 5.24.

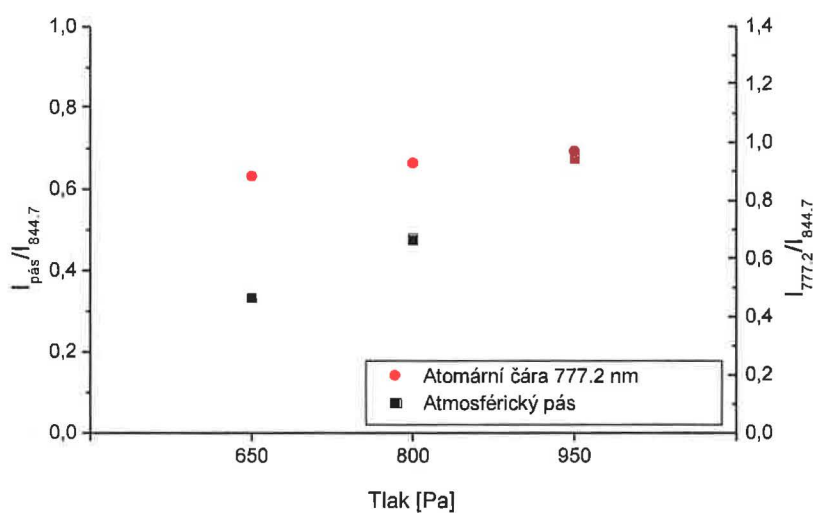
Obrázek 5.25 zachycuje tlakovou závislost relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku vzhledem k čáře 844,7 nm v H formě výboje. Podobně jako v křemenné výbojové trubici vidíme, že s rostoucím tlakem stoupá relativní zastoupení molekulárního kyslíku vůči atomárnímu tripletu 777,2 nm i 844,7 nm, což je opět ve shodě s výsledky získanými pro nižší tlaky. Stejně tak je dobře pozorovatelné výraznější zastoupení molekulárního kyslíku v Pyrexové výbojové trubici.

V analogii s obrázkem 5.20 je na obrázku 5.26 zachyceno srovnání všech kombinací relativních intenzit zkoumaných spektrálních čar pro T i H formu.

Výsledky měření a jejich diskuse

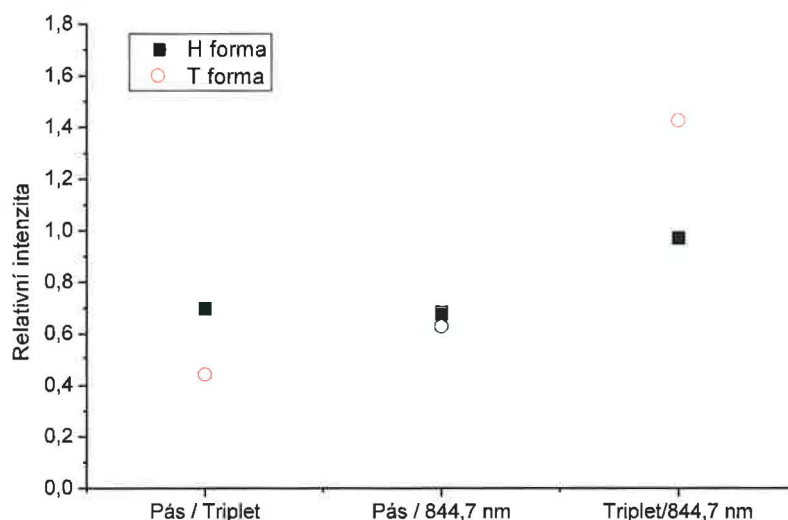


Obr. 5.24 Srovnání kyslíkového spektra v T a H formě kladného sloupce kyslíkového výboje
(Pyrexová výbojová trubice, $p = 800 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$)



Obr. 5.25 Tlaková závislost relativních intenzit hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku vzhledem k čáře 844,7 nm
(Pyrexová výbojová trubice, H forma, $I = 30 \text{ mA}$)

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.26 Srovnání relativních intenzit zkoumaných kyslíkových čar pro T i H formu v Pyrexové výbojové trubici
($p = 950 \text{ Pa}$, $I = 30 \text{ mA}$)

Analýzou obrázku 5.26 dospíváme k několika důležitým závěrům:

