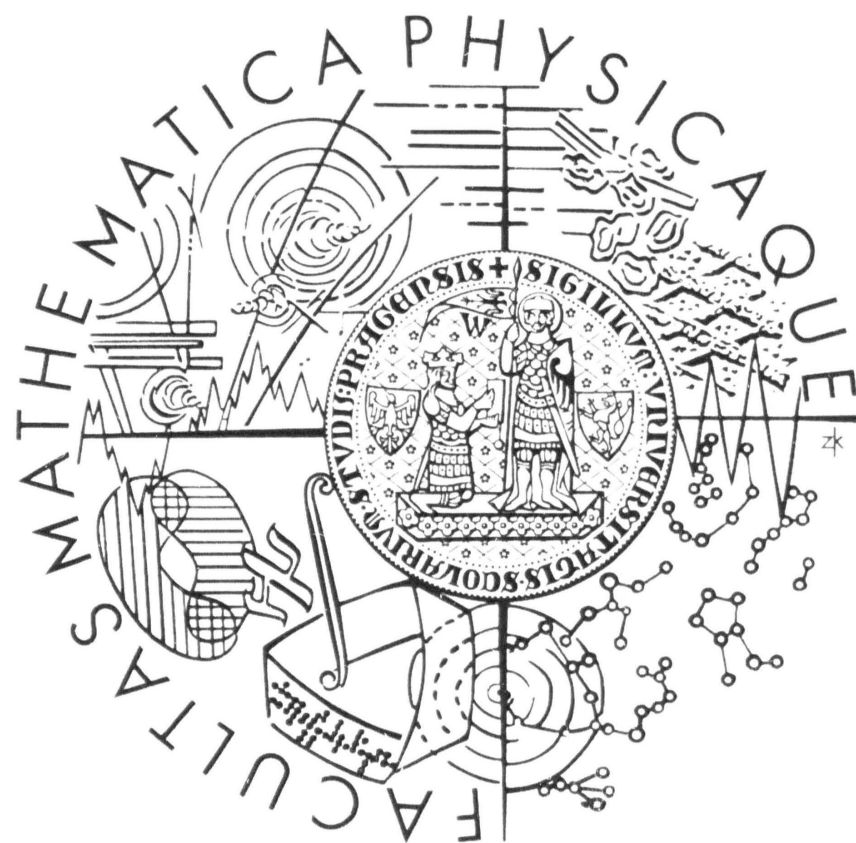


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko- fyzikální fakulta

Diplomová práce



Slavomír Mičienka

Výboj v kyslíku a dusíku za středných tlakov

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedúci práce : doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.

Študijný program: Fyzika povrchů a ionizovaných prostředí


2009

Chcel by som v tejto práci poďakovať hlavne pani doc. RNDr. Věře Hrachovej, CSc., Mgr. Lukášovi Schmiedtovi, RNDr. Adolfovi Kankovi, Dr., Barborke Miklasovej a celej mojej rodine za ich pomoc, podporu a oporu.

Prehlasujem, že predloženú prácu som vypracoval samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím s zapožičávaním práce.

V Prahe dňa

2023-02-20



Slavomír Mičienka

Obsah

1. Úvod	6
2. Súčasný stav poznania	8
3. Tlecí výboj v kyslíku, dusíku a ich zmesiach	10
3.1 Výboj v čistom kyslíku	10
3.2 Výboj v čistom dusíku	13
3.3 Výboj v zmesi N ₂ - O ₂	15
3.4 Povrchové procesy	19
3.4.1 Stenové interakcie	19
4. Experimentálne metódy	21
4.1 Optické metódy	21
4.1.1 Určovanie rotačnej teploty	22
4.1.2 Určovanie vibračnej teploty	23
4.2 Sondová diagnostika	24
4.2.1 Určovanie elektrického poľa	25
5. Experimentálne usporiadanie	26
5.1 Výbojová trubica	26
5.2 Vakuová aparatúra	28
5.3 Elektrické zapojenie	29
5.4 Optická aparatúra	30
6. Výsledky merania za stredných tlakov	33
6.1 Výboj v čistom kyslíku	33
6.1.1 Charakteristika kyslíkového spektra	33
6.1.2 Výsledky štúdia kyslíkového výboja	36
6.2 Výboj v čistom dusíku	42

6.2.1 Charakteristika kyslíkového spektra	42
6.2.2 Výsledky štúdia kyslíkového výboja	46
6.3 Výboj v zmesiach kyslíku a dusíku	50
6.3.1 Charakteristika spektra	50
6.3.2 Výsledky štúdia výboja v zmesi N ₂ - O ₂	53
7. Záver a zhrnutie výsledkov	64
Zoznam použitej literatúry	66

Názov práce: Výboj v kyslíku a dusíku za stredných tlakov
Autor: Slavomír Mičienka
Katedra: Fyziky povrchov a plazmatu
Vedúci diplomovej práce: doc. RNDr. Věra Hrachová, CSc.
e-mail vedúceho: Vera.Hrachova@mff.cuni.cz

Abstrakt:

Zmesi plynov, ako inertných tak aj molekulárnych, sú veľmi často používaným médiom pre rôzne aplikácie. V našom prípade pôjde o štúdium zmesi kyslíka s dusíkom. Pri väčšine aplikačných procesov, napríklad nitridácii, oxidácii, sterilizácii, obvykle hrajú významnú rolu práve tzv. aktívne častice, ako je atomárny dusík alebo kyslík. V súčasnej dobe je tendencia niektoré známe technológie prevádzať do oblasti vyšších tlakov než sú tradičné – nízke tlaky. Mnoho procesov prebiehajúcich pri nízkych tlakoch, za tlakov atmosferických nemusí fungovať. Ponúka sa teda ako riešenie použitie tlakov stredných. Úlohou tohto projektu bude štúdium vyššie uvedenej zmesi za tlakov stredných, teda v oblasti okolo 10 Torr. Za týchto tlakov sa v kyslíkovom dútnavom výboji obvykle vyskytujú dve formy pozitívneho stĺpca výboja. Takzvaná T, čiže nízkogradientná a H vysokogradientná forma. V práci pôjde najmä o skúmanie vplyvu dusíku na tieto dve formy.

Kľúčové slová: tleci vyboj, výboj v dusíku, výboj v kyslíku, T- forma, H- forma, stredné tlaky

Title: The discharge under middle pressure

Author: Slavomír Mičienka

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 mixtures of gases, as inert as molecular, are used as substances in various applications very often. Our study is dealing with the mixture of the oxygen with the nitrogen. In most of cases of nitridation, oxidation, sterilization, so-called active particulates, like the atomic oxygen or nitrogen, play the main role. On the present, there is a tendency to transform some known technologies to the area of higher pressures than of standard- low pressures. Many processes overshooting in low pressures, need not work in atmospheric pressures. So then the possible solution is to use middle pressures. The task of this project will be to study the mixture mentioned above in middle pressures, that is in the range of about 10 Torr. In the oxygen DC glow discharge in these pressures, two forms of the positive discharge column usually occur. Those are namely T, the low- gradient, and H, the high- gradient form. This Study is concerned with an influence of nitrogen on these two forms.

Keywords: DC discharge, nitrogen discharge, oxygen discharge, T- form, H- form, middle pressures

1. Úvod a ciele práce

Štúdium dejov odohrávajúcich sa v tlecom výboji molekulárnych plynov a v ich zmesiach je veľmi rozšírenou a rozvíjajúcou sa oblasťou fyziky plazmy. Je to spôsobené najmä zvyšujúcim sa počtom rozmanitých technologických aplikácií tohto výboja. Výboje v zmesiach molekulárnych plynov v súčasnej dobe nachádzajú svoje uplatnenie najmä v plazmochemických reaktoroch a vo výboji v laseroch. Tlecí výboj v čistom kyslíku a jeho zmesiach s rôznymi koncentraciami pridaných plynov v tlakovom rozsahu niekoľkých Torr môže byť využitý na sterilizáciu, depozíciu tenkých vrstiev a štúdiom výbojov kyslíka a dusíka je snaha pochopiť deje prebiehajúce v atmosfére a ionosfére. Znalosť objemovej a povrchovej kinematiky aktívnych častíc, ako je atomárny dusík i atomárny kyslík, rôzne metastabilné molekuly kyslíku a dusíku, je dôležitá aby sme mohli porozumieť činnosti plazmových reaktorov, použiteľných napríklad na chemickú syntézu, spracovanie povrchov a odstraňovanie nečistôt zo vzduchu. Preto je štúdium kyslíka a dusíka veľmi podstatné.

Pre pochopenie dejov, ktoré sa vo výbojoch v zmesi molekulárnych plynov odohrávajú je potrebná znalosť základných parametrov plazmy. Medzi parametre, ktorých znalosť je dôležitá, patrí mimo iné veľkosť elektrického poľa, teplota, koncentrácia elektrónov a koncentrácia aktívnych častíc vrátane ich priestorového rozloženia vo výboji. Štúdiom niektorých z týchto parametrov výboja sa zaoberá predložená práca.

