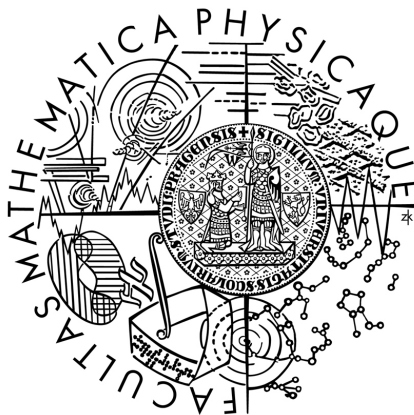


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Matěj Jan Morávek

Vliv složení laserové směsi na výskyt dusíkových pásů

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

Studijní program: Obecná fyzika

2009

Poděkování

Rád bych zde poděkoval docentce Věře Hrachové za vstřícné přijetí na katedře, odborné vedení a ochotu, se kterou se mi po dobu mého studia věnovala. Děkuji i magistru Lukáši Schmiedtovi za jeho čas, který mi ochotně věnoval, a za jeho rady a zkušenosti, jimiž mi pomohl s prací v laboratoři. Děkuji Janě Minaříkové za obrovskou podporu a krásné fotografie.

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

V Praze dne 27. května 2009

Matěj Jan Morávek

Obsah

1	Úvod	6
2	Výboj v plynu	7
2.1	Základy kinetické teorie plynů	7
2.2	Teplota	9
2.3	Doutnavý výboj	10
2.4	Ionizační vlny a vrstvy	12
2.5	Vliv materiálu výbojové trubice	13
3	Laser	15
3.1	Historie	15
3.2	Stimulovaná emise	16
3.3	Princip činnosti laseru	17
3.4	CO ₂ laser	17
4	Teorie měření	20
4.1	Sondová měření v plazmatu	20
4.2	Vibrační a rotační vybuzené stavy molekul	21
4.3	Optická emisní spektroskopie	21
4.4	Určení vibrační teploty	22
5	Metodika měření a zpracování výsledků	25
5.1	Použitá aparatura	25
5.2	Metodika měření	26
5.3	Popis skriptu Tvib pro prostředí MatLab	27
6	Výsledky měření a diskuse	30
6.1	Měření podélného pole ve výboji	30
6.2	Vibrační teplota	30
7	Závěry	38

Literatura	39
Dodatky	40

Název práce: **Vliv složení laserové směsi na výskyt dusíkových pásů**

Autor: Matěj Jan Morávek

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

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

e-mail vedoucího: Vera.Hrachova@mff.cuni.cz

Abstrakt:

Náplní této práce je studium směsi helia, dusíku a oxidu uhličitého hojně užívané ve velmi rozšířeném typu tzv. CO₂ laserů. Jedná se o laser výbojový, kdy obzvláště v případě laserů s menším výkonem jde o klasický výboj doutnavý.

V emisním spektru doutnavého výboje ve výše uvedené směsi se vyskytují pásy tzv. prvního a druhého pozitivního systému dusíkové molekuly. Z těchto pásů, pokud jsou dostatečně intenzivní, se potom dá usuzovat na energetické poměry ve výboji určováním vibrační teploty.

Výzkum bude prováděn měřením vibračního spektra dusíkových molekul v doutnavém výboji pro různé výbojové proudy v různých poměrech plynných složek (počínaje průmyslově používanou směsí LASAL 63).

Klíčová slova: emisní spektroskopie, doutnavý výboj, CO₂ laserová směs.

Title: **Influence of the laser mixture composition on the existence of the dinitrogen bands**

Author: Matěj Jan Morávek

Department: Department of surface and plasma science

Supervisor: Doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.

Supervisor's e-mail address: Vera.Hrachova@mff.cuni.cz

Abstract:

This project studies mixtures of helium, nitrogen and carbon dioxide, widely used in so called CO₂ lasers. These lasers are classified as discharge lasers. In the case of low output lasers is often used a DC glow discharge.

We can find bands so called first and second positive systems of a dinitrogen molecule in an emission spectrum of the glow discharge. It is possible to deduce energetic balance and a vibrational temperature from these bands.

The vibrational temperature was studied by the vibrational spectroscopy of dinitrogen molecule for various discharge currents and pressures and for various distribution of nitrogen in the mixture (we will start with an industrial mixture LASAL 63).

Keywords: emission spectroscopy, DC glow discharge, CO₂ laser mixture.

Kapitola 1

Úvod

Tato práce se zabývá studiem energetických parametrů pozitivního sloupce doutnavého výboje ve směsi plynů, složené z helia, dusíku a oxidu uhličitého v různých poměrech. Zkoumaná směs je široce používána v plynových tzv. CO₂ laserech. Ke zkoumání byla použita metoda optické emisní spektroskopie a metoda dvou sond.

Hlavním předmětem studia bude vibrační teplota molekul N₂. Vibrační teplota charakterizuje vnitřní stav molekul a úzce souvisí s chemickými procesy, probíhajícími v plazmatu výboje. Z chemických reakcí jsou nejpodstatnější ty, které vrací do objemu molekuly CO₂, potřebné k činnosti laseru (viz kapitola 3.4). Při činnosti laseru totiž přirozeně dochází k disociaci molekuly CO₂ na molekulu oxidu uhelnatého CO a kyslík. Naší snahou bude nalezení minimální koncentrace N₂ ve směsi, ze které bude ještě možné určit vibrační teplotu molekul s rozumnou přesností.

Tato práce dále rozvíjí výzkum v naší laboratoři vedený paní docentkou Hrachovou (jedná se především o práce [1], [10], [11], [12] a [17]).

V kapitole číslo 2 jsou uvedeny základní teoretické poznatky o výboji v plynech a výbojovém plazmatu. Kapitola 3 popisuje historii a princip funkce laserů s důrazem na CO₂ laser. Kapitola 4 obsahuje popis použitých experimentálních metod a jejich teoretické podklady. V kapitole 5 je popsána použitá aparatura a postup zpracování výsledků. Výsledky měření a jejich interpretaci pak obsahuje kapitola 6.

Kapitola 2

Výboj v plynu

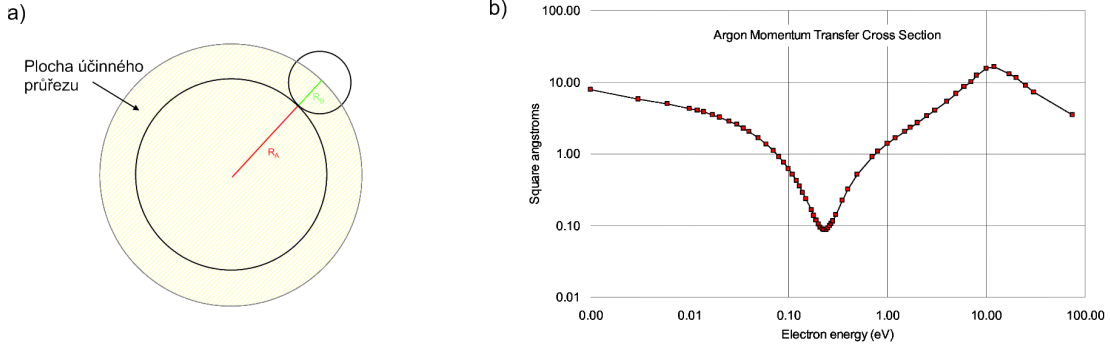
2.1 Základy kinetické teorie plynů

Výbojem v plynu označujeme děj, při kterém se plyn nebo pára stává elektricky vodivým a proudí jimi elektrický proud. Výboj může být stacionární (hodnota elektrického proudu je konstantní) nebo pulzní (elektrický proud má periodický průběh). Při rozboru se v zásadě vychází z teorie ideálního plynu. Ideální plyn sestává z kulových částic, které spolu vzájemně neinteragují jinak, než srážkami. Srážky dělíme na

- **Srážky prvního druhu** - Do srážky vstupuje pouze kinetická energie srážejících se částic. Tyto srážky dále dělíme na pružné (celková kinetická energie částic se během srážky nezmění) a nepružné (dochází k pohlcení části kinetické energie v důsledku ionizace, excitace, disociace...). K těmto srážkám dochází převážně mezi lehkými a těžkými částicemi (foton - atom, elektron - molekula).
- **Srážky druhého druhu** - Do srážky vstupuje také potenciální energie částic. Může tak dojít k přenosu excitace mezi dvěma částicemi, disociativní rekombinací a podobně. K tomuto druhu srážek dochází typicky mezi těžkými částicemi.

Srážky hrají důležitou roli ve výboji - jedná se zdroj nabitých částic v plynu. Pro kvantifikaci srážek se používá veličina zvaná *účinný (srážkový) průřez* σ . Účinný průřez se zavádí pro dvojice částic a popisuje pravděpodobnost, že dojde k určitému typu srážky těchto částic. Uvažme nejprve proud elektronů urychlených elektrickým polem v plazmatu. Elektrony budou narážet do neutrálních atomů podobně, jako se sráží kulečnickové koule (toto přiblížení je hrubé, kvantové efekty však zmíníme později). Neutrální atomy s elektrony interagují až po jejich přiblížení k vnějším vrstvám elektronů. Jednoduchou úvahou můžeme odhadnout efektivní srážkový průřez jako plochu kruhu s poloměrem rovným součtu „poloměru částice přilétající“ a „poloměru částice terčové“ (tyto poloměry mohou být pouze abstraktními veličinami, např. u elektronu) - viz obrázek č. 2.1a [3] -

$$\sigma_{AB} = \pi (R_A + R_B)^2. \quad (2.1)$$



Obrázek 2.1: a) K jednoduchému odvození srážkového průřezu v modelu pevných koulí. b) Ramsauerův jev pozorovaný na srážkovém průřezu v argonu (převzato z [3]).

Takto odhadnutý srážkový průřez nezávisí na energii letících částic, což ovšem nebylo pozorováno. Naopak, pozorování srážek elektronů s částicemi plynu ukazuje, že s rostoucí kinetickou energií elektronu se počet srážek (a tedy i srážkový průřez) snižuje. Tento jev můžeme chápat tak, že rychle letící elektron nestihne účinně zareagovat na pole elektronů a protonů v atomu plynu a proletí kolem takřka bez povšimnutí. Při nižších energiích bývá (zvláště u vzácných plynů) pozorován složitější průběh srážkového průřezu - tzv. Ramsauerovo maximum a minimum. Příčinou je vlnový charakter elektronu, který je tím významnější, čím vyšší kinetickou energii elektron má. Pokud je totiž de Broglieho vlnová délka elektronu, daná vztahem

$$\lambda_B = \frac{h}{p}, \quad (2.2)$$

kde h je Planckova konstanta a p hybnost částice, srovnatelná s rozměrem atomu, dochází k rezonancím a tyto elektrony mohou buď s neutrály silně interagovat, nebo naopak projít takřka bez povšimnutí.

Uvážíme-li vrstvu částic typu B o šířce dx , pak pravděpodobnost nárazu prolétající částice typu A bude mít tvar $N_B \sigma_{AB} dx$, kde N_B je koncentrace částic B . Analogicky počet nárazů mezi svazkem částic typu A a oblakem částic typu B za jednotku času nazveme *srážkovou frekvencí* ν :

$$\nu_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB} v_A, \quad (2.3)$$

kde N_A a N_B jsou koncentrace jednotlivých druhů částic a v_A je rychlost částic A ve svazku. Pokud při srážce dochází k zániku částice (případně jejímu odklonění, tedy ji už nemůžeme zahrnovat do svazku), bude počet takto „ztracených“ částic dN_A za jednotku délky dx roven

$$-dN_A = N_A N_B \sigma_{AB} dx. \quad (2.4)$$

Integrací rovnice (2.4) dostaneme závislost koncentrace částic ve svazku na prošlé dráze

$$N_A(x) = N_A(0)e^{-N_B\sigma_{AB}x}, \quad (2.5)$$

kde $N_A(0)$ je koncentrace svazku v místě „0“ [1]. Ze vztahu (2.5) je vidět, že lze určit srážkový průřez z průběhu koncentrace částic.

Srážkový průřez zavedený výše popsaným způsobem v sobě zahrnuje všechny možné varianty srážky částice A s částicí B . Pokud bychom podrobně znali mechanismy jednotlivých typů srážek (pružná, excitační, ionizační...), mohli bychom také zavést dílčí srážkové průřezy jednotlivých procesů.

Protože srážkový průřez závisí kromě energie také na jiných fyzikálních vlastnostech srážejících se částic (především se jedná o hmotnost a elektrický náboj), budou se srážkové průřezy elektronů s neutrály a iontů s neutrály výrazně lišit (obecně lze říci, že srážkový průřez iontů bývá o několik řádů vyšší [1]).