- V H formě kladného sloupce doutnavého výboje opět nacházíme srovnatelné hodnoty intenzit čar 777,2 nm a 844,7 nm. Relativní poměr intenzity hlavy atmosférického pásu a atomárního tripletu kyslíku tedy odpovídá relativnímu poměru hlavy pásu a atomární čáry 844,7 nm. T forma je stejně jako v křemenném skle charakterizována výrazně větší hodnotou intenzity atomárního kyslíkového tripletu vůči čáře 844,7 nm. Poměr intenzity hlavy atmosférického pásu ku čáře 844,7 nm se vzhledem k H formě prakticky nemění, a tedy poměry intenzity hlavy atmosférického pásu ku jednotlivým atomárním čarám jsou rozdílné.
- Vlastnosti emisních spekter T a H formy jsou tedy kvalitativně stejné ve výbojových trubicích z obou použitých materiálů.
- V Pyrexovém skle nabývají poměry hlavy atmosférického pásu molekulárního kyslíku vůči atomárním spektrálním čarám větší hodnoty než ve skle křemenném, a to pro obě formy výboje. V T i H formě pozitivního sloupce doutnavého kyslíkového výboje je tedy v Pyrexovém skle oproti křemennému výrazněji zastoupen molekulární kyslík.

5.2 Výboj ve směsích kyslíku s argonem

Při studiu vlastností stejnosměrného doutnavého výboje ve směsích kyslíku s argonem se budeme opírat především o práci [26], neboť jak tato studie při srovnávání výbojů v kyslíku dvou různých výrobců ukázala, hraje spektrální čistota komerčně dodávaného plynu významnou roli pokud jde o emisní spektra. S ohledem na skutečnost, že ve shodě s autory [26] používáme plyny firmy Linde s garantovanou spektrální čistotou 5.0, tvoří zmíněná práce dobrý základ pro porovnání s našimi výsledky.

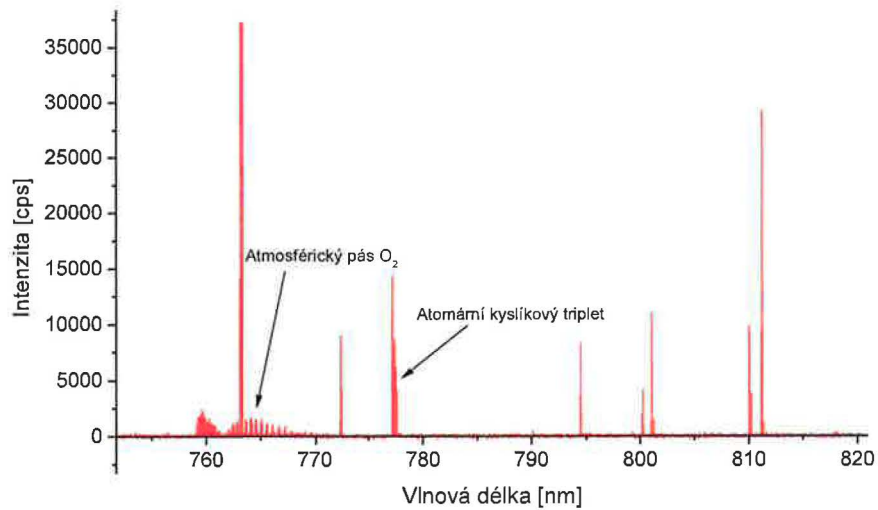
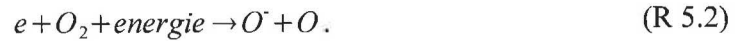
Měření parametrů výboje v kyslíkoargonových směsích jsme prováděli při dvou různých totálních tlacích směsi plynů ve výbojové trubici. Tlak 400 Pa jsme zvolili jako pilotní hodnotu tlaku z oblasti tzv. nižších tlaků, zavedených na začátku kapitoly 5.1, stejně jako tlak 950 Pa reprezentuje vyšší tlaky, definované tamtéž. V rámci zadání této diplomové práce bylo naším cílem nahlédnout na chování stejnosměrného doutnavého výboje jednak v kyslíku s malým množstvím příměsi argonu, a jednak studium opačného extrému, tedy studium stejnosměrného doutnavého výboje v argonu s malým množstvím příměsi kyslíku. Při obou hodnotách celkového tlaku plynné náplně výbojové trubice jsme zvolili poměr příměs:plyn rovný 1:19. Při celkovém tlaku 950 Pa jsme s ohledem na možný výskyt T i H formy kyslíkového výboje použili i poměr 1:1. Zjišťování závislosti parametrů výboje na vzájemném koncentračním poměru kyslíku a argonu ve směsi bylo prováděno ve výbojových trubicích z obou výše uváděných materiálů.