Cieľom tejto práce je experimentálne štúdium plazmy kladného stĺpca tlecieho výboja v čistom kyslíku a dusíku vrátane štúdia vzájomného ovplyvnenia ich vzájomným zmiešaním s rôznym percentuálnym zastúpením. Môžeme to zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- experimentálne štúdium kladného stĺpca tlecieho výboja v kyslíku, dusíku a v ich zmesiach pomocou emisnej spektroskopie a sondovej diagnostiky v oblasti stredných tlakov (niekoľko torr). V tejto časti bude hlavná pozornosť venovaná najmä :
 - a. štúdiom vzájomnému ovplyvňovaniu jednotlivých zložiek $N_2 - O_2$ výboja

- b. určenie základných parametrov výboja (E/p , T_{vib})
 - c. podmienky existencie T a H formy pozitívneho stĺpca výboja
 - d. štúdium vlastností obidvoch foriem výboja
 - e. štúdium vzájomného ovplyvňovania obidvoch zložiek výboja v zmesi kyslíka s dusíkom
- konfrontácia poznatkov a nameraných hodnôt s výsledkami práce O. Kyliána a L. Schmiedta prevádzanými v laboratórii KFPP MFF a realizovanými v oblasti tlakov nižších.

Predložená práca je rozdelená do siedmich kapitôl. Druhá kapitola nasledujúca po úvode konfrontuje súčasný stav poznania a technologický pokrok realizácie tlecieho výboja s víziou a cieľmi prevedením do oblasti atmosferických tlakov. V tretej kapitole sa nachádza teoretické vovedenie do problematiky tlecieho výboja generovaného v kyslíku, dusíku a ich zmesiach s ohľadom na výskyt dvoch foriem výboja. Štvrtá časť sa zaoberá popisom experimentálnych metód, ako optickou emisnou spektroskopiou alebo sondovou diagnostikou. Prehľad experimentálneho usporiadania a charakteristiky hlavných častí aparatury nájdeme v kapitole číslo päť. V šiestej kapitole nájdeme výsledky meraní a ich diskuziu spojenú so stanovením záverov vyplývajúcich z experimentov. Celá predložená práca je ukončená zhrnutím nových poznatkov v závere.

2. Súčasný stav problematiky

V súčasnosti je veľká snaha prevádzať technológie z oblasti nízkych tlakov do prostredia atmosferického tlaku, čo je spojené s viacerými neľahkými konvenciami. Odpadla by tak potreba drahých vakuových systémov. Je však známe, že pri zvýšení tlaku v plyne dôjde k zmenšeniu strednej voľnej dráhy častíc plynu. Tím častice už nedosahujú takú veľkú rýchlosť a teda i kinetická energia potrebná k ionizácii klesá a už nemôže byť výboj tak efektívny ako za nízkych tlakov. Riešením by bolo použitie stredných tlakov, niekoľko torr, kedy je plazma v nerovnovážnom stave, ale požiadavky na čerpanie by neboli tak náročné. Toto smerovanie by malo priniesť nové možnosti aplikácie tlecieho výboja v rôznych technológiach.

V rôznych aplikáciach kyslíkového výboja dôležitú úlohu hrá atomárny kyslík, ktorý je hlavným činiteľom napr. plazmatickej oxidácie. Je teda výhodné skúmať disociáciu v kyslíku a i procesy, ktoré ju ovplyvňujú. V kyslíkovom tlecom výboji sa obvykle v oblasti stredných tlakov vyskytujú dve formy pozitívneho stĺpca výboja. Takzvaná T, čiže nízkogradientná a H vysokogradientná forma, ktoré sa navzájom líšia veľkosťou pozdĺžneho elektrického poľa, homogenitou kladného stĺpca výboja, stupňom disociácie molekulárneho kyslíku a i ďalšími parametrami ako spektrom emitovaného žiarenia, výskytom negatívnych iónov. Významným efektom, ktorý viedol k zániku atomárneho kyslíku (v menšej miere i dusíku) vo výboji je rekombinácia atómov na stene výbojovej trubice, kedy dochádza buď k rekombinácii dvoch adsorbovaných atómov na povrchu výbojky, alebo k rekombinácii jedného adsorbovaného atómu a jedného atómu z plazmy [1, 2].

Väčšina doterajších aplikácií bola prevádzaná pri nízkych tlakoch. Celá práca nadväzuje na predchádzajúce merania odohrávajúce sa v laboratóriach KFPP MFF UK, v ktorých boli preskúvané rôzne emisné spektrá tlecieho výboja v kyslíku, dusíku a ich zmesiach. Taktiež pomery v pozitívnom stĺpci, z hľadiska vplyvu parametrov výboja (tlak, prúd), interakcie plazma – povrch, úzko súvisiace s vplyvom nečistôt vakuového systému na spektrálne vlastnosti tlecieho výboja a mnohé ďalšie závislosti [3, 4].

V nedávnej dobe začal výskum chemicky aktívnej plazmy tlecieho výboja za stredných tlakov (do 10 torr). Zatiaľ boli zrealizované iba štúdie vlastností kyslíkového a

$O_2 - Ar$ tlecieho výboja za stredných tlakov [5]. Boli preskúmané pomery v pozitívnom stĺpci tlecieho výboja v kyslíku pri rôznych parametroch výboja a to tlaku, prúdu. Pozoroval sa i vplyv materiálu stien trubice ako vplýva na kyslíkový výboj procesom resociácie odohrávajúcim sa na povrchu, ktorý vedie k poklesu koncentrácie kyslíkových atómov. Veľmi zaujímavé je štúdium emisného spektra zmesi kyslík – argón v závislosti na ich rôznych pomeroch komponent v zmesi. Ukázalo sa, že pridaním argónu do kyslíkového výboja za stredných tlakov, zvýšila sa intenzita argónových čiar a znížila kyslíkového tripletu.

Sledovali sa i priebehy radiálnych závislostí intenzity svetla emitovaného výbojom. V oblasti sledovania energetických pomerov rotačná teplota bola určovaná z atmosferického pásu kyslíkovej molekuly. Pri skúmaní vplyvu čistoty na výboj boli použité jednak vypečené aj nevypečené výbojové trubice a rôzne kvality zostatkového vákua. Bolo pozorované, že okrem prípadu vyčerpania a čerpania bola zhladnutá prítomnosť OH molekuly vodíkovej čiary a vplyv na prítomnosť atmosferického pásu v kyslíku.

3. Tlecí výboj v kyslíku, dusíku a ich zmesiach

Ako bolo už spomenuté v úvode, v tejto kapitole bude uvedená rešerš literatúry zaoberajúcej sa tlecím výbojom v kyslíku a dusíku a výboji generovanom v plyne pozostávajúceho z ich vzájomného zmiešania. Pri štúdiu tlecieho výboja v zmesi kyslíka a dusíka je dôležitá znalosť limitných prípadov, to znamená výboja v čistom kyslíku alebo dusíku.

Ďalšou témou, ktorá bude rozoberaná, je štúdium procesov odohrávajúcich sa na stenách výbojovej trubice. Povrchové procesy, ako bolo zistené v nedávnej dobe, môžu výrazne ovplyvniť kvalitu a zloženie výboja.

3.1 Výboj v čistom kyslíku

Nakoľko sa výboje v čistom kyslíku používajú v celej rade aplikácií, štúdium kyslíkového výboja je značne obtiažne. Je to spôsobené hlavne tým, že sa jedná o komplexné médium zložené z excitovaných aj neutrálnych atómov a molekúl, elektrónov, kladných a záporných iónov. V tejto kapitole budú uvedené niektoré dôležité experimentálne a teoretické výsledky štúdia tlecieho výboja v O_2 .

V tlakovej oblasti rádovo stoviek Pa sa tlecí výboj v čistom kyslíku môže vyskytovať v dvoch formách, T - nízkogradientnej a H – vysokogradientnej forme, ktoré sa vzájomne odlišujú veľkosťou pozdĺžneho elektrického poľa v kladnom stĺpci tlecieho výboja. V nízkogradientnom prípade pozdĺžne pole nadobúda hodnôt stovky Vm^{-1} a vysokogradientnom rádovo jednotky kVm^{-1} . Ďalej zo štúdia výskytu obidvoch foriem a prác [6,7] vyplýva, že T- forma sa vyskytuje pri vyšších tlakoch a nižších výbojových prúdoch v porovnaní s H - formou. V staršej literatúre sa uvádza, že T - forma je charakteristická fialovou farbou a pásovým spektrom pričom H – forma má šedo - zelenú farbu a čiarové spektrum [8]. Ďalej sa ukazuje, že na výskyt oboch foriem výboja má vplyv i čistota použitého kyslíka [9, 10]. Z doteraz spomenutých publikácií taktiež vyplýva, že obe formy sa líšia aj stupňom disociácie molekulárneho kyslíka a hustotou negatívnych iónov. Výsledky zo štúdia vlastností týchto dvoch foriem [7, 8, 11, 12,] sú uvedené v tabuľke 3.1.