Se srážkovou frekvencí ν zavedenou vztahem (2.3) souvisí veličina zvaná *střední volná dráha* λ . Tato veličina vyjadřuje, jakou vzdálenost nejpravděpodobněji proletí částice typu A v oblaku částic typu B , aniž by se s nějakou částicí srazila. Jednoduchou úpravou rovnice (2.3) odvodíme vztah (viz [3])

$$\lambda = \frac{1}{N_A N_B \sigma_{AB}}. \quad (2.6)$$

2.2 Teplota

Podle kinetické teorie plynů se částice plynu ve stacionárním stavu pohybují chaoticky a rovnoměrně ve všech směrech. Velikost jejich rychlostí je také náhodná, avšak rozložení rychlostí odpovídá Maxwell-Boltzmannovu rozdělení. To znamená, že střední počet částic s velikostí rychlosti v intervalu $(v, v + dv)$ je dán vztahem

$$dN(v) = f_{MB}(v, T)dv, \quad (2.7)$$

$$f_{MB}(v, T) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (2.8)$$

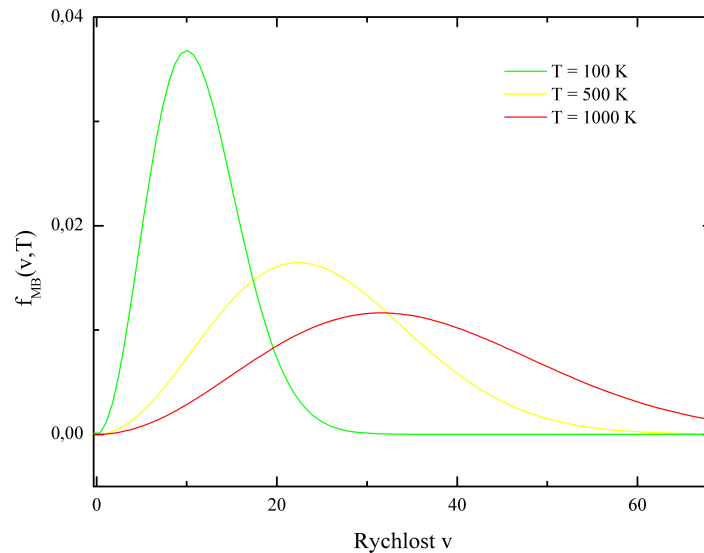
kde N je celkový počet částic, m jejich hmotnost, k_B Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota, přiřazená tímto vztahem plynu částic [1]. Střední kinetická energie částic s Maxwell-Boltzmannovým rozdělením je dána

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.9)$$

Z výše uvedených vztahů je zřejmé, že různým typům částic můžeme přiřadit různou termodynamickou teplotu. To vede k rozlišení tzv. *nízkoteplotního plazmatu* (kde

je teplota elektronů o několik řádů vyšší, než teplota iontů či neutrálních částic) a *vysokoteplotního plazmatu* (kde jsou teploty řádově shodné). Termodynamickou teplotu tedy můžeme považovat za dobrý ukazatel energetických poměrů ve výboji.

Příklad Maxwell-Boltzmannova rozdělení je na obrázku č. 2.2.



Obrázek 2.2: Ukázka průběhu Maxwellova rozdělení pro různé teploty

2.3 Doutnavý výboj

Prvním se zabýval matematickým popisem elektrických výbojů v plynném prostředí John Sealy Edward Townsend, irský matematik a fyzik. Vypracoval teorii vzniku výboje prostřednictvím tzv. *elektronových lavin*. Tato teorie předpokládá, že když se v plynu objeví malé množství volných elektronů (například fotoionizací), pak po přiložení silného elektrického pole mohou být tyto elektrony urychleny natolik, aby během své střední volné dráhy získaly dostatek energie k ionizaci dalších částic plynu. Nově vzniklé elektrony dále ionizují a vzniká lavina elektronů - tzv. *Townsendův výboj* [14]. Pokud ovšem vypneme zdroj prvotní ionizace, výboj zanikne - jedná se o tzv. *nesamostatný výboj*.

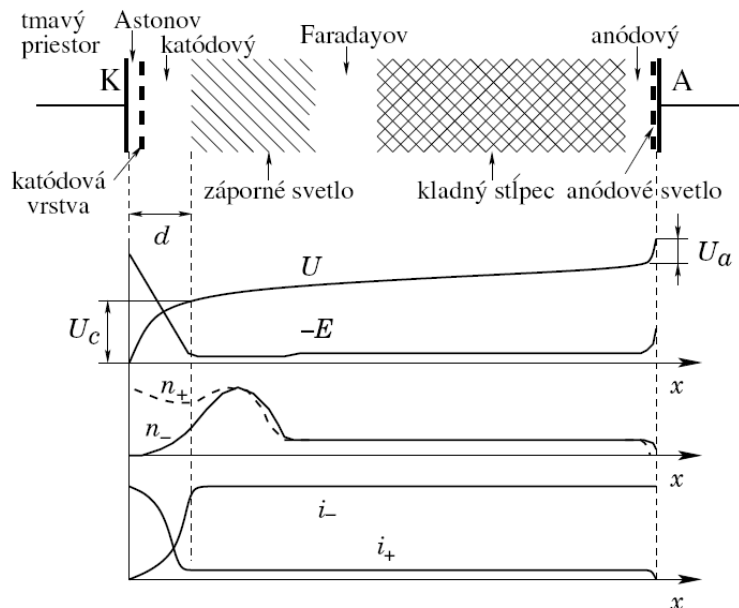
Zvýšíme-li napětí na elektrodách natolik, že kladné ionty vzniklé při primární ionizaci dopadem na katodu vyprodukují nárazem dostatek elektronů, které dále vyvolávají lavinový efekt, přechází výboj na tzv. *samostatný výboj*. Napětí, při kterém k tomuto přechodu dochází se nazývá *zápalné napětí* a závisí na vzdálenosti elektrod a tlaku plynu podle *Paschenova zákona* [14].

Po dosažení tohoto tzv. *průrazu* je již výboj udržován jen zdrojem napětí (a tedy i proudu), připojeným k elektrodám. Vlastnosti výboje závisejí především na složení plynu, v němž k výboji dochází, jeho tlaku a na vlastnostech zdroje proudu. Rozlišujeme výboj stejnosměrný, buzený stejnosměrným zdrojem proudu, a výboj střídavý, buzený většinou buď střídavým zdrojem napětí, nebo mikrovlnným polem. Stejnoseměrné výboje dále dělíme na

- korónové,
- doutnavé,
- obloukové.

Korónový výboj se vyskytuje v silných nehomogenních elektrických polích při tlacích vyšších než 1 kPa. Naopak obloukový výboj se objevuje při všech tlacích a je charakteristický vysokým proudem řádu jednotek ampérů a nízkým budicím polem, řádově desítky Voltů. Těmito typy výbojů se zde nebudeme podrobně zabývat, podrobnější popis viz [14].

Doutnavý výboj hoří převážně při tlacích $10^0 \div 10^4$ Pa a výbojových proudech $0,1 \div 100$ mA. Doutnavý výboj má charakteristickou strukturu, kde se střídají zářící a nezářící oblasti, jak je znázorněno na obrázku č. 2.3.



Obrázek 2.3: *Struktura doutnavého výboje s naznačenými průběhy podélného pole E , potenciálu U , koncentrací nabitých částic n_+ a n_- a jejich hustot proudu i_+ a i_- (převzato z [14]).*

V praxi se nejvíce využívá a zkoumá tzv. *kladný sloupec*, který patří k nejstabilnějším oblastem ve výboji, intenzivně září a jeho délku lze prakticky neomezeně prodlužovat vzdalováním elektrod.

Nárůst potenciálu poblíž elektrod nazýváme *katodovým*, resp. *anodovým*, spádem potenciálu. Tento jev je způsoben výskytem oblastí s vysokou hustotou kladného, resp. záporného prostorového náboje, které výrazně narušují kvazineutralitu plazmatu. V okolí katody vzniká vícero podobných vrstev a proto je zde struktura výboje složitější. Tuto oblast nazýváme *katodovou oblastí* výboje. Hlavním zdrojem elektronů ve výboji jsou elektrony vyrážené kladnými ionty dopadajícími na katodu, tzv. γ -procesy, viz kap. 2.5 [1].

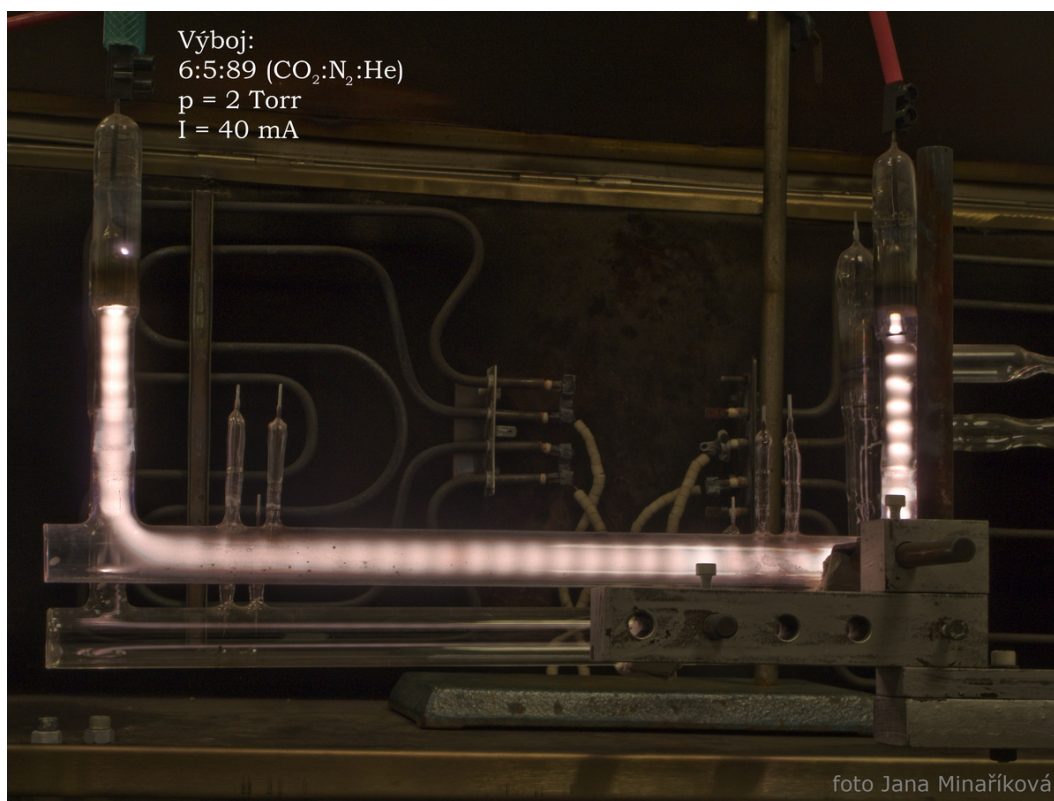
Kladný sloupec a anodový spád nazýváme *anodovou oblastí* výboje. V objemu kladného sloupce jsou koncentrace kladných a záporných částic vyrovnány. Vedení elektrického proudu v této oblasti zajišťují výrazně pohyblivější elektrony. Dobrou teorii, popisující děje v kladném sloupci doutnavého výboje zformuloval Walter Hermann Schottky [14].

2.4 Ionizační vlny a vrstvy

Přestože pozitivní sloupec doutnavého výboje se nachází v kvazistacionárním stavu, mohou se v něm vyskytovat různé nestability. Nejčastějšími jsou *ionizační vlny* (též *vrstvy* či *straty*), a to buď stojící nebo běžící. Tento jev je v doutnavém výboji velmi častý, obvykle bývá obtížné najít oblast výbojových podmínek, kdy by se v nějaké formě nevyskytoval. Nestability vznikají jako důsledek drobného narušení plazmatu, které, pokud překoná jistou spouštěcí hranici, způsobí vznik vln či vrstev. Navenek se mohou projevit jako záblesky velmi rychle se pohybující (až 100 m/s) směrem od anody ke katodě [16], případně jako pravidelné rozvrstvení kladného sloupce na světlá a tmavá místa (viz obr. č. 2.4).

Tyto vrstvy představují oscilace relativní ionizace plynu. Ve výboji dojde k narušení koncentrace elektronů a iontů. Lineární rozměr nehomogenity Λ bývá mnohem delší než Debyeova délka, na kterou na sebe náboje působí, tedy koncentrace elektronů n_e a koncentrace iontů n_i jsou narušeny „synchronně“. Průběh koncentrace elektronů je však posunut driftováním elektronů směrem k anodě. Vzniká tak relativně silné lokální elektrické pole, které narušuje průběh elektrického pole v kladném sloupci. Skok potenciálu plazmatu na rozměru $\Lambda/2$ může být až několik desítek voltů [2]. Toto dodatečné pole urychluje (respektive zpomaluje) elektrony v rámci pozitivního sloupce a vznikají tak periodicky se opakující místa vyšší a nižší ionizace (a tedy i vyšší a nižší intenzity záření).