5.2.1 Charakteristika spektra

Emisního spektra získaná v čistém argonu se pro oba uváděné tlaky vyznačují společnými rysy. Jedná se o skupinu poměrně slabě intenzivních čar v oblasti okolo 400 nm (například čáry 434,5 nm nebo 415,9 nm) a zejména pak množství výrazných čar v oblasti 700 - 850 nm. Uváděné spektrální čáry odpovídají neutrálnímu atomu Ar.

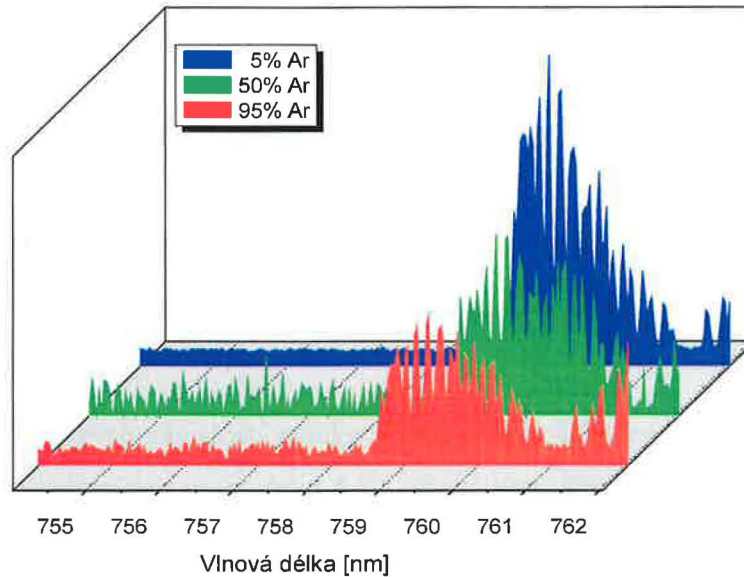
Ve směsích kyslíku a argonu je možné pozorovat překryvy argonových a kyslíkových spekter, jak je vidět například na obrázku 5.27. Společným znakem obou pracovních tlaků je skutečnost, že s vyšším podílem argonu ve směsi se snižuje intenzita atmosférického pásu molekulárního kyslíku, jak je vidět na obrázku 5.28. Tento efekt podle [45] vysvětlujeme jednak disociativní excitací vybuzenými atomy Ar* (R 5.1) a jednak disociativní ionizací

(R 5.2) za dodání energie 3 eV. Tuto energii může dodat značný počet kvantových přechodů mezi energetickými stavy neutrálního atomu Ar a jednonásobného atomárního iontu Ar^+ v rozmezí vlnových délek 415,8 - 435,6 nm.



Obr. 5.27 Část spektra kyslíkoargonové směsi 50:50

($p = 950\ Pa$, $I = 20\ mA$, Pyrex)



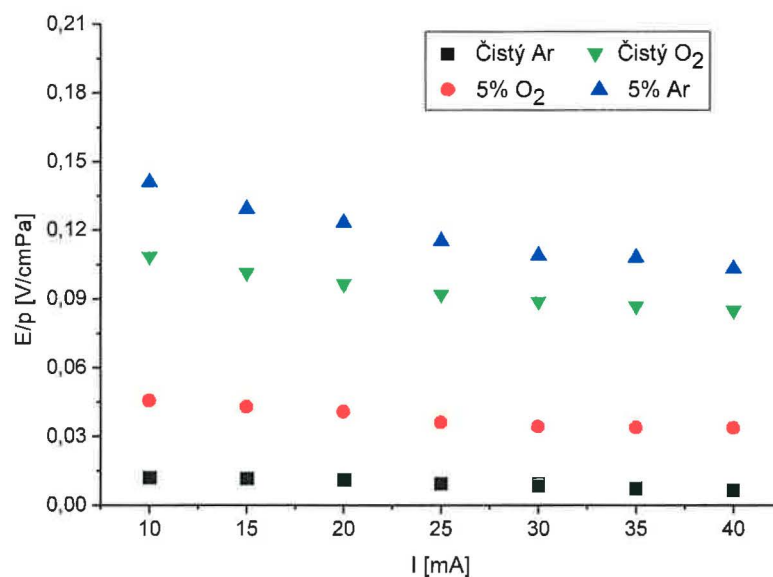
Obr. 5.28 Hlava atmosférického pásu při různém složení pracovní směsi