Tabuľka 3.1

Porovnanie vlastností T a H formy.

parameter	T- forma	H- forma
pozdĺžne elektrické pole	$\approx 5 \text{ V/cm}$	$\approx 30 \text{ V/cm}$
farba	fialová	šedo- zelená
charakter emitovaného spektra	pásové spektrum odpovedajúce prvému pozitívnemu systému O_2^+	čiarové spektrum odpovedajúce prechodom medzi kvantovými stavmi neutrálneho O
charakter kladného stĺpca	nehomogénne obsahuje bežiacie ionizačné vlny	homogénne
kladné ióny	O_2^+ , O^+	O_2^+
záporné ióny	nevyskytujú sa	sú prítomné
ozón	tvorí sa	netvorí sa

Údaje uvedené v tabuľke 3.1 sú ukážkou možných odlišností parametrov a vlastností T a H- formy vyplývajúcich z niektorých doterajších publikácií. Rozdiely v elektrickom poli a farbe sú smerodajné vo všetkých výbojoch s výskytom foriem však ostatné parametre korešpondujú s individuálnymi meraniami a podmienkami a preto nie sú stále a charakterizujúce presne T a H- formu.

Vzhľadom k tomu, že väčšina aplikácií využíva H formu výboja, je venovaná väčšia časť štúdiu tejto formy. V nasledujúcom texte je rozoberaná H forma výboja.

Experimentálnemu štúdiu kyslíkového výboja v oblasti niekoľko stoviek Pa a pre výbojové prúdy rádovo desiatok mA sa venovala celá rada autorov [13, 14]. Hlavné výsledky experimentálneho štúdia je možné zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Veľkosť redukovaného elektrického poľa E/N je takmer nezávislá na výbojovom prúde, ale výrazne klesá s rastúcim tlakom.
- Koncentrácia elektrónov naopak s rastúcim výbojovým prúdom rastie a takmer nezávisí na tlaku.
- Koncentrácia metastabilov $\text{O}_2(a_1\Delta)$ rastie s rastúcim E/N (inými slovami klesá s rastúcim tlakom) a s výbojovým prúdom. Koncentrácia $\text{O}_2(a_1\Delta)$

- prítom dosahuje hodnoty i cez 10% celkového množstva častíc vo výboji.
- Stupeň disociácie O_2 (tj. pomer $[O]/[O_2]$) rastie s výbojovým prúdom a pozvoľna klesá s rastúcim tlakom. Stupeň disociácie môže dosahovať hodnôt cez 10%.
 - Koncentrácia atomárneho kyslíku je silno závislá na prítomnosti nečistôt vo výboji. So zvečšujúcim sa množstvom nečistôt, či prímiesí výrazne vzrastá koncentrácia O . [15, 16]
 - Koncentrácia ozónu vo výboji je pomerne malá (nižšia než 1%). [13]
 - Hlavnými kladnými iónmi v kyslíkovom výboji sú ióny O_2^+ a hlavnými zápornými ióny sú O^- a O_3^- [14].

Tieto experimentálne výsledky sa pokúšali vysvetliť teoretické modely výboja v čistom kyslíku. V súčasnosti najúplnejší model kladného stĺpca tlecicho výboja v čistom kyslíku predložil Gousset et al. [10]. Tento jednodimenzionáln selfkonzistentný model, ktorý veľmi dobre popisuje experimentálne výsledky je založený na súčasnom riešení Boltzmanovej kinetickej rovnice pre elektróny a sústavy bilančných rovníc pre molekulárny kyslík O_2 v základnom elektronickej stave, v elektronicke excitovaných stavoch $O_2(a_1\Delta)$ a $O_2(b_1\Sigma)$, pre atomárny kyslík, ozón O_3 a ióny O^- . Do modelu boli zahrnuté aj interakcie medzi elektrónmi a vibračne excitovanými molekulami O_2 v základnom kvantovom stave.

Na základe tohto modelu možno určiť transportné parameter elektrónov, medzi ktoré patrí rýchlosť elektrónov, stredná energia elektrónov. S pomocou spočítaných rýchlostných koštant elektrónových reakcií bolo pomocou riešenia sústavy bilančných rovníc častíc uvažovaných v modele určené aj koncentrácie jednotlivých častíc a podiel rôznych interakcií na ich vzniku. Na základe tejto analýzy boli ako hlavné procesy vodiace ku vzniku atomárneho kyslíku označené disociácia O_2 a $O_2(a_1\Delta)$ nárazom elektrónu:



Najdôležitejším procesom vedúcim k zániku O atomov je ich povrchová resociácia:



Vzhľadom k tomu, že práve atomárny kyslík je veľmi dôležitý v mnohých aplikáciach kyslíkového výboja, stalo sa štúdium povrchovej resociácie predmetom častého štúdia.

Ako bolo uvedené vyššie, dôležitou vlastnosťou kyslíkového výboja je prítomnosť iónov (O^- , O_2^- , O_3^-), ktorých koncentrácia môže byť za určitých podmienok vyššia ako koncentrácia elektrónov. Je to spôsobené hlavne vysokými rýchlostnými konštantami disociatívneho záchytu elektrónov molekulami O_2 , poprípade metastabilny $O_2(a_1\Delta)$:



Pre hodnoty E/N vyššie ako 30 Td potom okrem interakcií R3.4 a R3.5 hrá pri vzniku záporných iónov významnú úlohu aj trojzrážka:



Prítomnosť záporných iónov vo výboji výrazne ovplyvňuje vlastnosti výboja ako je jeho vodivosť, veľkosť elektrického poľa a najmä priestorové rozloženie nabitých častíc.

3.2 Výboj v čistom dusíku

Výboj v čistom dusíku sa využíva hlavne pri nitridácii povrchov. Väčšina technických aplikácií je založená na zmesiach dusíka s inými plynmi. Jednou z najznámejších využití vlastností dusíku je v laserových zmesiach. Existuje rozsiahla literatúra venujúca sa tejto problematike [17], kde sa dáva do popredia výboj zmesi dusíku s inými plynmi. Samotnému výboji v čistom dusíku je venovaná malá pozornosť v porovnaní s výbojom v kyslíku. Práce [18, 19] sa zaoberajú výpočtom elektrónovej distribučnej funkcie. Selfkonzistentné riešenie Boltzmanovej rovnice so súborom 48 bilančných rovníc popisujúcich vibračnú excitáciu N_2 v základnom elektronickej stave

nájdem v práci [18]. Tu sa spomína tzv. "rebríčkový efekt", pri ktorom k disociácii molekulárneho dusíku dochádza iba z najvyšších vibračných stavov, narozdiel od priamej zrážkovej disociácie. Hlavným procesom vedúcim k zániku atomárneho dusíku je podľa autorov asociatívna rekombinácia na stene. Výpočtom elektrónovej distribučnej funkcie, transportných parametrov elektrónov a rýchlostných konštánt excitácie, ionizácie a disociácie molekulárneho dusíka sa venovala aj ďalšia rada autorov [20, 21, 22]. Z predložených prác plynie, že v dusíkovom výboji je elektrónová distribučná funkcia EEDF spätá s obsadením vibračných hladín molekúl N_2 vibračnou distribučnou funkciou. Vibračne excitované molekuly N_2 v základnom aj elektronicky excitovanom stave môžu vďaka superelastickým zrážkam s elektrónmi meniť tvar EEDF, najmä jej chvost [20]. Následkom toho dochádza k zmenám rýchlostných konštánt elektrónových interakcií, najmä disociácia molekúl N_2 .

Jedným z faktorou, ktoré majú vplyv na dusíkový výboj sú koncentrácie metastabilov $N_2(A)$ a koncentrácia atomárneho dusíku N_2 . Z jednoduchého kinetického modelu [23] bol stanovený predpoklad, že metastabil $N_2(A)$ vzniká vo výboji predvážne excitáciou N_2 nárazom elektrónu a zaniká hlavne difúziou ku stenám a zrážkami s atomárnym dusíkom.

Zatiaľ najobsiahlejší model tlecieho výboja v čistom dusíku predložili Guerra a Loureiro [21]. Tento model rieši self-konzistentne EEDF zviazanú s bilančnými rovnicami vibračne excitovanej molekuly N_2 , elektronicky excitované častice, ióny a atomárny dusík.

Z tohto modelu bolo možné určiť najdôležitejšie procesy vedúce k vzniku a zániku hlavných častíc vo výboji. Ukázalo sa, že koncentrácie $N_2(A)$ a $N_2(B)$ sú vzájomne silno prepojené s interkciami:



Na rozdiel od výsledkov vyplývajúcich z práce [23] sa zistilo, že procesy R3.7 a R3.8 sú hlavné reakcie vedúce k vzniku či zániku častíc $N_2(A)$ a $N_2(B)$.