Stojící vlny se většinou objevují jako důsledek stabilního narušení plazmatu, které může být způsobeno například sondou vloženou do plazmatu nebo jen výraznou katodovou oblastí výboje [16]. Oscilace většinou mívají téměř sinusový průběh a jejich



Obrázek 2.4: Fotografie stojících ionizačních vln pořízená na naší aparatuře Janou Minaříkovou.

existence je přímo závislá na parametrech plazmatu a charakteru výboje (např. ve vysokofrekvenčních výbojích je mez, nad kterou se vrstvy formují vyšší, než ve stejnosměrném výboji, ještě vyšší je například v nesamostatném výboji). Výskyt stojících ionizačních vln je také závislý na rozměrech výbojové trubice - čím větší průměr výbojky, tím vyšší je mez pro výskyt vrstev [16].

2.5 Vliv materiálu výbojové trubice

Jedním z důležitých parametrů ovlivňujících procesy ve výboji je materiál stěn nádoby, ve které dochází k výboji. Zvláště při zkoumání výbojů v molekulárních plynech je třeba brát tento parametr v úvahu, neboť na stěnách může docházet k významným reakcím, ovlivňujícím složení plynu (zejména se jedná o povrchovou rekombinaci, jejíž příklad je popsán v kapitole 3.4). Z těchto důvodů jsou povrchové interakce předmětem intenzivního vědeckého zkoumání.

Vlastní stěnovou interakci lze rozdělit do několika fází: adsorbci, reakci a desorbci. K adsorbci může docházet buď chemickou cestou (zachycení částice na volných chemic-

kých vazbách povrchových částic) nebo cestou fyzikální (především zachycení částice působením van der Waalsových sil). Fyzikálně adsorbovaná částice může difundovat po povrchu, dokud není desorbována zpět do objemu nebo dokud nepotká jinou vhodnou adsorbovanou částici, se kterou zreaguje. Podle charakteru reagujících částic rozlišujeme Langmuir-Hinshelwoodův proces (mezi částicemi adsorbovanou fyzikálně a částicemi adsorbovanou chemicky) a Eley-Ridealův proces (mezi částicemi adsorbovanou a částicemi z objemu)[10].

Ke kvantifikaci stěnových interakcí se zavádí pravděpodobnost stěnové interakce γ , definovaná vztahem

$$\Phi_- = (1 - \gamma)\Phi_+, \quad (2.10)$$

kde Φ_+ je tok částic dopadajících na povrch a Φ_- tok odražených částic [10]. Koeficient γ je materiálovým parametrem, závislejícím nejen na vlastnostech povrchu (především se jedná o chemické složení, fyzikální strukturu a v neposlední řadě jeho teplotu), ale také na typu dopadajících částic a jejich energii. Proto je velmi těžké jej přímo měřit. Často jsou však měření výbojových parametrů prováděna ve výbojových trubicích zhotovených z různých materiálů, aby bylo možno vliv materiálu pozorovat (viz např. práce [12] a [17]).

Měření v rámci této práce byla prováděna pouze v trubici z křemičitého skla, které má lepší propustnost v blízké ultrafialové oblasti než Pyrex. Vzhledem ke složení studované směsi a zaměření tohoto výzkumu je možné vliv materiálu výbojky zanedbat [10].

Kapitola 3

Laser

3.1 Historie

Počátky soustavného studia světla a vůbec elektromagnetického vlnění spadají do konce 17. století. Tehdy uveřejnil sir Isaac Newton svou studii *Opticks*, kde poprvé popsal teorii, že světelný paprsek je tvořen částicemi (tak se mu podařilo vysvětlit odraz a lom světla). Zároveň však pozoroval i vlnové vlastnosti světla, především ohyb světla a rozklad světla hranolem na spektrum [8]. Vlnovou teorii světla v téže době sestavil holandský fyzik Christiaan Huygens. Vlnová teorie dokázala lépe vysvětlit takové jevy, jako byla interference dvou svazků světla. Přinášela však s sebou významný problém: bylo třeba popsat „nositele“ vlny.

V 19. století James Clerk Maxwell vytvořil teorii elektromagnetického pole. V té době velmi rozšířená teorie o nositeli tohoto pole, éteru, byla vyvrácena sérií pokusů vedených fyziky Albertem Abrahamem Michelsonem a Edwardem Williamsem Morleyem, kteří dokázali, že žádný éter neexistuje [13]. Maxwellova teorie však byla potvrzena řadou pokusů jiných významných fyziků (např. Heinrich Hertz, Wilhelm Conrad Röntgen či Ludwig Boltzmann). Roku 1900 německý fyzik Max Planck teoreticky popsal záření tzv. absolutně černého tělesa. Jeho teorie však vyžadovala, aby bylo světlo vysíláno nespojitě, pouze po malých množstvích [13]. Této teorie se ujal Albert Einstein, jenž pomocí ní vysvětlil fotoelektrický jev. Ve dvacátých letech pak tato myšlenka vedla Nielse Bohra, Erwina Schrödingera, Wernera Heisenberga a Max Borna k formulaci kvantové mechaniky. Podařilo se jim vysvětlit strukturu atomu a jeho interakci s elektromagnetickým zářením, kterému byla přisouzena částicově-vlnová povaha (tedy vlastnosti jak částic, tak vlnění). Tyto poznatky položily základ pro vytvoření kvantového zesilovače záření, laseru [9].

Technologická náročnost, kterou si vyžaduje konstrukce takového zesilovače způsobila, že první MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, mikrovlné zesílení pomocí stimulované emise záření) založený na amoniaku byl zkonstruován Charlesem Hardem Townesem až v roce 1953. Teoretický podklad poskytla

práce sovětských vědců Nikolaje Genadijeviče Basova a Alexandra Michailoviče Prochorova, poprvé publikovaná roku 1952 (všichni tři obdrželi roku 1964 Nobelovu cenu za fyziku). V roce 1960 uvedl do provozu Theodore Harold Maiman první LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), který operoval na základě umělého rubínu a vydával červené viditelné světlo [18].

3.2 Stimulovaná emise

Myšlenka generování a zesilování elektromagnetického záření určité vlnové délky pochází od Alberta Einsteina. Ten ji formuloval již roku 1917, na základě tzv. planetárního modelu atomu zavedeného Nielsem Bohrem. Planetární model určuje pro každý elektron v obalu atomu jednu dráhu v určité „výšce nad jádrem“. Tato výška určuje kvantovanou energii pro každý elektron. Každá hladina může být obsazena pouze dvěma elektrony (s opačnými spiny). Při přechodu elektronu z vyšší hladiny na nižší, resp. naopak, dochází k vyzáření, resp. pohlcení energie přesně odpovídající energetickému rozdílu těchto hladin. Jednotlivým hladinám lze přiřadit tzv. střední dobu života, odpovídající statistické době, po kterou je elektron schopen udržet se na této hladině. Nejvyšší dobu života má hladina odpovídající nejnižší energii, nazývaná základní stav. Podle termodynamických pravidel budou elektrony obsazovat hladiny „odspodu“ tak, aby celek měl co nejnižší energii. Pokud se tedy elektron ocitne na vyšší hladině a v nižší hladině existuje volné místo (tento stav atomu nebo molekuly se nazývá vybuzený, nebo také excitovaný), přejde spontánně do této nižší hladiny a přebytečnou energii vyzáří ve formě fotonu.

Einstein na základě této myšlenky sestavil rovnici pro interakci elektromagnetického záření s oblakem atomů či molekul (dále budeme obecně mluvit o molekulách). Změna energie záření interagujícího s určitým objemem molekul je dána vztahem:

$$\frac{dI}{dt} = A_{21}N_2 - B_{12}IN_1 + B_{21}IN_2, \quad (3.1)$$

kde I je intenzita záření (úměrná čtverci energie), N_1 , respektive N_2 , počet částic na nižší, resp. vyšší, energetické hladině, A_{21} je tzv. Einsteinův koeficient spontánní emise (tedy přechodu elektronu z vyšší hladiny na nižší), B_{12} Einsteinův koeficient spontánní absorpce (kdy je elektron z nižší hladiny vyražen na hladinu vyšší a dochází k excitaci) a B_{21} Einsteinův koeficient stimulované emise [18]. Ke stimulované emisi dochází v přítomnosti záření o energii blízké rozdílu energií příslušných hladin. V tom případě nastává rezonance a pravděpodobnost deexcitace se zvyšuje. Významnou vlastností takto emitovaného fotonu je, že tento bude koherentní se stimulující vlnou.

3.3 Princip činnosti laseru

Abychom dosáhli zesílení vstupujícího záření stimulovanou emisí (tedy aby derivace na levé straně rovnice (3.1) byla kladná), potřebujeme, aby se více molekul nacházelo v excitovaném stavu, než v základním. Tato situace se nazývá *inverzní populace* molekul. Nemůže se jednat o stabilní stav, protože to by porušovalo zákony termodynamiky. Pro populace atomů na jednotlivých energetických hladinách platí v rovnováze Boltzmannovo rozdělení

$$N_2 = N_1 e^{-\frac{W}{k_B T}}, \quad (3.2)$$

kde W je energetický rozdíl hladin 1 a 2, T absolutní teplota molekul a k_B Boltzmannova konstanta. Inverzní populaci by tedy odpovídala záporná absolutní teplota [18]. Při konstrukci laseru je tak třeba překonat dva základní problémy: jak udržet záření co nejdéle v aktivní oblasti, aby došlo k co největšímu počtu stimulovaných emisí, a jak vytvořit inverzní populaci molekul (tzv. *aktivní prostředí*).

Pro udržení záření se používají různé optické pasti, založené na polopropustných zrcadlech (princip Fabry-Perotova interferometru). Inverzní populace bývá dosaženo různými způsoby. Podle těchto způsobů pak dělíme lasery na lasery čerpané

- **opticky** - inverze je dosaženo excitací molekul zářením externího zdroje světla.
- **elektricky** - inverze dosáhneme vstříkáním elektronů, vložením aktivní oblasti do silného elektrického pole, nebo elektrickým výbojem.
- **chemicky** - molekuly jsou excitovány energií z chemických reakcí.
- **termodynamicky** - k inverzi hladin dojde při prudké expanzi zahřátého plynu.

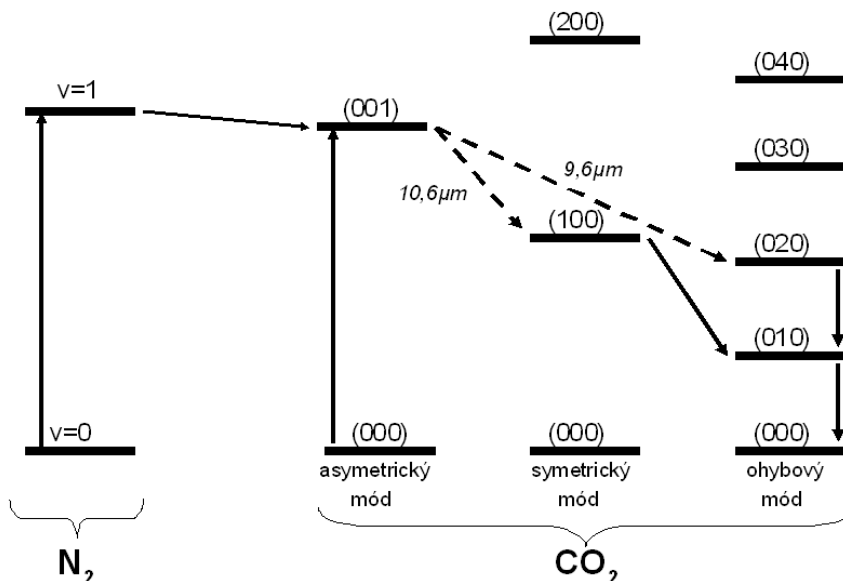
Některé lasery při čerpání neexcitují přímo aktivní molekuly, ale dochází k vybuzení jiných molekul (které lze vybudit snadněji), a ty pak předají svou energii aktivní složce laserové směsi (např. srážkou druhého druhu). Lasery se dále dělí podle fáze aktivního prostředí (plynové, kapalinové, pevnolátkové), počtu hladin, účastnících se cyklu čerpání-emise (dvouhladinové nebo tříhladinové), vlnové délky emitovaného záření (infračervené, pracující v oblasti viditelného světla, ultrafialové, rentgenové) a pracovního režimu (pulsní nebo kontinuální)[1].

3.4 CO₂ laser

Z hlediska dělení laserů patří CO₂ laser mezi tříhladinové, plynové, elektricky čerpané lasery. Nejčastěji se využívá jeho záření o vlnové délce 10,6 μm a 9,6 μm a výstupní výkon může dosahovat až desítek kilowattů. Laser může pracovat jak v pulzním, tak v kontinuálním módu při zachování velké účinnosti (někteří výrobci tvrdí až 50%), a

proto je hojně využíván v průmyslu k opracovávání povrchů, ale také v kosmetické medicíně.

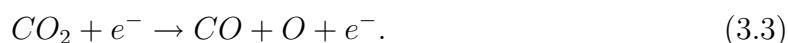
Funkce CO₂ laseru je založena na stimulované emisi fotonů při přechodu molekuly CO₂ z hladiny asymetrické vibrace (001) na symetrický vibrační mód (100) (emitované světlo o vlnové délce 10,6 μm), nebo při přechodu z módu (001) na stav ohybového vibračního vybudení (020). Schéma je na obrázku č. 3.1.