($p = 400\ Pa$, $I = 20\ mA$, Pyrex)

5.2.2 Měření při celkovém tlaku plynné směsi 400 Pa

Emisní spektrum lze obecně charakterizovat odstavcem 5.2.1. Pro oba použité poměry kyslíku a argonu ve směsi byl výboj při tomto tlaku stabilní, odpovídající H formě pozitivního sloupce. Z tohoto důvodu byla spektrální měření prováděna rovnoběžně s optickými osami výbojových trubic (viz obrázek 4.4).

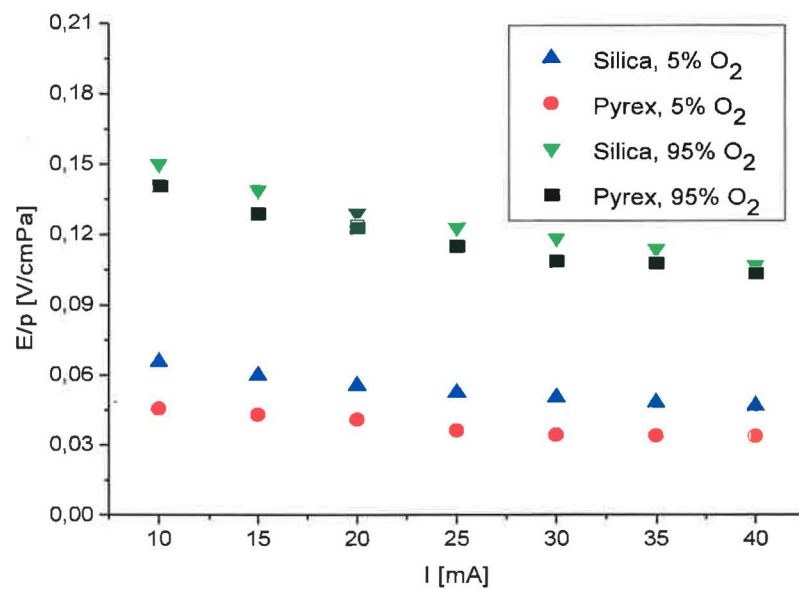
Na obrázku 5.29 je znázorněna proudová závislost redukovaného elektrického pole E/p pro různé složení pracovního plynu. Z obrázku je patrný pokles pole s rostoucím proudem. Dále vidíme nárůst redukovaného elektrického pole po přidání 5% argonu do kyslíku a následný pokles pole s rostoucím zastoupením argonu.



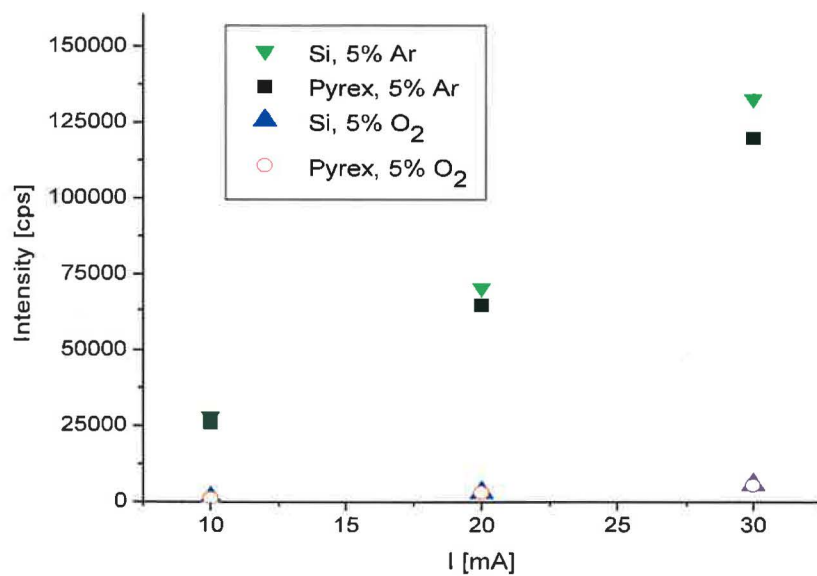
Obr. 5.29 Proudová závislost redukovaného elektrického pole E/p pro různé složení pracovního plynu (Pyrex, $p = 400$ Pa)

Porovnání proudových závislostí redukovaného elektrického pole z pohledu materiálu výbojové trubice je vykresleno na obrázku 5.30. Jak vidíme, křivka závislosti má podobný průběh v obou typech skla.