Atomárny dusík vo výboji vzniká hlavne disociáciou N_2 nárazom elektrónu a hlavným zánikovým procesom atomárneho dusíku v nízkotlakých výbojoch je povrchová resociácia R2.9, ktorá nie je až tak veľká ak v prípade výboja atomárneho kyslíka.



3.3 Výboje v zmesi kyslíka s dusíkom

Výboje v zmesiach kyslíka a dusíka sa čoraz viac stávajú predmetom štúdia oblasti fyziky plazmatu. Toto štúdium je hlavne motivované snahou pochopiť deje odohrávajúce sa v atmosfére a ionosfére, ale taktiež mnohými technickými aplikáciami. Znalosť objemovej i povrchovej kinematiky aktívnych častíc, ako sú napríklad atomárny kyslík a dusík, molekula NO a rôzne metastabilné molekuly kyslíka a dusíka, tvoria základ porozumeniu činnosti plazmových reaktorov, ktoré sa využívajú pri spracovaní povrchov, odstraňovaním nečistôt zo vzduchu a chemickej syntéze.

Štúdium výboja v zmesi je hodne náročné preto dochádzalo k prelínaniu teoretického a experimentálneho prístupu, pričom sa experimentálne výsledky zrovnávali s teoretickými výsledkami modelu so snahou zistiť hodnoty rýchlostných konštánt reakcií a vysvetliť procesy odohrávajúce sa v plazme. Experimentálnym štúdiom výbojov za rôznych podmienok N_2 - O_2 sa venovalo mnoho autorov [24, 25, 26, 27]. Taktiež niektoré práce popri experimentálnom štúdiu zahŕňajú aj plazmochemický popis tlecieho výboja v tejto zmesi [28, 29, 30]. Tieto modely sú založené na kinematickom popise elektrónov a aktívnych častíc vo výboji ako je atomárny kyslík, atomárny dusík, molekula NO a elektronicky excitované atómy a molekuly. Všetky teoretické modely popisované v prácach [24, 25, 27, 28, 29, 30] vychádzajú zo self-konzistentného riešenia Boltzmanovej kinetickej rovnice spojenej s bilančnými rovnicami pre rôzne častice v základnom kvantovaom stave, ale aj vo vibračne a elektronicky excitovaných stavoch. Taktiež zahŕňajú aj rovnice continuity pre nabitú časticu.

Parametre plazmy sa väčšinou merali v prúdiacej alebo dohasínajúcej plazme za tlakov rádo vo stoviek Pa a výbojových prúdoch do 80 mA a boli zisťované sondovými metódami, vysokofrekvenčnou rezonančnou metódou, emisnou spektroskopiou [24, 25, 26], hmotnostnými spektroskopiami [25, 26]. Z experimentov v zmesi N₂-O₂ [24] sa ukázalo, že pokiaľ pridáme kyslík do dusíkového výboja spôsobí pokles koncentrácie dusíkových atómov a taktiež zvýšenie koncentrácie molekúl NO. Koncentrácia NO dosahuje svojho maxima pri pomere N₂/O₂ približne 1:1. Malá prímes kyslíku spôsobuje nárast veľkosti redukovaného elektrického poľa E/N, ktoré so zvyšujúcim sa podielom kyslíku vo výboji pozvoľne klesá. Pokiaľ pridáme dusík do kyslíkového výboja vedie to naopak k výraznému nárastu koncentrácie atomárneho kyslíka. Bolo zistené, že pridaním kyslíka do dusíkového výboja má za následok prudký pokles koncentrácie excitovaných iónov N₂⁺(B).

V súčasnej dobe najúplnejší model nízkotlakového výboja predložil V. Guerra a spol. [30]. Pomocou tohto jednodimenzionálneho modelu predpovedá koncentrácie molekúl N₂, O₂, NO, NO₂, N₂O, NO₃, N₂O₅, O₃ v základnom elektrickom stave atómov O a N, koncentrácie elektricky excitovaných častíc N₂, N, O a koncentrácie elektrónov a iónov N₂⁺, N₂⁺(B), O⁺, O₂⁺, NO⁺, O⁻. Do výpočtu sa započítava i vibračná kinetika molekúl N₂ a prenos tepla. Na základe tohto modelu boli pomocou porovnania s experimentálnymi výsledkami vysvetlené hlavné procesy ovplyvňujúce zloženie výboja. Model ukázal, že významnú úlohu vo výboji s malým podielom kyslíku zohráva asociatívna ionizácia elektricky excitovaných molekúl N₂ v závislosti veľkosti redukovaného elektrického poľa E/N na zložení výbojovej zmesi, popísaná nasledujúcimi vzťahmi:



Tento jav je pravdepodobne spôsobený poklesom koncentrácie metastabilov pri zrážkach s O, O₂ a NO, ktoré deexcitujú molekuly N₂(A) a N₂(a'). Dôsledkom poklesu asociatívnej ionizácie je nárast veľkosti redukovaného elektrického poľa aby bol udržaný výbojový prúd. Následný pokles E/N so zvyšujúcim sa podielom kyslíku vo výboji sa vysvetľuje

nižším prahom ionizácie molekúl O₂ než molekúl N₂. Vplyv závislosti veľkosti E/N na výbojovej pôsobí na elektrónovú koncentráciu (n_e). Zmenu driftovej rýchlosti elektrónov spôsobujú zmeny vo veľkosti E/N a dôsledkom toho sa n_e taktiež musí zmeniť, kvôli zachovaniu stálej hodnoty výbojového prúdu.

Štúdium vzniku atomárneho dusíka a molekuly NO sa venujú práce [24- 26]. V týchto článkoch je opäť prevedené porovnanie výsledkov kinetických modelov s experimentálne získanými výsledkami. Na základe týchto prác je možné dôjsť k nasledujúcim záverom. Hlavným procesom vzniku molekuly NO a atomárneho dusíka je reakcia:



a hlavným zánikovým procesom je reakcia:



Na základe modelu popísaného v práci [30] bolo dokázané, že koncentrácie atomárneho dusíka N a molekúl NO sú vzájomne silno previazané interakciami R 3.12 a R 3.13. Účinnosť týchto dvoch interakcií je približne rovnaká, preto zmeny v koncentrácii NO a N musí byť spôsobené inými interakciami napr. objemovými procesmi:



a povrchová resociácia atomárneho dusíka:



Metastability $\text{N}_2(\text{A})$ hrajú dôležitú úlohu pri excitácii NO o stavu $\text{NO}(\text{A})$ a pri vzniku elektronicke excitovanej molekuly $\text{N}_2(\text{C})$:



Interakcie R 3.17 a R 3.18 tvoria hlavné procesy ku vzniku $\text{NO}(\text{A})$ a $\text{N}_2(\text{C})$, ktorých žiarivé prechody do nižších elektronicke stavov $\text{NO}(\text{A}) \rightarrow \text{NO}$ a $\text{N}_2(\text{C}) \rightarrow \text{N}_2(\text{B})$ vedú k emisii najintenzívnejších spektrálnych pásov v rozsahu 200-400 nm až gamasystém molekuly NO a druhého pozitívneho pásu N_2 .

Dôležitým smerom vyskumu je závislosť teploty plynu na zložení zmesi [24, 25, 26]. Kde bolo pozorované zvýšenie teploty plynu s pridaním malého množstva kyslíku - do 10 % a potom veľmi pomalý pokles. Na rozdiel od veľkosti redukovaného elektrického poľa je však pozorovaný prudký pokles teploty pri vysokom podiele kyslíku - nad 90 %. Tak ako u E/N je aj tu dobrá zhoda experimentálnych výsledkov s teoretickými modelmi. Hlavný proces spôsobujúci ohrev plynu je reakcia R 3.14 a hlavný proces vedúci k ochladeniu je opačná reakcia R 3.15, teda rovnaké reakcie, ktoré sú zodpovedné za vznik a zánik molekuly NO a atomárneho dusíka. Na rozdiel od teploty plynu je vibračná teplota T_{vib} dusíkových molekúl v základnom elektronicke stave na koncentrácii kyslíku v rozsahu 0 - 90 % takmer nezávislá.

3.4 Povrchové procesy

Procesy odohrávajúce sa na stenách výbojovej trubice môžu veľmi výrazne ovplyvniť zloženie výbojovej zmesi a teda aj na vlastnosti študovaných výbojov. Ako už bolo povedané v predchádzajúcich kapitolách, hlavným procesom, ktorý vedie k zániku atomárneho kyslíka a dusíka, je asociatívna rekombinácia atómov na stene výbojovej trubice. Okrem zániku atomárnych častíc doschádza k uvoľneniu veľkého množstva energie, pretože ide o výraznú exotermickú reakciu. Uvoľnená energia môže slúžiť k excitácii častíc alebo k ohrevu pevnej látky.