Obrázek 3.1: Schéma systému hladin při činnosti CO₂ laseru (převzato z [1]).

Inverzní populaci lze mimo jiné získat tak, že do pracovní náplně přidáme dusík. Jeho vibrační energetická hladina N₂ (v=1), kterou lze snadno vybudit výbojem, je velmi blízko hladině asymetrické vibrace molekuly CO₂ (001). Při srážkách molekul druhého druhu (tzv. rezonanční přenos energie) je pak uměle zvyšována populace excitovaného stavu molekuly CO₂. Vibrační stavy molekuly dusíku vytváří ve spektru jasné tzv. *pozitivní systémy* čar. Z relativní intenzity těchto čar lze pak určit vibrační teplotu dusíkové molekuly [1]. Dále bývá do směsi přidáváno helium, které funguje jako chladič a odvádí přebytečné teplo, které by zvyšovalo nechtěnou přirozenou deexcitaci molekul CO₂.

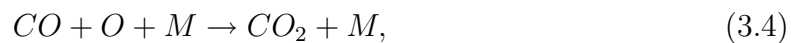
Pro činnost laseru je zapotřebí určitá koncentrace molekul CO₂. Tato koncentrace nemůže být přímo určena měřením spektra (molekula sama září mimo rozsah měřitelný spektrometrem). Ve výboji však dochází k disociaci molekuly CO₂ nárazem elektronu



Tyto produkty působí v laserové směsi rušivě a snižují také celkovou populaci molekul CO₂. Spektrometrem jsme schopni pozorovat tzv. Angströmův pás molekuly CO, určit

koncentraci CO a ze znalosti chemických procesů ve výboji tak odvodit i koncentraci CO₂.

Regeneračním procesem CO₂ molekuly je jednak regenerace trojčásticovou srážkou s neutrální částicí M



nebo heterogenní rekombinací na stěně



kde $(X)_W$ znamená částici X adsorbovanou na stěně [11]. Materiál stěn tedy hraje ve výboji významnou roli (jak ukazuje například práce [12]). Intenzitou Angströмова pásu v závislosti na parametrech výboje se zabýval Aftanas v práci [1].

Kapitola 4

Teorie měření

V rámci této práce byly k určování parametrů ve výboji v namíchaných směsích použity dvě základní metody diagnostiky plazmatu: metoda dvousondového měření a metoda optické emisní spektroskopie, jejichž principy jsou popsány v této kapitole.

4.1 Sondová měření v plazmatu

Sondová měření patří mezi nejstarší metody studia výbojového plazmatu. Základem diagnostiky je měření elektrického proudu tekoucího tzv. Langmuirovou sondou (poprvé tento postup využil Irving Langmuir roku 1924). Sonda je vlastně kus vodiče vnořeného na jednom konci do plazmatu a na druhém konci připojeného k elektrickému obvodu. Ve dvacátém století bylo prováděno mnoho pokusů s tvarem sondy, nejpoužívanějším se stal tvar tenkého válce (tj. drátu).

K měření lze použít buď jednu sondu v elektrostatickém režimu (je nutné, aby byl výboj buzen elektrodami), nebo dvě či více sond se známým rozstupem. Těmito metodami lze měřit (mimo jiné) jednak koncentraci a teplotu elektronů, jednak podélné elektrické pole. V rámci této práce bylo měřeno podélné elektrické pole dvousondovou kompenzační metodou.

Tato metoda spočívá v zapojení dvou sond do obvodu podle obrázku č. 5.2. Na sondy o známé vzdálenosti přiložíme napětí tak, aby mezi nimi vzniklé elektrické pole mělo opačný směr než pole buzené výbojovými elektrodami. Přiložené napětí měníme pomocí děliče napětí a zároveň měříme proud tekoucí sondami. Ve chvíli, kdy je tento proud nulový, kompenzuje napětí na elektrodách přesně spád napětí v plazmatu. Při známé vzdálenosti sond tak jsme schopni určit podélné elektrické pole v plazmatu.

Přesnost této metody závisí na vzdálenosti sond. Přítomnost vodiče v plazmatu toto plazma narušuje a zvláště při tlacích okolo dvou torrů způsobuje ionizační vlny či vrstvy. Čím větší vzdálenost sond, tím větší část vrstvy je zahrnuta a údaj o podélném poli ztrácí vypovídací hodnotu (odvozujeme jej ze dvou míst, mezi nimiž může mít elektrické pole vlivem vrstev roztodivný průběh)[10].

4.2 Vibrační a rotační vybuzené stavy molekul

Zatímco u jednotlivých atomů můžeme pozorovat pouze energetické hladiny související s excitací elektronů, u víceatomových struktur se objevuje jemnější dělení související s kvantovým stavem celkové struktury. To způsobuje vznik tzv. pásové struktury spektra molekulárních plynů.

Řešením Schrödingerovy rovnice pro dvouatomový problém získáme jednak základní strukturu hladin, odpovídajících elektronové excitaci, každá hladina však bude rozštěpena na několik dalších (s řádově menšími odstupy než hladiny elektronové), tzv. *vibračních hladin*, každá z vibračních hladin bude dále rozštěpena na ještě jemnější strukturu *rotačních hladin*. Tyto hladiny odpovídají kvantování vlastní frekvence, resp. momentu hybnosti molekuly. Z hlediska vibrací lze molekulu aproximovat jako kvantový enharmonický oscilátor [5]. K vybuzení vibračních a rotačních stavů dochází stejnými způsoby, jako k normální elektronové excitaci (tedy v plazmatu především srážkou molekuly s elektronem). K deexcitaci vibračních vybuzených stavů může docházet libovolným způsobem (narozdíl od rotačních hladin, mezi nimiž může docházet pouze k přechodům dovoleným tzv. výběrovými pravidly). Ve spektru budeme pozorovat vedle každé elektronové hladiny několik čar odpovídajících právě přechodům z vyšších vibračních a rotačních stavů přiléhajících k této hladině. Příklad systému hladin zodpovědných za první pozitivní systém dusíku je na obrázku č. 4.1.

Pro dané množství plynu předpokládáme obsazení hladin odpovídající Boltzmannovu rozdělení

$$N_i = N_0 e^{-\frac{E_i - E_0}{k_B T_{vib}}}, \quad (4.1)$$

kde N_i , resp. E_i , jsou obsazenost resp. energie i -té vibrační hladiny, N_0 , resp. E_0 , obsazenost resp. energie základního stavu, k_B Boltzmannova konstanta a T_{vib} tzv. *vibrační teplota*, odpovídající tomuto rozdělení. Obdobně lze zavést i rotační teplotu [5].

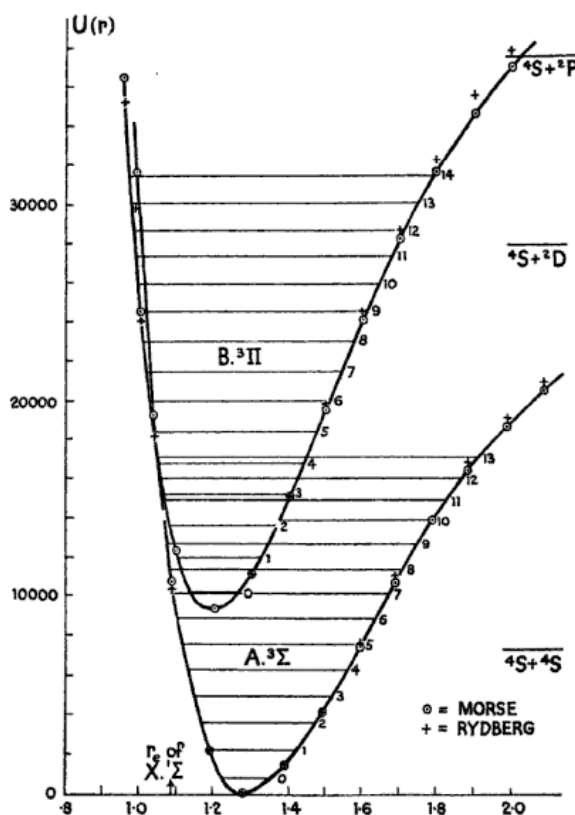
Vibrační teplota je důležitým ukazatelem energetické bilance v plynu. Významně ovlivňuje rychlostní konstanty reakcí probíhajících v plynu. Určení tohoto parametru nám tedy umožňuje lépe a přesněji modelovat děje ve výbojovém plazmatu.

4.3 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie je jednou z pasivních metod diagnostiky plazmatu. V principu se jedná o analýzu záření vycházejícího z výbojového prostoru. Základním přístrojem je tedy spektrometr, umožňující rozložit zkoumané záření na spektrum a určit intenzitu záření v závislosti na vlnové délce.

Intenzitu monochromatického záření I_{mn} , o frekvenci ν_{mn} a emitovaného při přechodu z kvantového stavu m do stavu n , vyzářeného z trubice do plného prostorového úhlu lze popsat rovnicí

$$I_{mn} = N_m A_{mn} h \nu_{mn}, \quad (4.2)$$



Obrázek 4.1: Hladiny dusíku vypočtené podle Rydberga a Morseho zodpovědné za první pozitivní systém čar (převzato z [6]).

kde N_m je počet částic ve výchozím stavu m , h Planckova konstanta a A_{mn} Einsteinův koeficient pro přechod mezi zmíněnými stavy [5]. Při reálném měření bude výsledek pozměněn naší neschopností snímat veškeré záření vycházející z výboje a také omezeními použitého přístroje.

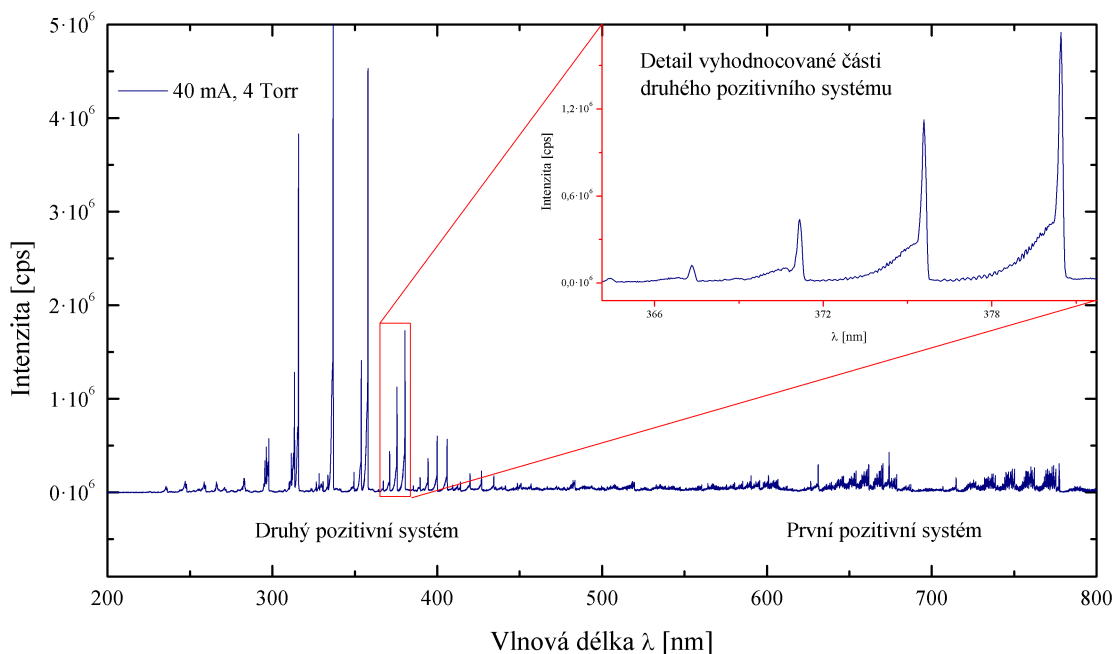
4.4 Určení vibrační teploty

V našem případě nás bude zajímat přechod mezi vibračními stavy. Necht' výchozí stav odpovídá frekvenci ν a konečný stav frekvenci ν' . Pak intenzita záření naměřená spektrometrem bude podle rovnice [4.2]

$$I_{\nu\nu'} = C(\lambda_{\nu\nu'}) [N_\nu] A_{\nu\nu'} h\nu_{\nu\nu'}, \quad (4.3)$$

kde $C(\lambda_{\nu\nu'})$ je funkce zahrnující geometrii uspořádání experimentu a přístrojovou funkci, $\nu_{\nu\nu'}$ je frekvence emitovaného záření, $[N_\nu]$ je koncentrace molekul ve stavu ν a $A_{\nu\nu'}$ odpovídající Einsteinův koeficient pravděpodobnosti přechodu $\nu \rightarrow \nu'$ [10]. Použijeme-li

Typické spektrum výboje v CO₂ laserové směsi (LASAL 63)



Obrázek 4.2: Spektrum výboje v laserové směsi LASAL 63 (složení 6:20:84 CO₂:N₂:He) s vyznačenými prvním a druhým pozitivním pásem a detailem vyhodnocované části.

předpoklad Boltzmannovského obsazení hladin, jak je zmíněno v kapitole 4.2, dostaneme dosazením [4.1] do [4.3] nový tvar zahrnující vibrační teplotu

$$I_{\nu\nu'} = C(\lambda_{\nu\nu'}) A_{\nu\nu'} h\nu_{\nu\nu'} [N_{\nu=0}] e^{-\frac{E_{\nu} - E_0}{k_B T_{vib}}}. \quad (4.4)$$

Nyní jednoduchou úpravou a logaritmováním obou stran rovnice dostaneme vztah

$$\ln\left(\frac{I_{\nu\nu'}}{\nu_{\nu\nu'} A_{\nu\nu'}}\right) = Konst. - \frac{E_{\nu} - E_0}{k_B T_{vib}}, \quad (4.5)$$

kde *Konst.* je konstanta zahrnující $C(\lambda_{\nu\nu'})$ (pro malý rozdíl vlnových délek, jako je tomu v rámci jednoho pozitivního pásu, se jedná o konstantu). Podle poslední rovnice tedy vidíme, že budeme-li vynášet do grafu logaritmus intenzity naměřeného záření spektrálních čar (podělený příslušnými koeficienty) v závislosti na energii přechodu $E_{\nu} - E_0$, získáme přímkou, jejíž směrnice je nepřímo úměrná vibrační teplotě T_{vib} . Takový graf se nazývá *Boltzmannův* a proložená přímka bývá označována jako *pyrometrická přímka* [10].