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.30 Proudová závislost redukovaného elektrického pole E/p pro obě výbojové trubice různé složení pracovního plynu ($p = 400 \text{ Pa}$)



Obr. 5.31 Proudová závislost intenzity spektrální čáry 777,4 nm pro obě výbojové trubice a různé složení pracovního plynu ($p = 400 \text{ Pa}$)

Obrázek 5.31 zobrazuje proudovou závislost intenzity atomárního kyslíkového tripletu 777,4 nm pro obě výbojové trubice. V obou typech výbojové trubice intenzita tripletu 777,4 nm roste s výbojovým proudem. Navíc pozorujeme odchylky mezi hodnotami intenzity tohoto tripletu v jednotlivých výbojových trubicích, a to tím výraznější, čím větší je podíl kyslíku ve směsi. Tento jev vysvětlujeme tak, že s větším podílem argonu ve směsi se tento více adsorbuje na stěnu výbojky, kde brání reasociaci kyslíkových atomů a tím stírá vliv materiálu stěny výbojové trubice.

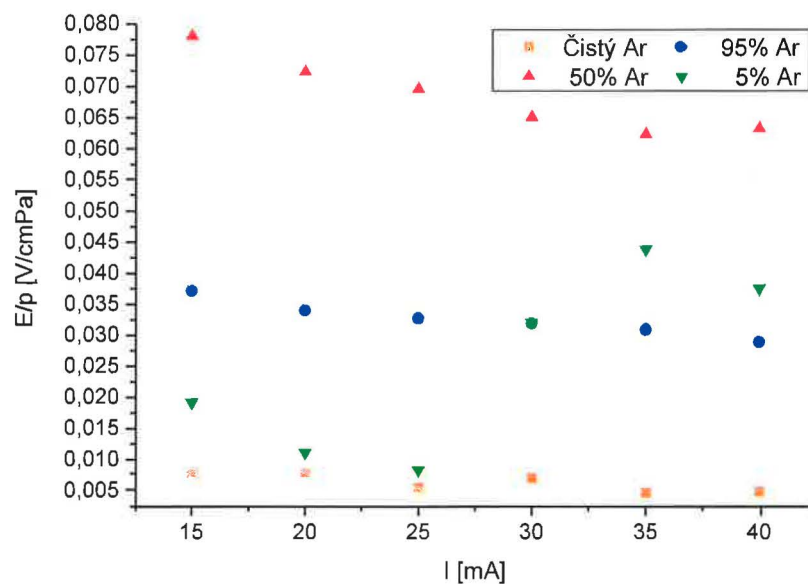
5.2.3 Měření při celkovém tlaku plynné směsi 950 Pa

Při studiu doutnavého výboje ve směsi kyslíku s argonem při celkovém tlaku plynu 950 Pa jsme se snažili především posoudit vliv podílu argonu ve směsi na možnost výskytu T i H formy výboje. Při tomto tlaku jsme studovali nejen poměr 1:19 obou složek, ale i směs se stejným zastoupením obou plynů.