3.4.1 Stenové interakcie

Celý proces stenovej interakcie môžeme rozdeliť na niekoľko krokov. Počas prvého kroku molekula alebo atóm z objemu plazmy adsorbuje na povrch buď fyzikálnou sorbciou, alebo chemisorbciou na voľných chemicky aktívnych miestach povrchu steny. Častica, ktorá adsorbovala fyzikálne ďalej difunduje po povrchu steny až pokiaľ je desorbovaná späť do objemu, alebo do doby pokiaľ sa stretne s vhodným interakčným partnerom. Ak interaguje fyzikálne adsorbovaná častica a chemisorbovaná, jedná sa o Langmuir-Hinshelwoodov proces. Interakcia medzi sorbovanou časticou a časticou z objemu sa nazýva Eley-Ridealov proces [31].

Proces stenovej interakcie môžeme popísať pomocou pravdepodobnosti tejto interakcie γ , ktorá je definovaná ako:

$$\Phi_- = (1 - \gamma)\Phi_+ \quad (\text{R 3.19})$$

kde Φ_+ je tok častíc dopadajúcich na povrch a Φ_- tok častíc odrazených od povrchu. Z toho vyplýva, že koeficient γ bude pre danú povrchovú interakciu záležať na počte a type dopadajúcich častíc, ale aj vlnostiach a teplote povrchu. Hlavne závislosť na

vlastnostiach povrchu spôsobuje rozptyl zmeraných veľkostí koeficientu γ .

Pre numerické modely sa čato používa vzťah medzi koeficientom γ a rýchlostnou konštantou danej reakcie:

$$\frac{1}{k_s} = \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{V}{A} \cdot \frac{2(2-\gamma)}{v_t - \gamma} \quad (\text{R 3.20})$$

Kde A_0 je difúzna dĺžka, D difúzny koeficient, V/A pomer objemu a povrchu vybojovej trubice, v_t je stredná rýchlosť dopadajúcej častice.

V kyslíkovom a dusíkovom výboji sú stenové interakcie veľmi dôležité hlavne pre dlhožijúce častice, ako je atomárny kyslík, atomárny dusík, vibračne a elektronicky excitované molekuly a metastability. Vzájomnými interakciami medzi týmito časticami dochádza k ich zániku, poprípade môžu viesť aj k vzniku ďalších častíc ako je NO a NO₂. Povrchová asociácia atomárneho kyslíka R 3.3 je jednou z najdôležitejších povrchových interakcií v nízkotlakom výboji v zmesiach O₂-N₂.



4. Experimentálne metódy

Pri štúdiu tlecích výbojov v kyslíku dusíku a ich zmesiach boli na určovanie parametrov výbojov v predloženej práci použité dve základné diagnostické metódy:

- optická emisná spektroskopia
- sondová diagnostika.

Obidve tieto metódy budú popísane v tejto kapitole.

4.1 Optické metódy

Tlecí výboj a jeho parametre môžeme študovať aj pomocou diagnostických optických metód, ako je emisná spektroskopia, emisná aktinometria, absorbná spektroskopia, LIF... . Práve optická emisná spektroskopia (OES) je jednou z najviac používaných metód. Prednosťou tejto metódy je, že nemá vplyv na študovanú plazmu. Svoje predné postavenie má aj kvôli počtu parametrov, ktoré sa dajú pomocou nej určiť (koncentrácia excitovaných častíc a častíc v základnom stave, rotačná a vibračná teplota molekúl).

Základ optickej emisnej spektroskopie je detekovanie a analýza žiarenia emitovaného excitovanými časticami plazmy. Hlavnou rovnicou OES je vzťah medzi intenzitou žiarenia emitovaného časticou X pri prechode z excitovaného stavu n do stavu m a koncentracii častíc v excitovanom stave n:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot h\nu_{mn} [X_n^*], \quad (\text{R 4.1})$$

kde A_{mn} je Einsteinov koeficient spontánnej emisie, h Planckova konštanta, ν_{mn} frekvencia žiarenia a $[X_n^*]$ koncentrácia častíc v kvantovom stave n. Pomocou rovnice R 4.1 môžeme zo zmeranej intenzity žiarenia priamo určiť koncentráciu častíc vo vybudenom stave n. Táto rovnica je taktiež základným vzťahom pre určovanie ďalších parametrov plazmy ako je koncentrácia častíc v základnom alebo kvantovom stave, vibračnú teplotu a rotačnú

teplotu molekúl, ako bude ukázané v nasledujúcej podkapitole. Aj keď táto práca nieje zameraná na určovanie rotačnej teploty molekúl, kôli jej veľkému významu a obdobnému riešeniu určenia vibračnej teploty bude uvedený základný princíp a postup stanovenia jej hodnoty.

4.1.1 Určovanie rotačnej teploty

Medzi parametre, ktoré ovplyvňujú kinetiku výbojov v plynoch patrí i teplota neutrálnych častíc vo výboji. Práve ona vplýva na rýchlosť difúzie častíc, ovplyvňuje i účinnosť interakcií prebiehajúcich v plazmate. Najjednoduchším spôsobom určovania teploty neutrálneho plynu vo výboji je použitie termočlánku. Nevýhodou tohto postupu je, že priamo termočlánok svojou prítomnosťou vo výboji môže ovplyvniť parametre študovanej plazmy. Preto sa vyvinuli nepriame metódy určovania teploty plynu.

Jednou z často používaných nepriamych metód je už spomínaná optická emisná spektroskopia, pomocou ktorej dokážeme určiť teplotu neutrálnych častíc, pričom vychádzame z predpokladov určenia rotačnej teploty. Táto metóda sa využíva za predpokladu, že rotačná teplota sa od teploty plynu nelíši. Je závislá na spektrálnom rozlíšení detekovaných spektier. Všetky nami detekované spektrá boli získané s vysokým spektrálnym rozlíšením, preto sa nemusíme zaoberať získavaním T_{rot} zo spektier s nízkym rozlíšením. Pokiaľ detekujeme emisné spektrum molekulárneho pásu umožňujúce rozlíšiť jednotlivé spektrálne čiary, vychádzame pri určení T_{rot} priamo zo vzťahu R 4.1. Za predpokladu boltzmanovského charakteru obsadenia rotačných hladín vzťah R 4.1 pre intenzitu spektrálnej čiary odpovedajúcej prechodu medzi dvoma rotačnými hladinami J a J' môžeme prepísať do viac používaného tvaru:

$$I_{JJ'} = konst \cdot \nu_{JJ'}^4 \cdot S_J e^{-\frac{E_J}{kT_{rot}}} \quad (R 4.2)$$

kde $\nu_{JJ'}$ je frekvencia prechodu, S Holm-Londonov faktor, E_J energia kvantového stavu J, k Boltzmanova konštanta a T_{rot} je rotačná teplota.

Následným zlogaritmovaním vzťahu R 4.2 dostaneme:

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}}{S_J}\right) = A - \frac{E_J}{kT_{rot}} \quad (\text{R 4.3})$$

kde A odpovedajúce $\ln(v_{JJ'}^4)$ môžeme považovať za konštantné, pretože pokrýva pre daný spektrálny pás len malý rozsah hodnôt. Po vynesení tzv. Boltzmanova grafu (graf závislosti $\ln [I_{JJ'} / S_J]$ na E_J) obdržíme tzv. pyrometrickú priamku, z jej smernice je možné priamo určiť hodnotu rotačnej teploty.