Tímto způsobem jsem vyhodnocoval část druhého pozitivního systému molekuly dusíku N₂, viz spektrum výboje ve směsi LASAL 63 ($p = 4$ Torr, $I = 40$ mA) na obrázku č. 4.2.

Tyto systém čar odpovídá přechodům mezi stavy $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Pro vyhodnocení bylo zapotřebí znát vlnové délky $\nu_{\nu\nu'}$ a energie E_ν . Tyto údaje jsem převzal z [15]. Dále bylo potřeba znát Einsteinovy koeficienty. Tyto hodnoty jsou nám bezpečně známy jen pro přechody vyznačené v detailu na obrázku č. 4.2 [4].

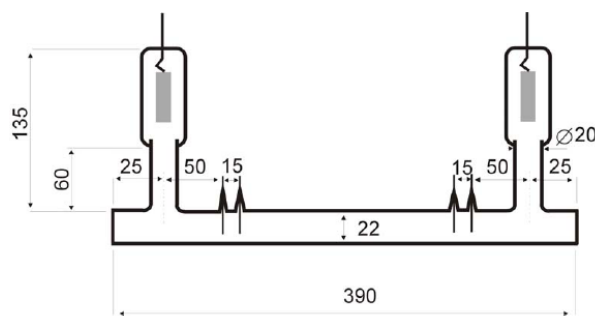
Nepřesnost této metody jsem odhadl na $15 \div 20\%$. Hlavním zdrojem nepřesnosti jsou zde předpoklady Maxwellovského rozdělení rychlostí a Boltzmannovského obsazení hladin. Tyto předpoklady se při bližším zkoumání ukazují jako příliš zjednodušující a způsobují tak uvedenou nepřesnost.

Kapitola 5

Metodika měření a zpracování výsledků

5.1 Použitá aparatura

Měření bylo prováděno na experimentálním zařízení Oddělení fyziky plazmatu Katedry fyziky povrchů a plazmatu MFF UK. Jedná se o klasickou vysokovakuovou aparaturu osazenou dvěma výbojkami. Výbojky se liší materiálem, ze kterého jsou vyrobeny - jedna je z klasického křemičitého skla, jedna z Pyrexu. Nákres a rozměry viz obr. 5.1.



Obrázek 5.1: Nákres experimentální aparatury s vyznačenými rozměry v mm (převzato z [10]).

Výbojky jsou odčerpávány dvojicí vývěv:

- **Membránová vývěva Pfeiffer MVT 015-T** zajišťuje předčerpávání pro turbomolekulární vývěvu. Mezní tlak této vývěvy je 350 Pa.
- **Turbomolekulární vývěva Pfeiffer TMH O64** dočerpává aparaturu na potřebné vakuum. Výrobce garantuje kompresní poměry:

- N_2 : $> 10^9$,
- He: $> 7 \cdot 10^4$,
- H_2 : $> 4 \cdot 10^3$.

K výbojkám lze připojit až tři skleněné balony s čistými plyny. Balony mají přesné, jemně regulovatelné na sobě nezávislé ventily. Měření byla prováděna na výbojce z křemičitého skla.

Tlak v aparatuře byl měřen dvojicí vakuometrů - membránovým (*Balzers ACR 263*, přesnost 30%) a s kombinovaným systémem Pirani-Penning (*Pfeiffer PKR 261*, přesnost 30%).

Měřenou směs jsem vždy namíchal z čistých plynů CO_2 , N_2 a He dodávaných firmou Linde. Plyny byly skladovány v skleněných balonech. Výrobce garantuje čistotu 0,999990 (tedy 1 ppm). Chyba ve složení namíchané směsi nebyla nikdy větší než 1%.

Spektra byla snímána mřížkovým spektrometrem Jobin-Yvon TriAx s hustotou vrypů na mřížce 1200 vrypů/mm. Přístroj je schopen snímat spektra v rozsahu vlnových délek $200 \div 1300$ nm s integračním časem $0,01 \div 0,005$ sekund. Spektrometr pracuje s CCD snímačem (1024×256 buněk) chlazeným Peltierovým článkem na teplotu -50 °C. Výrobce udává účinnost spektrometru 85% při snímání na vlnové délce 550 nm.

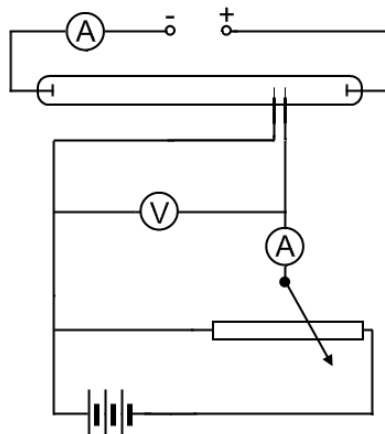
5.2 Metodika měření

Před každým měřicím dnem byla aparatura několik hodin odčerpávána a zároveň vypékána při 420 °C. Po této proceduře nebyl tlak v aparatuře vyšší než 10^{-6} Pa. Během jednoho měřicího dne jsme mezi jednotlivými měřeními aparaturu pouze odčerpali na tlak $< 10^{-5}$ Pa.

Při míchání směsi jsem postupoval tak, že jsem nejprve napouštěl složku s nejnižším zastoupením v zamýšlené směsi. Po té jsem připouštěl druhou nejméně zastoupenou složku tak, aby celkový tlak odpovídal součtu zamýšlených parciálních tlaků napuštěných složek. Třetí složku (helium) jsem pak napouštěl až do dosažení celkového zamýšleného tlaku.

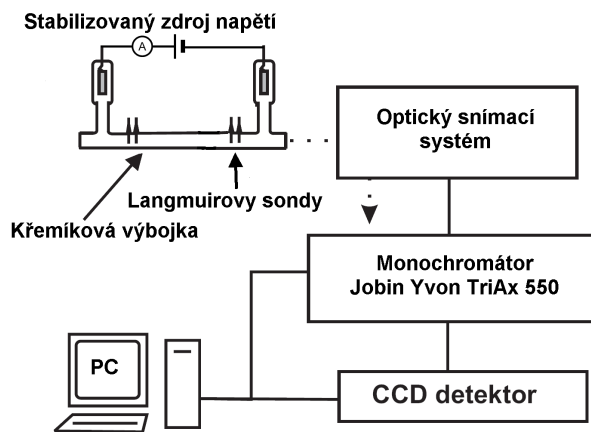
Po zapálení výboje byla ponechána cca 1 minuta na ustanovení chemické rovnováhy ve výboji (podle práce [1] je tato doba více než dostatečná). Následně jsem dvousondovou metodou proměřil elektrické pole v anodovém sloupci poblíž anody pro rozsah proudů $5 \div 40$ mA. Měření jsem prováděl pomocí děliče napětí, kdy jsem sledoval elektrický proud mezi sondami a zároveň upravoval napětí na nich přiložené. Ve chvíli, kdy byl proud obvodem nulový, odečetl jsem napětí mezi sondami. Toto napětí po vydělení vzdáleností sond odpovídá podélnému elektrickému poli v kladném sloupci výboje. Schéma zapojení je na obrázku č. 5.2.

Následně byl zapojen spektrometr a zaznamenáno spektrum pro proudy v rozmezí $10 \div 40$ mA. Snímač spektrometru byl umístěn tak, aby snímal záření vycházející z výbojové



Obrázek 5.2: Schéma zapojení při dvousondovém měření.

trubice podél její osy, viz obr. č. 5.3. Výsledné spektrum je tedy integrální podél osy. Spektra byla snímána v rozsahu $200 \div 900$ nm počítačovým programem, exportována ve formě dvou sloupců dat a zpracována pomocí mého skriptu *Tvib* v jazyce MatLab.



Obrázek 5.3: Schéma spektroskopické měřicí aparatury.

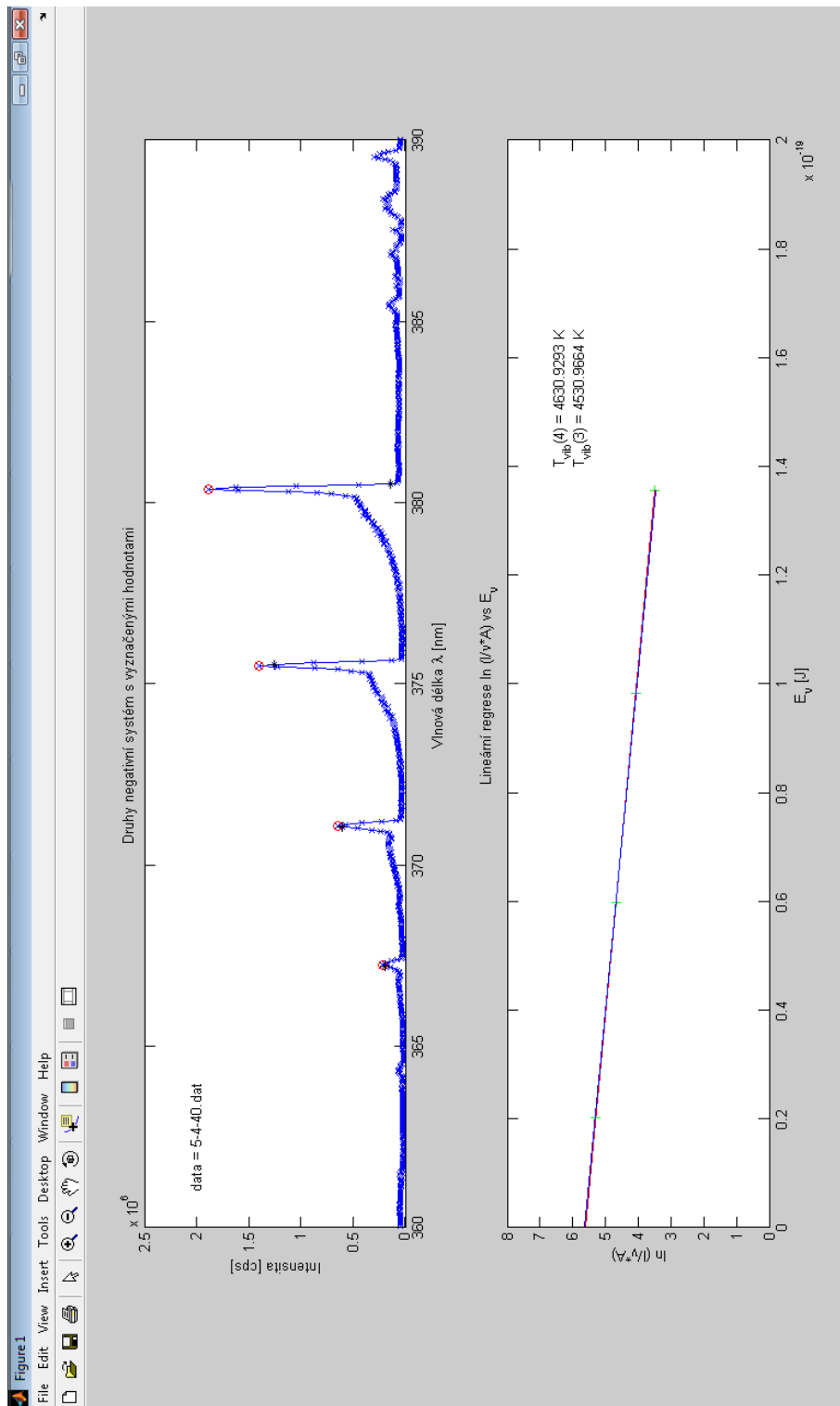
5.3 Popis skriptu Tvib pro prostředí MatLab

Protože zpracování spekter a výpočet vibrační teploty podle odstavce 4.4 je značně mechanická práce, rozhodl jsem se ji ulehčit pomocí programovacího jazyka MatLab. Napsal jsem krátký skript *Tvib*, který vezme spektroskopická data a určí ze zadaných čar vibrační teplotu. Jako vstupní data použije odkaz na textový soubor, kde jsou ve dvou sloupcích uvedena data naměřeného spektra (v prvním sloupci vlnová délka,

v druhém sloupci intenzita záření v cps). Soubor nemá nijak danou délku. Dále je potřeba textový soubor *positive.dat*, kde jsou uvedeny energie, tabulkové vlnové délky a Einsteinovy koeficienty vyšetřovaných spektrálních čar (podle [4] a [15]).