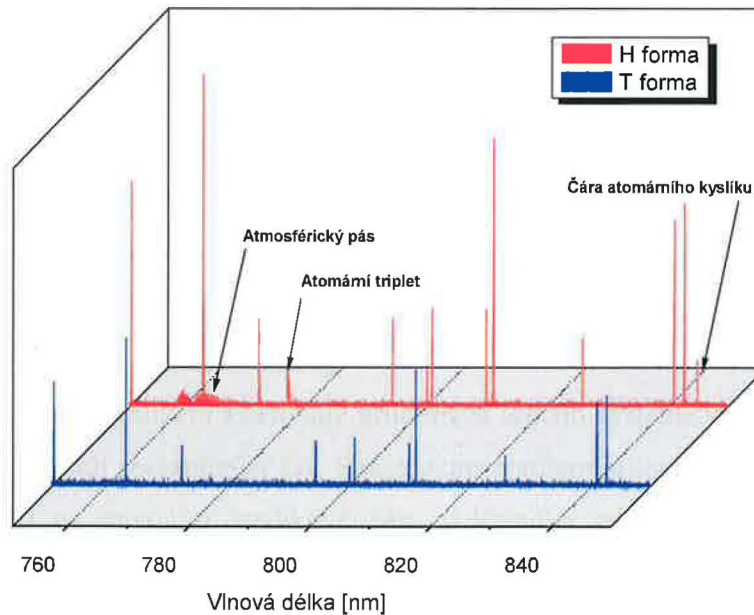
Proměřením hodnot podélného elektrického pole v oblasti katodových i anodových sond (viz odstavec 5.1.2.1) jsme existenci obou forem zaznamenali pouze při 5% zastoupení argonu ve směsi. Při tomto podílu argonu ve směsi byl výboj provázen přítomností iontově-akustických vln a vrstev okolo sond, které při snižování výbojového proudu postupně vymizely. Pro ostatní případy podílu argonu ve směsi jsme našli pouze H formu výboje. Porovnání velikostí redukovaného elektrického pole v H formě pro různá složení pracovní směsi vidíme na obrázku 5.32. Jak z tohoto obrázku vyplývá, redukované pole E/p nabývá svých maximálních hodnot při 50% zastoupení argonu ve směsi. S dalším nárůstem podílu tohoto plynu ve směsi hodnoty E/p systematicky klesají. Pro výbojové proudy 15 - 25 mA je pro 5 % Ar ve směsi na obrázku 5.32 dobře patrný přechod mezi T a H formou. Obrázek také potvrzuje očekávanou klesající proudovou závislost E/p . Uvedené závěry platí jak pro křemennou, tak i pro Pyrexovou výbojovou trubici.

Spektrální charakteristiky směsí odpovídají výsledkům získaným pro celkový tlak směsi 400 Pa pro oba materiály skla výbojových trubic. Ukázka spektra T a H formy ve směsi kyslíku s argonem je znázorněna na obrázku 5.33. Kromě celkově nižší intenzity spektra v T formě si můžeme povšimnout, že v rámci dané koncentrace argonu ve směsi zůstávají v platnosti i závěry o vzájemných poměrech intenzit zkoumaných spektrálních čar a pásu kyslíkového spektra, ke kterým jsme v kapitole 5.1.2 dospěli pro stejnosměrný doutnavý výboj v čistém kyslíku.

Výsledky měření a jejich diskuse



Obr. 5.32 Proudová závislost redukovaného elektrického pole E/p v H formě pro různé složení pracovního plynu (křemená výbojová trubice, $p = 950$ Pa)



Obr. 5.33 Srovnání spektra v T a H formě kladného sloupce výboje ve směsi kyslíku s 5% zastoupením argonu (křemenná výbojová trubice, $p = 800$ Pa, $I = 20$ mA)

Závěr

Předkládaná práce přináší především ucelenou a systematickou studii stejnosměrného doutnavého výboje v kyslíku za středních tlaků do 950 Pa ve srovnání s tlaky nízkými (cca do 300 Pa) pomocí metody optické emisní spektroskopie a v omezené míře i dvousondových měření.

V souladu se zadáním této diplomové práce byla pozornost věnována studiu vlastností výbojového plazmatu v závislosti na parametrech výboje (tj. na tlaku a výbojovém proudu), a na materiálu, z něhož jsou vyrobeny výbojové trubice (křemenné respektive Pyrexové sklo). Byly zkoumány i vlastnosti ve směsi kyslíku s argonem v závislosti na poměru zastoupení obou složek ve směsi.

Bylo zjištěno, že přítomnost nečistot výrazně ovlivňuje hodnotu intenzity atmosférického pásu kyslíkové molekuly v důsledku deexcitace během srážek s částicemi příměsí. Atmosférický pás tak při nedostatečné vakuové čistotě aparatury nemusí být v emisním spektru vůbec patrný.