4.1.2 Určovanie vibračnej teploty

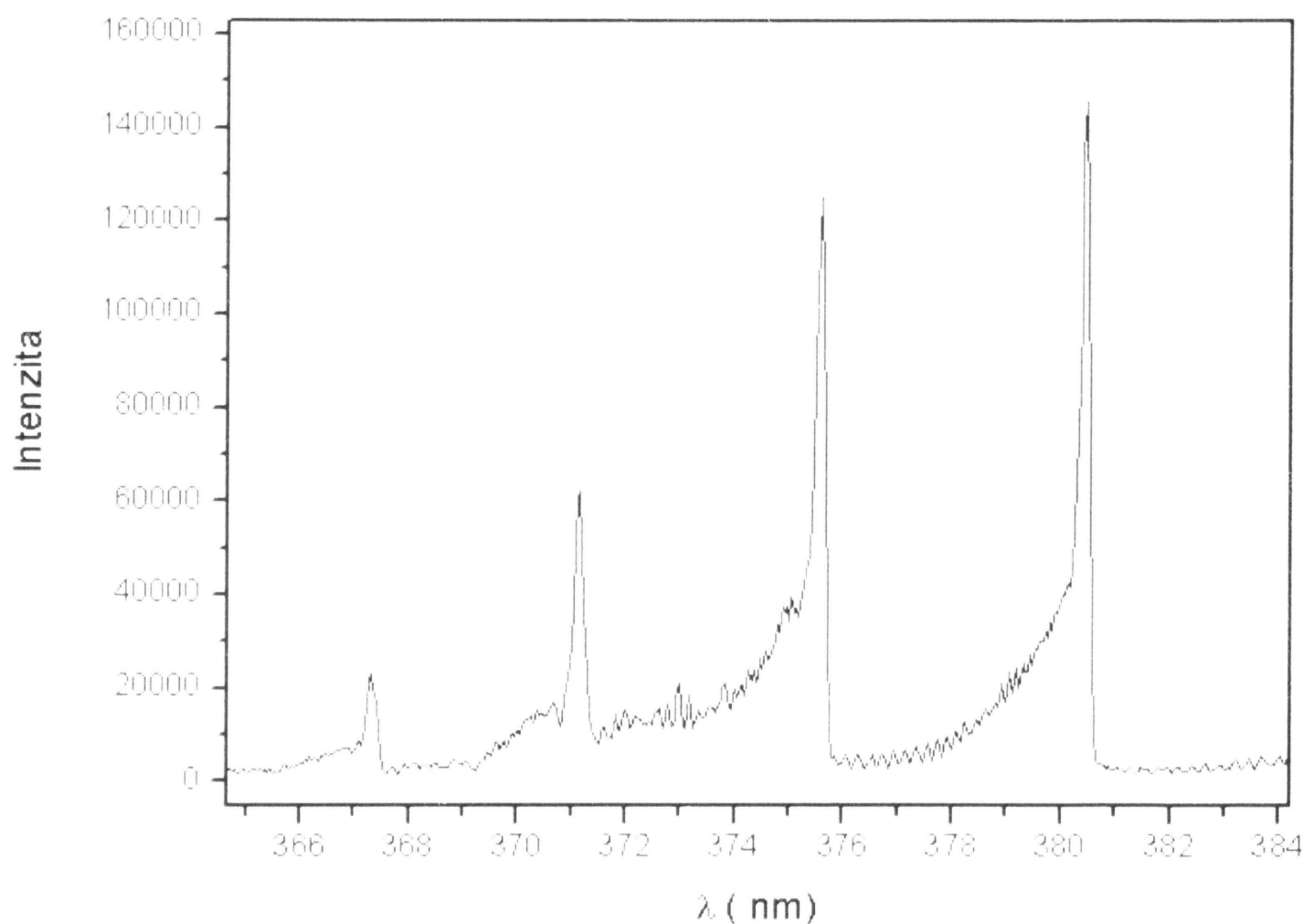
Ako bolo uvedené v predchádzajúcom texte (kapitola 3.), dôležitým parametrom výbojov je obsadenosť vibračných hladín jednotlivých molekulárnych častíc. Pokiaľ predpokladáme, že obsadenie vibračných hladín splňuje Boltzmanov zákon, môžeme vzťah R 4.1 pre prechod medzi vibračnými hladinami v a v' prepísaný do tvaru:

$$I_{vv'} = C(v_{vv'}) \cdot A_{vv'} \cdot h\nu_{vv'} [N(v=0)] e^{-\frac{E_v - E_0}{kT_{vib}}} \quad (\text{R 4.4})$$

kde $C(v_{vv'})$ je koeficient spektrálnej citlivosti a geometrie detekčného systému, $A_{vv'}$ Einsteinov koeficient spontánej emisie, $\nu_{vv'}$ frekvencia prechodu, $[N(v=0)]$ koncentrácia častíc v základnom vibračnom stave, E_v energia v - tej vibračnej hladiny, k Boltzmanova konštanta a T_{vib} je vibračná teplota. Rovnicu R 4.4 zlogaritmujeme a môžeme prepísať do tvaru:

$$\ln\left(\frac{I_{vv'}}{\nu_{vv'} \cdot A_{vv'}}\right) = konst - \frac{E_v - E_0}{kT_{vib}} \quad (\text{R 4.5})$$

kde E_0 je energia nultého vibračného stavu molekuly. Po vynesení závislosti $\ln(I_{\nu\nu'} / \nu_{\nu'})$ na $\Delta E = E_{\nu} - E_0$ (obdobne ako v prípade určovania T_{rot}), získame priamku, ktorej smernica je úmerná $1/T_{vib}$. Vibračnú teplotu určujeme z čiar druhého pozitívneho systému N_2 (obr.č.1)



Obrázok č.1: Ukážka časti druhého pozitívneho systému N_2 .

4.2 Sondová diagnostika

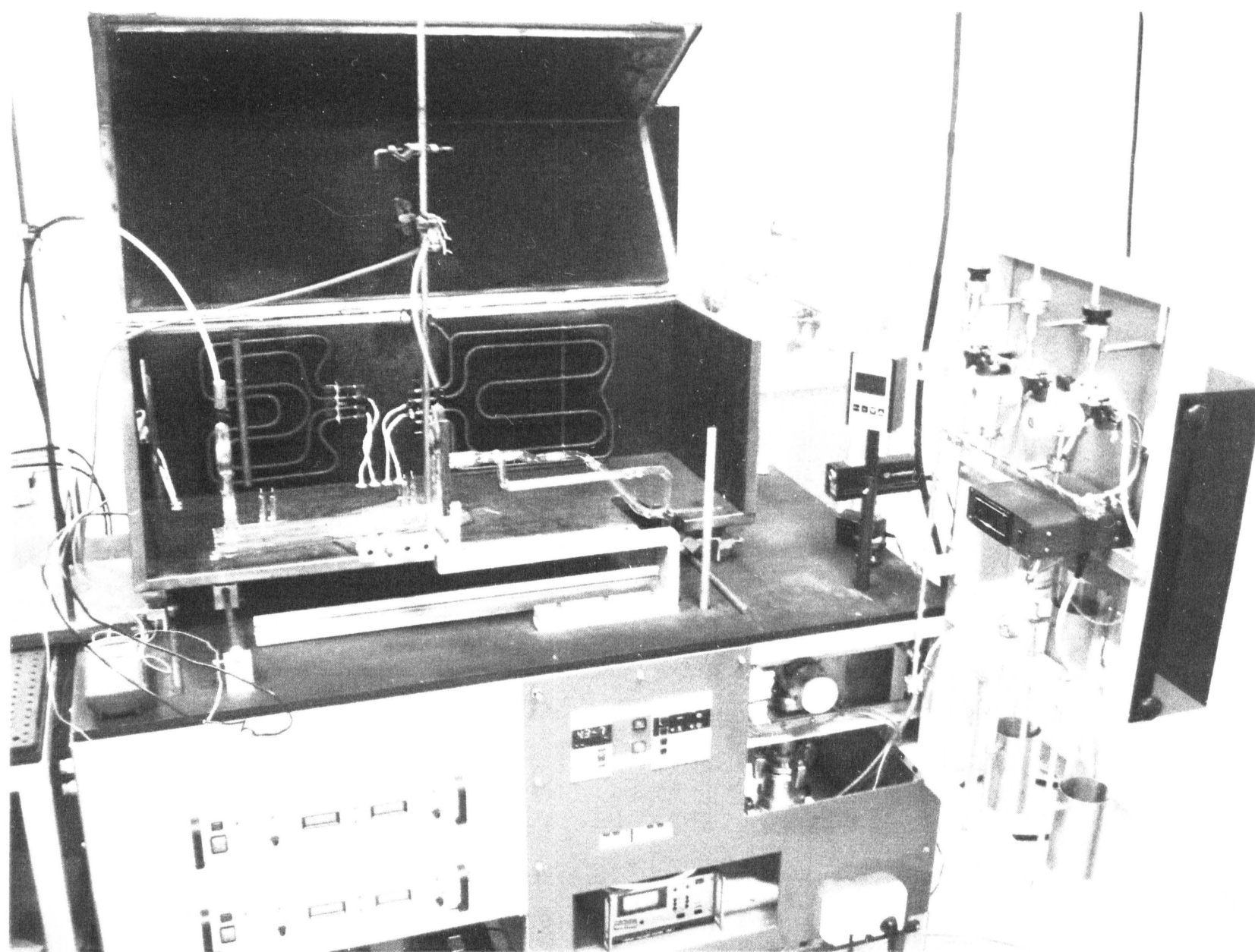
Sondová diagnostika plazmy patrí medzi najstaršie a najčastejšie používané metódy slúžiace k určovaniu parametrov plazmy. Jej hlavnou výhodou je malá obtiažnosť jej použitia a počet parametrov, ktoré sa ňou dajú určiť (napr. koncentrácia nabitých častíc, teplota EDF elektrónov, elektrické pole ...). Táto metóda nesie so sebou aj veľké nevýhody a to, že prítomnosťou sondy v plazme môže študované plazma značne narušovať a dokonca viesť aj k vzniku nehomogenít v plazme. V našom laboratórnom usporiadaní sú aj limitujúcim faktorom pre veľkosť hornej hranice výbojového prúdu (pri prúde nad 50mA dochádza k ich ľahkému zhaveniu).