Program vezme tyto údaje a prochází tabulku se spektrem, přičemž se snaží najít špici nejbližší k tabulkové vlnové délce. Uloží si intenzitu záření odpovídající těmto špičkám do zvláštního vektoru. Poté spočítá levou část rovnice (4.5) pomocí konstant přímo zadaných v kódu programu. Následně provede dvakrát lineární regresi vypočítaných dat vůči odpovídajícím energiím (nejprve s využitím všech čar, podruhé s vynecháním nejslabší čáry). Lineární regrese se provádí v podprogramu *Linreg*, který má jako vstup tři vektory - vektor hodnot x , hodnot y a vektor vah w . Vypočtené vibrační teploty vypíše do stavové řádky a zároveň nakreslí graf vyhodnocované části spektra a lineární regrese pro kontrolu přesnosti (viz obrázek č. 5.4). V grafu spektra program černě vyznačí nejbližší údaj k tabulkové vlnové délce a červeně použitou špici. V grafu lineární regrese nakreslí zeleně prokládané body, modře nakreslí regresní přímku prokládanou všemi body, červeně přímku prokládanou jen třemi body. Zároveň vypíše odpovídající vibrační teploty.

Zdrojový kód programu je v dodatcích této bakalářské práce.



Obrázek 5.4: Ukázka výstupu ze skriptu *Tvib* v jazyce *MatLab*

Kapitola 6

Výsledky měření a diskuse

Měření byla prováděna v rozsahu tlaků $2 \div 4$ Torr, rozsahu výbojových proudů $5 \div 40$ mA při měření podélného elektrického pole, respektive $10 \div 40$ mA při měření spekter. Měření bylo nejprve pro kontrolu metodiky provedeno na dobře proměřené směsi 6:20:74 ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$), známé pod průmyslovým názvem LASAL 63. Pro tuto koncentraci nebylo z časových důvodů provedeno měření při výbojovém proudu 10 mA. Následně byla snižována koncentrace dusíku při zachování koncentrace oxidu uhličitého a to až do koncentrace 6:1:93.

6.1 Měření podélného pole ve výboji

Měření jsem prováděl vždy po namíchání směsi a ustanovení chemické rovnováhy. K měření napětí a proudu jsem použil digitální multimetry *Agilent U1251A* a *FKEM 420A* s odchylkami $\pm 0,03\%$, respektive $\pm 0,8\% + 5dg$ (tyto odchylky jsou však pro naše měření zanedbatelné). Výsledky ukazují rostoucí závislost velikosti elektrického pole na tlaku směsi a na koncentraci dusíku (viz grafy na obr. 6.1 a 6.2).

Dále byla pozorována klesající tendence elektrického pole v závislosti na výbojovém proudu. Jedná se o chování typické pro doutnavý výboj - podélné elektrické pole roste s rostoucím tlakem a klesá s výbojovým proudem (pro určité složení směsi).

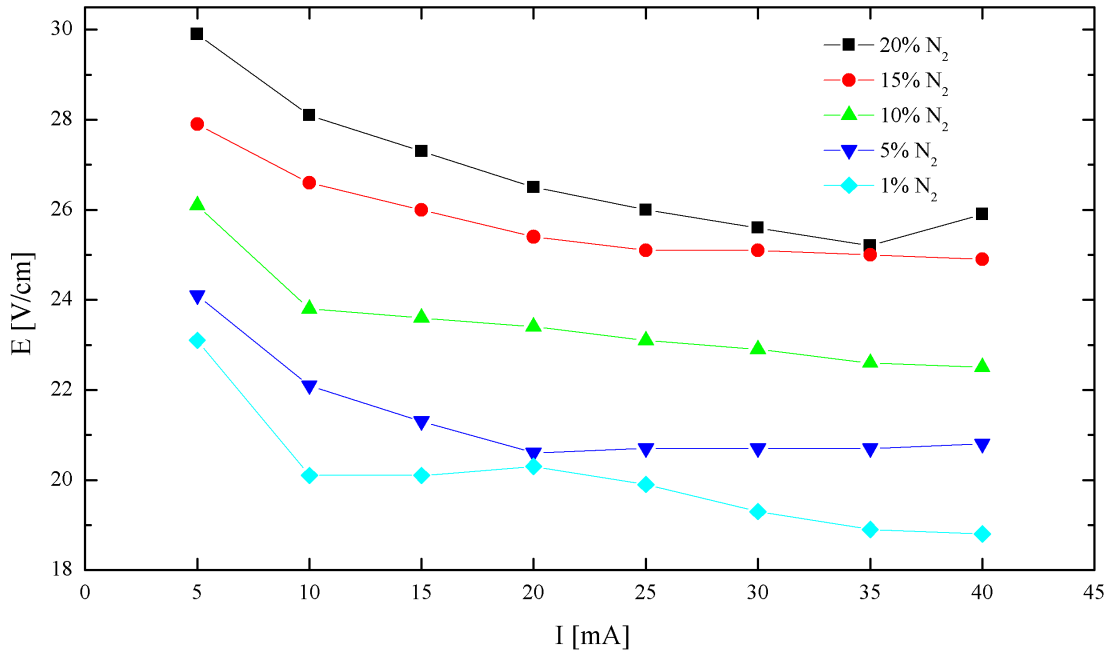
Elektrické pole také roste se zvětšujícím se podílem dusíku a klesajícím podílem helia ve směsi. To je způsobeno povahou dusíku (jedná se molekulární plyn, v něm je elektrické pole vyšší než v plynech atomárních, jako je např. helium).

Odchylky při výbojových proudech 30 až 40 mA lze přičíst na vrub ionizačním vrstvám.

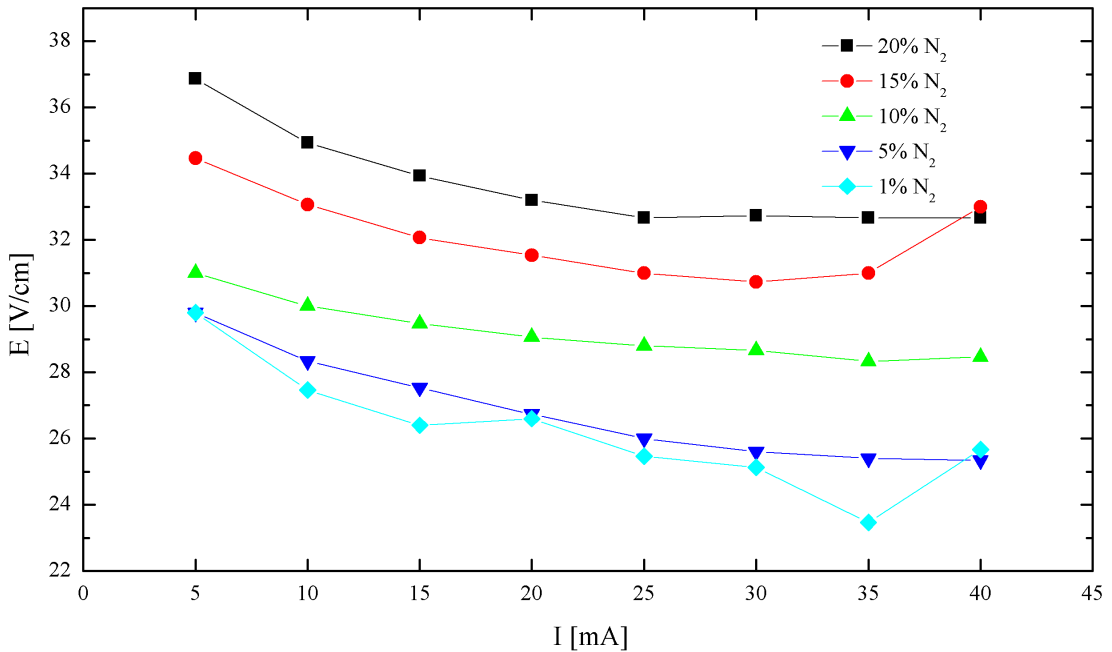
6.2 Vibrační teplota

Po změření elektrického pole jsem spektrometrem sejmul spektrum záření podél osy výbojové trubice, jak je popsáno v kapitole 5.2 a zpracoval počítačovým skriptem Tvib.

Podélné elektrické pole ve výboji pro různá složení směsi ($p = 2$ Torr)

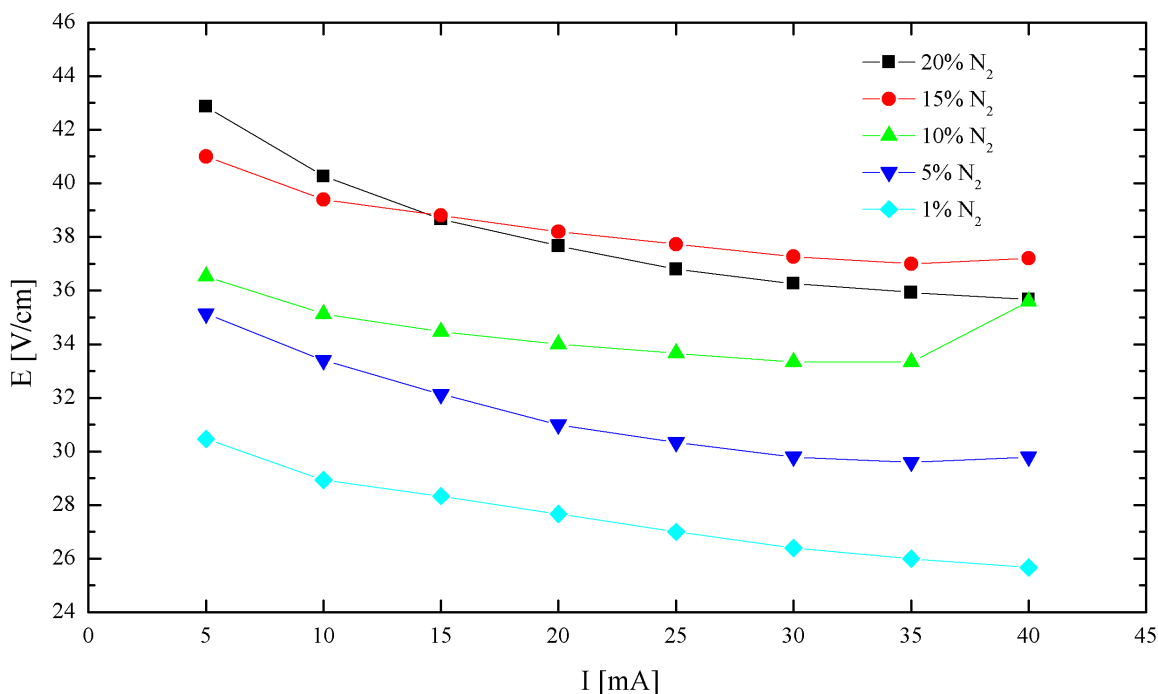


Podélné elektrické pole ve výboji pro různá složení směsi ($p = 3$ Torr)



Obrázek 6.1: Naměřené hodnoty podélného elektrického pole ve výboji pro celkový tlak směsi 2 a 3 torr.

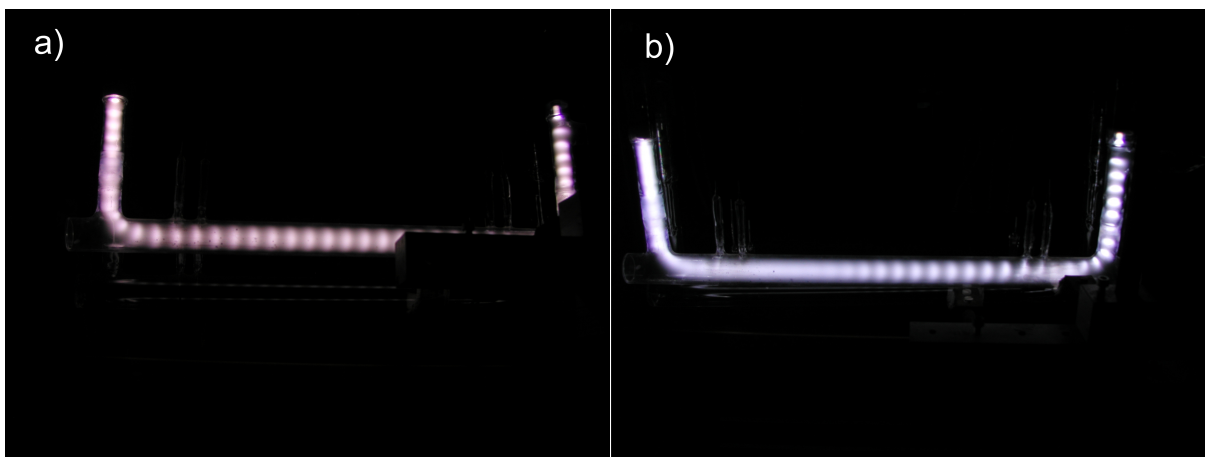
Podélné elektrické pole ve výboji pro různá složení směsi ($p = 4$ Torr)



Obrázek 6.2: Naměřené hodnoty podélného elektrického pole ve výboji pro celkový tlak směsi 4 torr.