Studium vlastností výboje ve dvou různých výbojových trubicích ukázalo, že materiál stěn významně ovlivňuje hodnoty intenzit spektrálních čar atomárního kyslíku. Tento efekt nabývá na významu s rostoucím tlakem. Nad rámec zadání diplomové práce byla pomocí optické emisní spektroskopie v obou výbojových trubicích určena rotační teplota T_{rot} v celém tlakovém rozsahu. Tato teplota přibližně odpovídá kinetické teplotě neutrálních částic ve výboji. Jak bylo zjištěno, v obou výbojových trubicích je T_{rot} rostoucí funkcí tlaku i výbojového proudu. Odlišné hodnoty T_{rot} v obou výbojkách vysvětlujeme rozdílnou tepelnou vodivostí skel, z nichž jsou výbojové trubice vyrobeny.

Ve směsi argonu s kyslíkem způsobuje přítomnost argonu systematický pokles intenzit zkoumaných kyslíkových spektrálních čar. S rostoucím podílem argonu ve směsi je zároveň snižován vliv stěn na atomární kyslíkové čáry v důsledku zaplnění volných míst pro reasociaci kyslíku na stěně argonovými atomy.

Závěr

Důležitou součástí výsledků předkládané práce je studium vlastností T a H formy kyslíkového výboje. V obou výbojových trubicích byly nalezeny charakteristické vzájemné poměry intenzit studovaných spektrálních čar. V obou formách zůstává stejný poměr intenzity hlavy atmosférického pásu ku atomárnímu tripletu 777,2 nm. H forma vyznačuje srovnatelnými intenzitami obou atomárních čar, zatímco v T formě atomární triplet čáru 844,7 nm výrazně převyšuje. V T formě se tedy poměr hlavy atmosférického pásu ku atomárnímu tripletu 777,2 nm výrazně liší od poměru hlavy atmosférického pásu ku atomární čáře 844,7 nm.

Výsledky této práce týkající se směsi kyslíku s argonem byly prezentovány na mezinárodní konferenci a časopisecky publikovány (viz [S2]). Tento článek je spolu s vlastní diplomovou prací ve formátu PDF uložen na CD nosiči v obálce na zadní vnitřní straně vazby. Článek o T a H formě se v současné době připravuje.

Ve studiu T a H formy pozitivního sloupce kyslíkového doutnavého výboje budu pokračovat v rámci své doktorské disertační práce. Kromě podrobnější analýzy emisních spekter se budeme zabývat i studiem poměru výskytu negativních iontů a elektronů (pomocí jednosondových a dvousondových měření) a dále pak studiem ambipolární difuze v obou formách, což (jak doufáme) přispěje k vysvětlení mechanismu vzniku a existence obou forem výboje.

Publikace autora ve vědeckých časopisech

- S1. Schmiedt, L., Kylián, O., Hrachová, V., Kaňka, A.: **Study of properties of CO₂ laser mixture**, *Czech. J. Phys.* **54** (2004), Suppl. C, 816.
- S2. Schmiedt, L., Kaňka, A., Hrachová, V.: **Study of properties of O₂-Ar mixture in DC glow discharge at medium pressures**, *Czech. J. Phys.* **56** (2006), Suppl. B, 1040.