4.2.1 Určovanie veľkosti elektrického poľa

Pomocou dvojsondovej kompenzačnej metódy bolo merané pozdĺžne elektrické pole. Táto metóda je založená na poznatku, že napätie privedené na sondy spôsobí nulový prúd sondami vtedy, pokiaľ práve kompenzujeme gradient potenciálu vo výboji. Teda snažíme sa kompenzovať pomocou priloženého napätia do takého stavu, kedy sondami tečie nulový prúd. Veľkosť elektrického poľa medzi sondami je určená podielom kompenzačného napätia a vzájomnej vzdialenosti oboch sônd.

5. Experimentálne usporiadanie

Experimentálna časť tejto diplomovej práce bola zrealizovaná na Katedre fyziky povrchov a plazmatu na MFF UK v Prahe. Celá práca naväzuje na výskumi tlecieho výboja v chemicky aktívnej plazme, ktoré prebiehali na tejto katedre a to hlavne na merania uvedené v prácach [32, 33]. Tu boli študované tlecie výboje v N_2 , O_2 a v ich zmesiach za nízkych tlakov, čo je približne 50 - 300 Pa. Predložená práca rozširuje tieto štúdiá ďalej do oblasti stredných tlakov až po 1200 Pa. V nasledujúcich kapitolách bude popísaná celé experimentálna aparátúra.

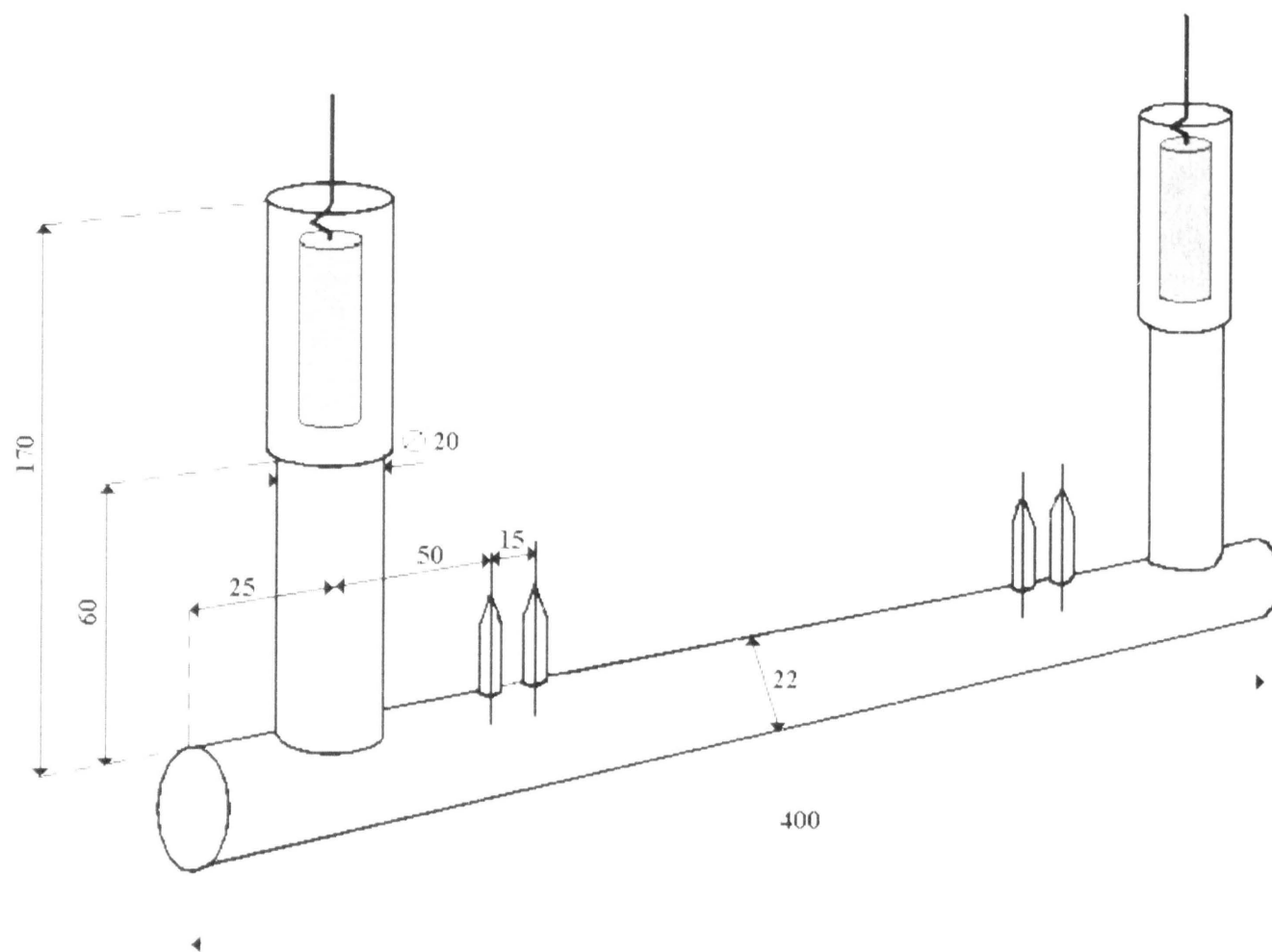


Obrázok č.2: Ukážka použitej experimentálnej aparátúry na KFPP MFF UK v Prahe.

5.1 Výbojová trubica

Celý experiment je založený na štúdiu tlecieho výboja v kyslíku, dusíku a ich

zmesiach prevažne pomocou optických metód a sondovej diagnostiky. Pri takýchto meraniach je kladený veľký dôraz na návrh výbojovej trubice. Na štúdium výbojov a dejov v nich prebiehajúcich bola použitá výbojová trubica zo 100% kremenného skla, ktorá je súčasťou našej aparatury. Jej veľkou výhodou je, že cez jej steny prechádza aj žiarenie z blízkej ultrafialovej oblasti.

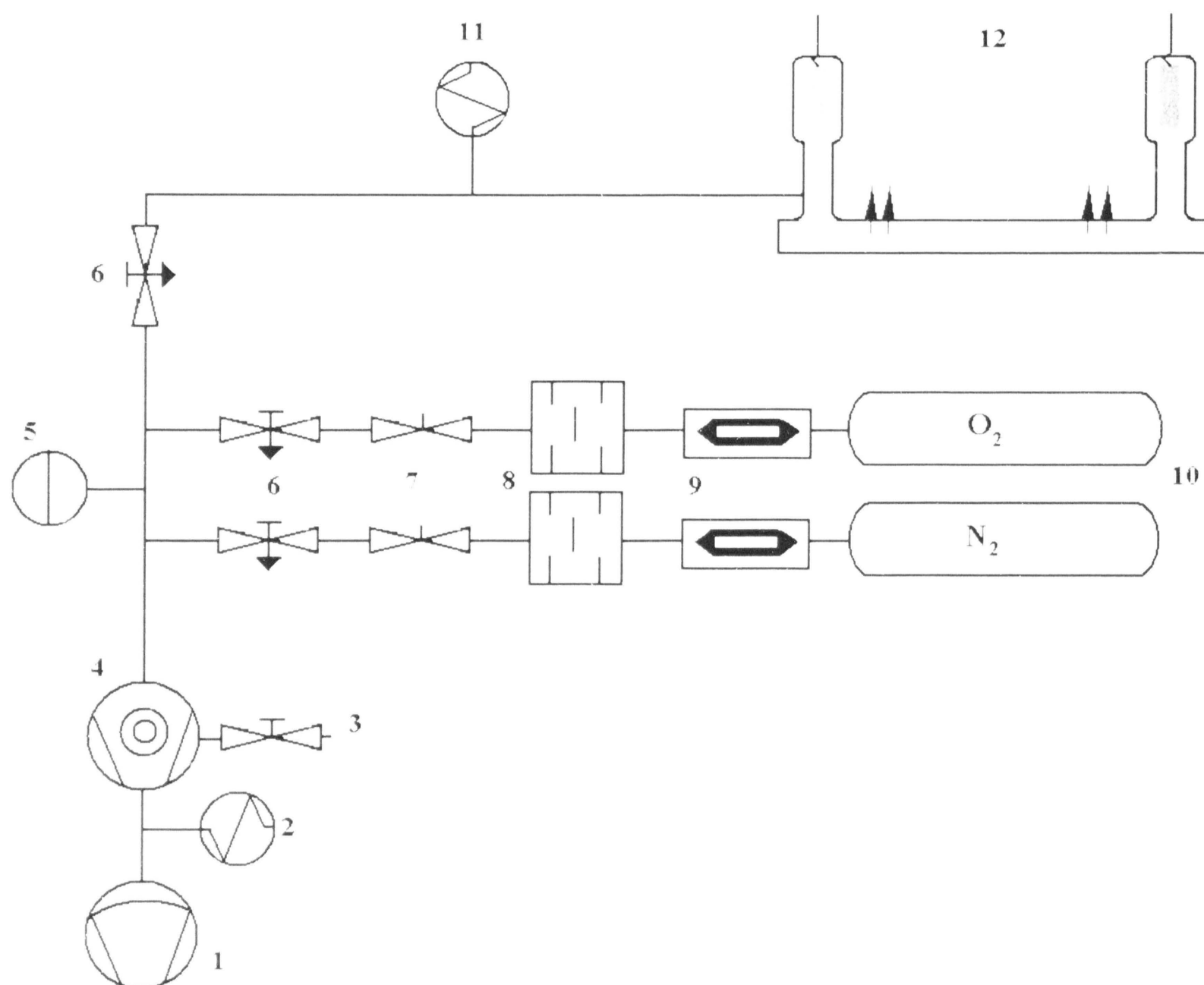


Obrázok č.3: Kremenná výbojová trubica.