Výsledky jsou shrnuty v grafech na obrázcích č. 6.5 a č. 6.6. Lze pozorovat mírný nárůst vibrační teploty s rostoucím proudem a klesajícím tlakem směsi (viz také graf na obr. č. 6.7). Nárůst vibrační teploty s proudem lze vysvětlit zvýšeným počtem excitačních srážek vzhledem k vyššímu proudu elektronů v plazmatu. Naopak s rostoucím tlakem klesá střední volná dráha a tudíž elektrony získávají méně energie, což má za následek nižší počet srážek vedoucích k vybuzení vibrací. Na těchto datech lze prokazatelně pozorovat skok teploty mezi koncentracemi 5% a 10%. Tento skok je velmi markantní zvláště při tlaku 2 torr. Přitom mezi koncentracemi 1% a 5% stoupá teplota opět jen pozvolna.

Tento jev lze vysvětlit zvýšeným výskytem stojících ionizačních vln ve výboji při nízkých koncentracích dusíku ve směsi. Například podle našeho měření při tlaku směsi 2 torr, výbojovém proudu 40 mA a koncentraci dusíku 10% jsme napočítali 22 vrstev od anody do poloviny trubice, zatímco při stejných podmínkách a koncentraci dusíku pouze 1% byl rozvrstven celý pozitivní sloupec v plné délce výbojky (napočítáno 43 vrstev - viz obr. č. 6.3). Při vyšších koncentracích a vyšším tlaku mnohdy nezasahovalo rozvrstvení až do prostoru snímaného spektrometrem (díky U-tvaru výbojky - pro porovnání fotografie 6.4).

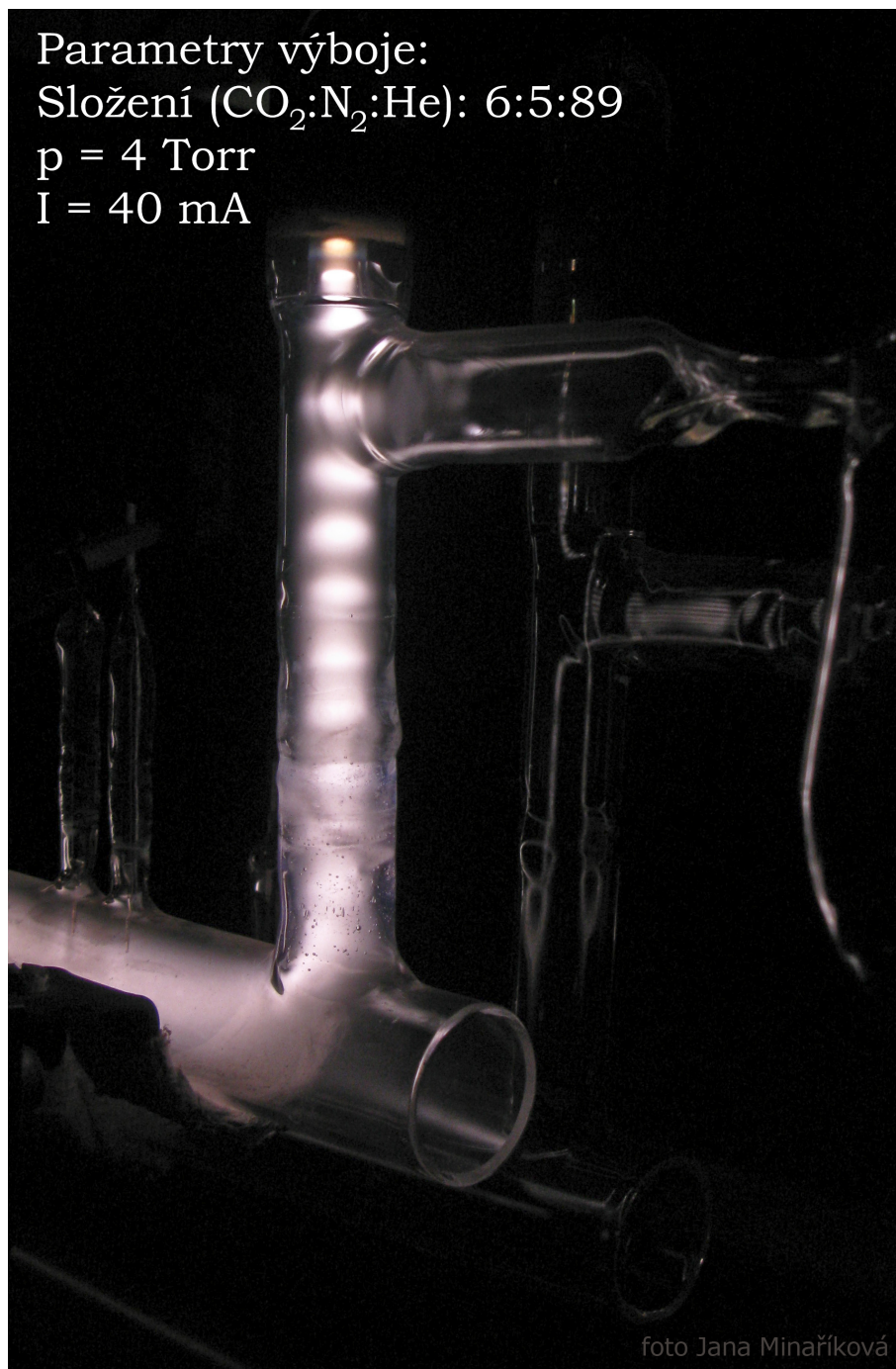


Obrázek 6.3: Srovnání počtu vrstev ve výboji při tlaku 2 Torr, výbojovém proudu 40 mA a koncentraci N_2 : a) 1 %, b) 10 %

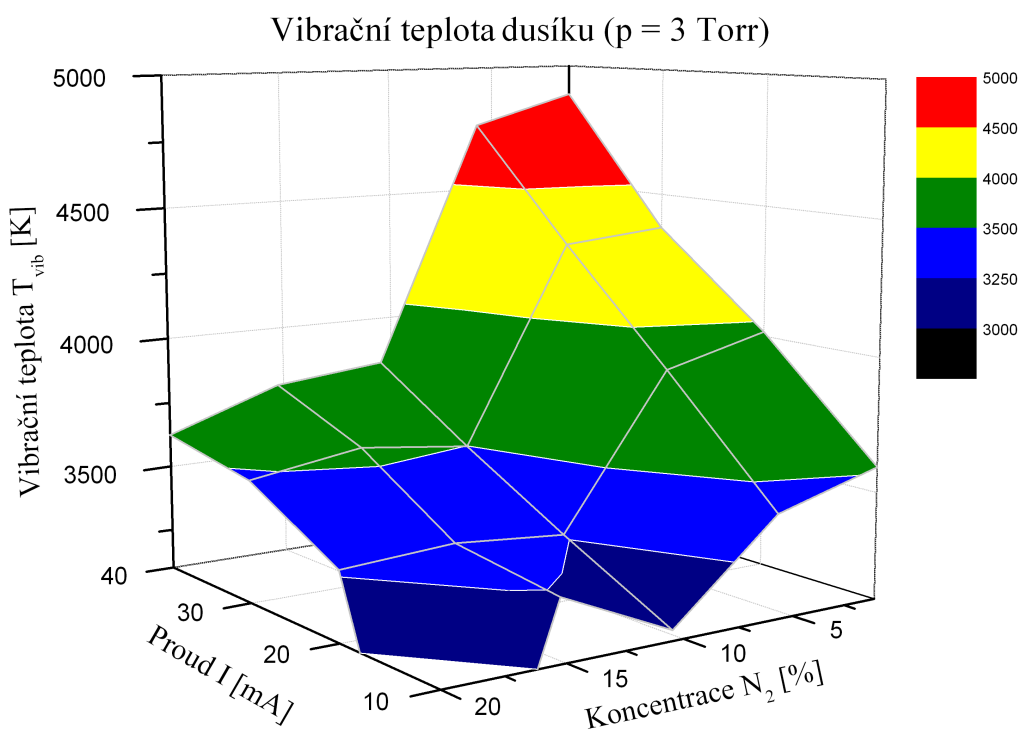
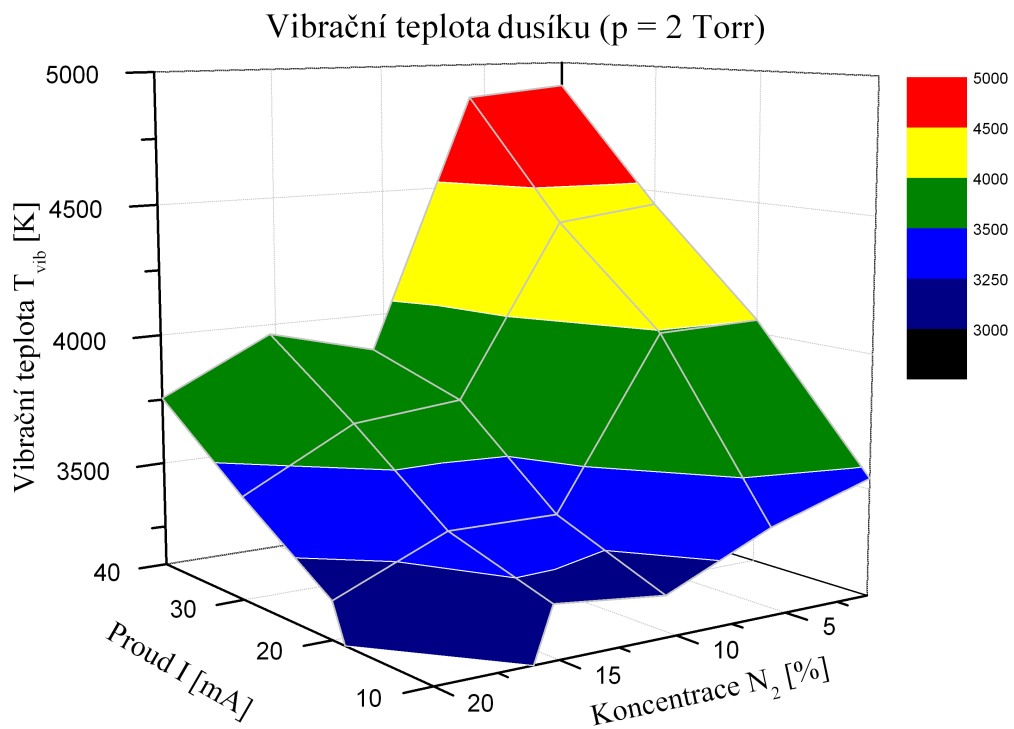
Jak bylo popsáno v oddíle 2.4, v rámci ionizačních vrstev vzniká periodické zesilování (a zeslabování) podélného pole, které urychluje elektrony a tím zvyšuje, resp. snižuje ionizaci plynu. S urychlením elektronů souvisí také zvýšení elektronové teploty. Termodynamická teplota elektronů pak přímo ovlivňuje vibrační teplotu molekul N_2 . K excitaci těchto stavů totiž dochází především srážkou prvního druhu mezi elektronem a molekulou dusíku. Vibrační stavy N_2 mohou pojmout velké množství energie. Zvýšení elektronové teploty tedy zapříčiňuje zvýšení vibrační teploty dusíku, jak je dokonce přímo zmíněno v [16].

Vyšší výskyt ionizačních vln při nižší koncentraci dusíku ve směsi tedy ovlivňuje měření vibrační teploty. Ta, jelikož je měřena integrálně podél osy výbojky, tedy zprůměruje zvýšenou vibrační teplotu v ionizačních vlnách a vibrační teplotu odpovídající stabilnímu kladnému sloupci. Tento jev by bylo možné přímo prokázat měřením spekter kolmo na výbojku proměřením jednak stabilní části výboje, jednak podrobné struktury několika ionizačních vrstev. Tento postup ovšem, vzhledem k malému průměru výbojky a tedy malému zářicímu objemu, vyžaduje velmi citlivý snímač, který momentálně nemá katedra k dispozici.