Seznam použité literatury

- [1] Coburn, J.W., Chen, M.: J. Appl. Phys. **51** (1980), 3134.
- [2] DiMauro, L.F., Gottscho, R.A., Miller, T.A.: J. Appl. Phys. **56** (1984), 2007.
- [3] Premachandran, V.: Appl. Phys. Lett. **58** (1991), 1600.
- [4] Morimoto, T.: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993), Part 1-3A, 1253.
- [5] Wen-an Loong: J. Appl. Phys. **30** (1991), 7B, 1319.
- [6] Musil, J., Matouš, J., Rajský, A.: Czech. J. Phys. **43** (1993), 533.
- [7] Muralidhar, G.K., Mohan, R.G., Menon, A.G., Mohan, S.: Thin Solid Films **224** (1993), 137.
- [8] Seeliger, R., Wichman, A.: Annalen der Physik **9** (1951), 235.
- [9] Řezáčová, V.: Czech. J. Phys. **B 20** (1970), 126.
- [10] Kaňka, A.: *Studium procesů v binární směsi s elektronegativním plynem*, PhD. Thesis, MFF UK, Praha, 1996.
- [11] Güntherschulze, A.: Zeitschrift der Physik **42** (1927), 763.
- [12] Seeliger, R.: Zeitschrift für Naturforschung **8a** (1953), 74.
- [13] Pearse, R.W.B., Gaydon, A.G.: *The Identification of Molecular Spectra*, Whitefriars Ltd., London, 1971.
- [14] Šícha, M., Pekárek, L.: Czech. J. Phys. **B 10** (1960), 749.
- [15] Vicharev, A.L., Ivanov, O.A., Kuzněcov, O.Ju., Stepanov, A.N.: Fyzika plazmy **15** (1989), 838.
- [16] Sabadil, H.: Beitr. Plasmaphys. **13** (1973), 235.
- [17] Arutunyan, G.G., Galechyan, G.A., Tavakalyan, L.B.: Beitr. Plasmaphys. **23** (1983), 271.
- [18] Keren, H., Avivi, P., Dothan, F.: Physics Letters **56A** (1976), 85.
- [19] Hrachová, V., Langr, A.: Proceedings of 18th ICPIG (1987), Swansea, Great Britain, 776.
- [20] Kocian, P., Mayor, J.M.: Proceedings of 13rd ICPIG (1977), Berlin, Germany, 253.
- [21] Hrachová, V., Kylián, O., Kaňka, A.: Vacuum **76** (2004), 433.
- [22] Gousset, G., Ferreira, C.M., Pinheiro, M., Sá, P.A., Touzeau, M., Vialle, M., Loureiro, J.: J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991), 290.

- [23] Hrachová, V.: Proceedings of 15th ICPIG (1981), Minsk, SSSR, 709.
- [24] Hrachová, V.: Proceedings of 17th ICPIG (1985), Budapest, Hungary, 834.
- [25] Hrachová, V., Kaňka, A., Tichý, M., Kudrna, P.: *Le Vide suppl.* B 291 (1999), 215.
- [26] Hrachová, V., Kaňka, A.: *Vacuum* **48** (1997), 689.
- [27] *Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R.C.Weast, 54th edition, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973-1974.
- [28] Kylián, O.: *Studium doutnavého výboje ve směsích molekulárních plynů*, PhD. Thesis, MFF UK, Praha, 2003.
- [29] Diamy, A.M., Legrand, J.C., Al Andari, J.: *New J. Chem.* **21** (1997), 177.
- [30] Pagnon, D., Amarin, J., Nahorny, J., Touzeau, M., Vialle, M.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995), 1856.
- [31] Zvoníček, V., Tálský, A.: Proceedings of WDS'95 (1995), 231.
- [32] Cartry, G., Magne, L., Cernogora, G., Touzeau, M., Vialle, M.: Proceedings of 23rd ICPIG (1997), Toulouse, France, II-70.
- [33] Gomez, S., Steen, P.G., Graham, W.G.: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 19.
- [34] Klopovskiy, K.S., Lopaev, D.V., Rakhimov, A.T., Rakhimova, A.T., Smirnov, A.V.: Proceedings of 16th ESCAMPING (2002), Grenoble, 171.
- [35] Gousset, G., Touzeau, M., Vialle, M., Ferreira, C.M.: *Plasma Chem. Plasma Proc.* **5** (1985), 189.
- [36] Magne, L., Coitout, H., Cernogora, G., Gousset, G.: *J. Physique* **III.3** (1993), 1871.
- [37] Veis, P., Cernogora, G.: *Czech. J. Phys.* **48** (1998), 75.
- [38] Sabadil, H., Pfau, S.: *Plasma Chem. Plasma Process.* **5** (1985), 67.
- [39] Linnett, J.W., Marsden, F.R.S., Marsden, D.G.H: *Proc. R. Soc.* **A234** (1956), 489.
- [40] Wickramanayka, S., Hosokawa, N., Hatanka, Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991), 2897.
- [41] Cartry, G., Magne, L., Cernogora, G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999), L53.
- [42] Kim, Y.C., Boudart, M.: *Langmuir* **7** (1991), 2999.
- [43] Touzeau, M., Vialle, M., Zellagui, A., Gousset, G., Lefebvre, M., Pealat, M.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991), 41.
- [44] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure – I. Spectra of Diatomic Molecules* (1957), Van Nostrand, New York.
- [45] Schäfer, K., Synowietz, C.: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III* (1970), Berlin.