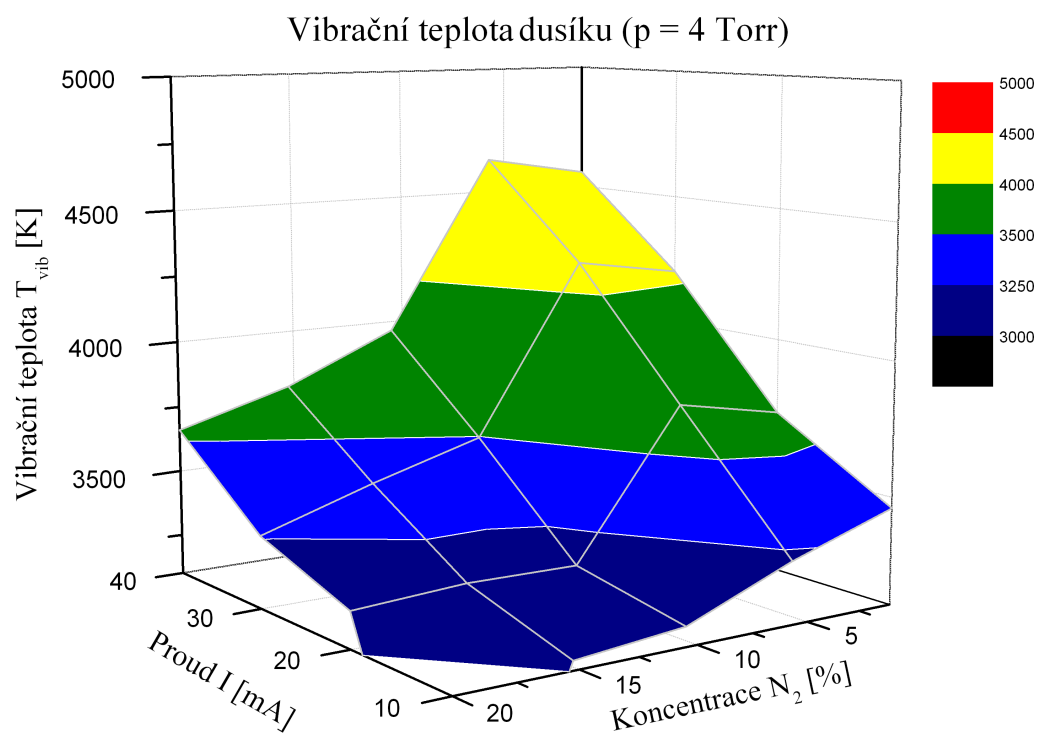
Parametry výboje:
Složení (CO₂:N₂:He): 6:5:89
p = 4 Torr
I = 40 mA



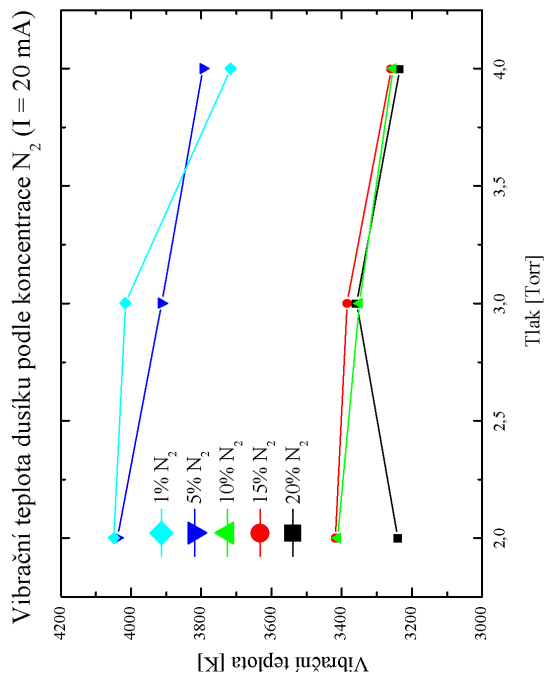
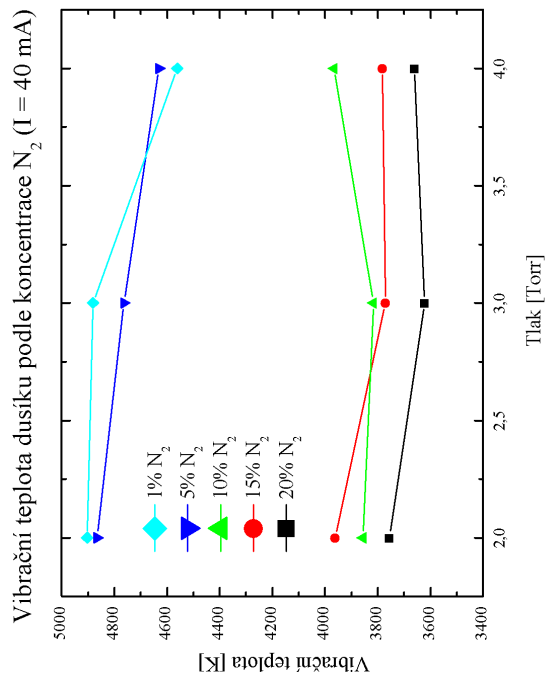
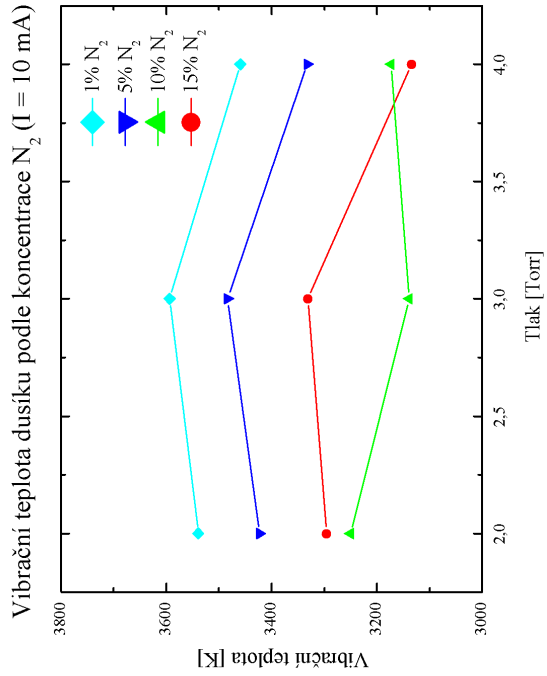
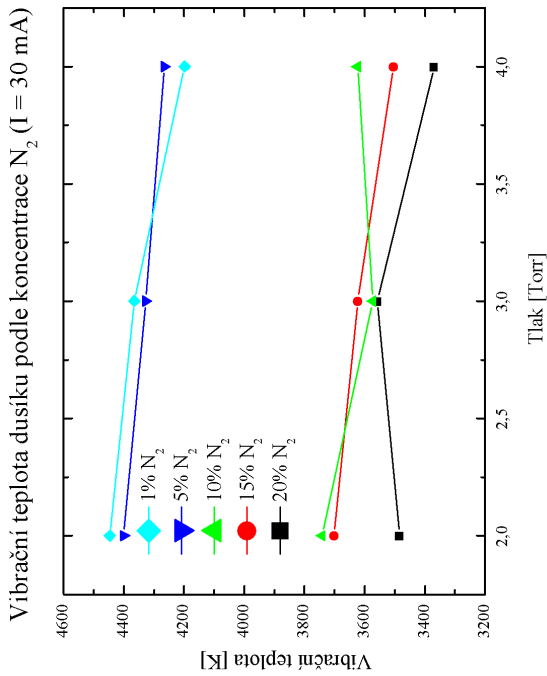
Obrázek 6.4: Ionizační vrstvy při tlaku 4 Torr, výbojovém proudu 40 mA a koncentraci N₂ 5 % nezasahují do měřené části výbojové trubice



Obrázek 6.5: Naměřené hodnoty vibrační teploty dusíku pro celkový tlak směsi 2 a 3 torry.



Obrázek 6.6: Naměřené hodnoty vibrační teploty dusíku pro celkový tlak směsi 4 torry.



Obrázek 6.7: Naměřené hodnoty vibrační teploty dusíku rozděleno podle výrobového proudu.

Kapitola 7

Závěry

Tato práce se zabývala měřením parametrů doutnavého výboje ve směsi plynů CO_2 , N_2 a He. Měření byla prováděna pro porovnání s dřívějšími výsledky ([1], [11], [17]) nejprve ve směsi označované jako LASAL 63 (poměr složení 6:20:74 CO_2 : N_2 :He), dále byly namíchány směsi s konstantním podílem CO_2 a klesajícím podílem N_2 . Experiment zahrnul rozmezí tlaků $2 \div 4$ Torr a rozmezí výbojových proudů $5 \div 40$ mA.

Bylo měřeno podélné elektrické pole v kladném sloupci doutnavého výboje kompenzační metodou dvou sond. Kromě chování typického pro doutnavý výboj (pole klesá s rostoucím výbojovým proudem a roste s tlakem) jsme pozorovali nárůst podélného elektrického pole s rostoucím podílem dusíku ve směsi.

Hlavním úkolem předložené práce bylo studium vibračních teplot molekul N_2 metodou optické emisní spektroskopie a overení minimální koncentrace dusíku ve směsi, při které lze tuto metodu použít. Byl pozorován nárůst vibrační teploty s rostoucím výbojovým proudem a klesajícím celkovým tlakem směsi. V rámci chyby měření lze vibrační teplotu pro koncentraci dusíku $20 \div 10\%$ považovat za víceméně nezávislou na této koncentraci. Mezi koncentracemi 10% a 5% byl pozorován skok vibrační teploty až o tisíc Kelvinů, pro koncentraci 1% se už teplota téměř nezměnila.

Závěrem lze konstatovat, i pro velmi malé koncentrace dusíku lze určovat vibrační teploty metodou optické emisní spektroskopie. Naše měření prokázala, že čáry vibračního spektra jsou dostatečně intenzivní a umožňují určení vibrační teploty i pro pouhé 1% dusíku ve směsi. Tato koncentrace je o řád menší, než koncentrace používaná v CO_2 laserech. V našem uspořádání (poměrně úzká výbojová trubice s pevnými sondami) se jako mezní ukázala koncentrace cca 10% dusíku ve směsi, protože při nižších koncentracích byly ve výboji přítomné ionizační vlny, jejichž výskyt ovlivňuje měřenou hodnotu vibrační teploty, jak je popsáno v textu. Tento je efekt je zvláště výrazný pro nízké tlaky (2 Torr).

Literatura

- [1] Aftanas, Milan: *Diplomová práce*, MFF UK, Praha 2006.
- [2] Boyd, R. L. F. and N. D. Twiddy: *Electron energy distributions in plasmas. I.* Proc. Roy. Soc. A250, 1959, 53-69.
- [3] Chen, Francis F.: *Principles of plasma processing, Lecture notes*, Plenum/Kluwer Publishers, Los Angeles 2002, 11-21.
- [4] Gilmore, Forrest R., Russ R. Lager and Patrick J. Espy: *Franck-Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments and Einstein Coefficients for many Nitrogen and Oxygen Band Systems*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.21, No. 5, 1992, 1005-1107.
- [5] Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure, vol. 1. Spectra of diatomic molecules*, D. van Nostrand Company, Inc, New York 1963, 5-29, 66-76.
- [6] Johnson, Raynor C.: *An Introduction to Molecular Spectra*, Metcalf Press, 2007, 53
- [7] Bohr atomic model. (2009). In: *Encyclopædia Britannica*. Retrieved May 01, 2009, from Encyclopædia Britannica Online: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/71700/Bohr-atomic-model>.
- [8] Sir Isaac Newton. (2009). In: *Encyclopædia Britannica*. Retrieved May 01, 2009, from Encyclopædia Britannica Online: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/413189/Sir-Isaac-Newton>.
- [9] quantum mechanics. (2009). In: *Encyclopædia Britannica*. Retrieved May 01, 2009, from Encyclopædia Britannica Online: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/486231/quantum-mechanics>.
- [10] Kylián, Ondřej: *Disertační práce*, MFF UK, Praha 2003.
- [11] Kylián, O., V. Hrachová, A. Kaňka: *Study of DC glow discharge in CO₂ laser mixture*, Workshop Incolop., Bratislava 2000.

- [12] Kylián, O., A. Kaňka, V. Hrachová: *Study of the influence of the discharge tube material on the DC glow discharge in CO₂ laser mixture*, Czech J. of Phys., Vol. 50/S3 (2000), 335.
- [13] *Biography of A. A. Michelson*, In: *Nobel Lectures, Physics 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967.
- [14] Martišovitš, Viktor: *Základy fyziky plazmy*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2004, 63-72, 88-106.
- [15] Pearse, R. W. B. and A. G. Gaydon: *The identification of Molecular Spectra*, London 1976, 209-212.
- [16] Raizer, Jurij P.: *Gas discharge physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991, 221-237.
- [17] Schmiedt, Lukáš, O. Kylián, V. Hrachová, A. Kaňka: *Study of properties of CO₂ laser mixture*, Czech J. of Phys., Vol. 54 (2004), Supl. C, C816-C821.
- [18] Townes, Charles H.: *Production of coherent radiation by atoms and molecules*, In: *Nobel Lectures, Physics 1963-1970*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1972.

Dodatky

A: Zdrojový kód skriptu Tvib v jazyce MatLab

B: Zdrojový kód procedury Linreg