Výbojová trubica má U- tvar (obr č.3). Na obidvoch stranách ako v katódovej a anódovej oblasti sa nachádzajú opticky priehľadné okienka z kremenného skla. Výhoda U- tvaru je hlavne vo veľkosti oblasti kde môžeme merať parametre výboja, a to v smere osy a taktiež v radiálnom smere výbojky. Ďalšou výhodou je, že vďaka tomuto tvaru je eliminované znečistenie samotného výboja a povrchu výbojovej trubice látkami rozprašovanými iónovým bombardom z elektród. V strednej časti sú umiestnené dve dvojice pevných valcových platinových sond o dĺžke približne 5 mm a priemere 0.1 mm, ktoré slúžia na meranie veľkosti elektrického poľa v dvoch oblastiach - u katódy a anódy. Taktiež pomocou nich sa dá určiť koncentrácia a teplota elektrónov.

5.2 Vakuová aparátúra

Aparátúra použitá na čerpanie výbojovej trubice nachádzajúca sa na MFF UK je schématicky zobrazená na obrázku č.4.



- | | | | |
|---|-------------------------|----|---------------------------|
| 1 | membránová výveva | 7 | ventil |
| 2 | Piraniho manometer | 8 | lapače úlomkov |
| 3 | zavzdušňovací ventil | 9 | rozbíjací ventil |
| 4 | turbomolekulárna výveva | 10 | fľaše s plynmy |
| 5 | membránový manometer | 11 | manometer Pirani- Penning |
| 6 | ihlový ventil | 12 | výbojová trubica |

Obrázok č.4: Schéma vakuovej aparátúry.

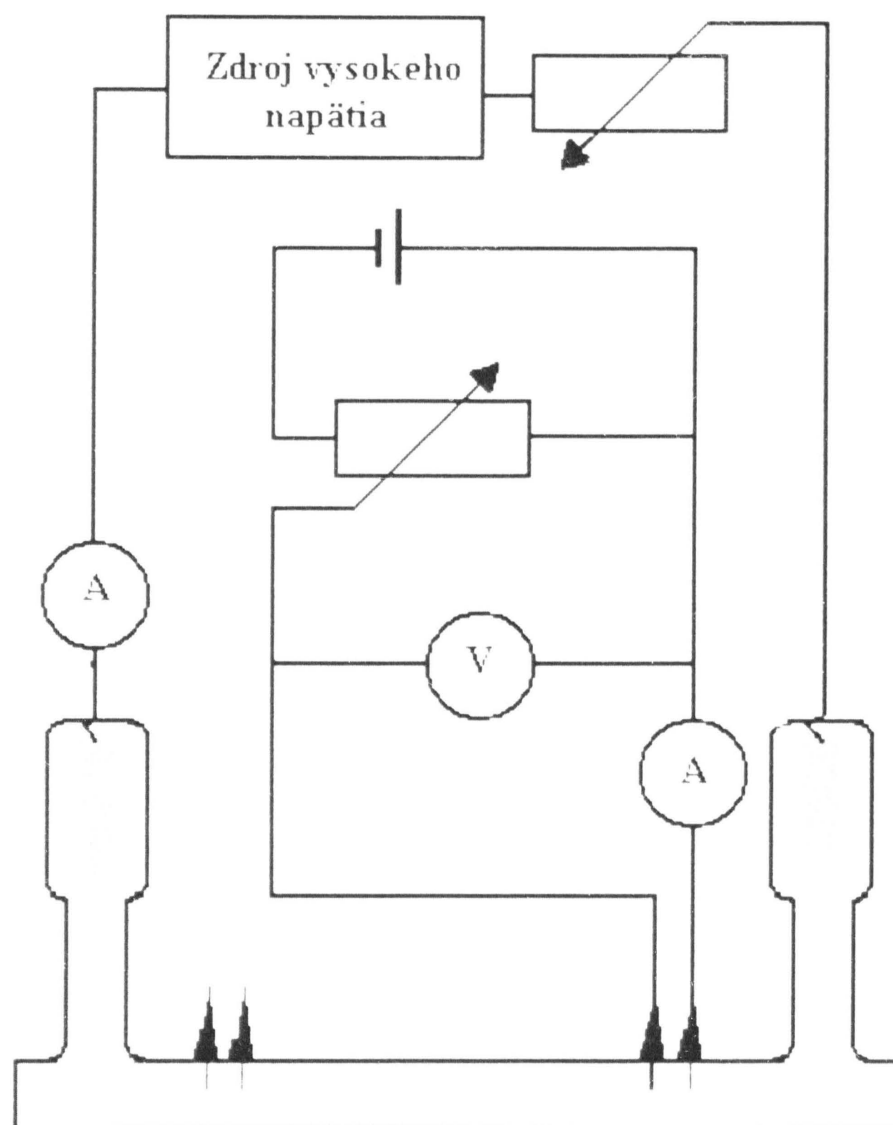
Výbojovú trubicu sme čerpali pomocou dvoch do série radených vakuových vývev. Pomocou bezolejovej membránovej pumpy Pfeiffer MVP 015-T sa predčerpávala výbojka do medzného tlaku približne 350 Pa. Turbomolekulárna výveva Pfeiffer TMH 064 sa následne používala na odčerpávanie systému až do tlakov 10^{-5} Pa. Predvakuum bolo zisťované pomocou Piraniho manometru VPR1. Tlak vo výbojke bol meraný Pirani-Penningovým manometrom Pfeiffer PKR 261 s meracím rozsahom $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^6 Pa. Odplynenie a následné niekoľkohodinové vypekanie výbojovej trubice na teplotu 420°C sa prevádzalo pred každou sériou meraní, pomocou ktorého sme dosahovali tlakov menej ako 10^{-5} Pa.

Na dosiahnutie čo najväčšieho stupňa čistoty bolo vypekané aj napúšťacie potrubie pomocou tepelných špirál, ktoré boli omotané okolo neho. Napúšťacia časť vakuovej aparatury, na ktorú je možno napojiť tri balóny s plynmi, je tvorená ihlovými ventilmi od firmy Balzers - EVN 116, ktoré umožňovali plynulú a kontrolovateľnú reguláciu toku plynu z balónov. Sklenené nádoby s dusíkom a kyslíkom sa otvárali rozbitím sklenenej zatavenej časti pomocou kovového valčeka, na ktorý sme pôsobili z vonku magnetom. Lapače úlomkov od firmy Vakuum Praha zabraňovali prípadnému vniknutiu úlomkov z rozbitého skla do vakuového systému. Tlak napúšťaného plynu bol meraný membránovým manometrom Balzers ACR 263, tak bolo možné napúšťať plyny až s presnosťou jednotiek Pa. V oblasti rádovo 100 Pa systém dosahoval nepresnosti v určení hodnoty tlaku menšej než 1 %. Na experiment boli použité spektrálne čisté plyny dodávané v sklenených fľašiach od firmy Linde s udávanou čistotou výrobcu menšou než 10 ppm nečistôt.

5.3 Elektrické zapojenie

Tlecí výboj bol budený pomocou stabilizovaného zdroja jednosmerného vysokého napätia od firmy Glassman, ktorý umožňoval jemnú reguláciu jednosmerného napätia pre naše potreby až do 5 kV a výstupného prúdu do 40 mA . Týmto zdrojom je možné výboj v molekulárnych plynoch až nad oblasť 1 kPa. Všetky merania boli uskutočnené vo výbojoch v rozmedzí 10 - 40 mA výstupného prúdu zdroja. Väčšie prúdy ako 40 mA neboli privádzané na výbojovú trubicu kvôli následnej vyššej teplote výboja, ktorá spôsobovala zhavenie platinových sônd. Celá schéma elektrického zapojenia vrátane

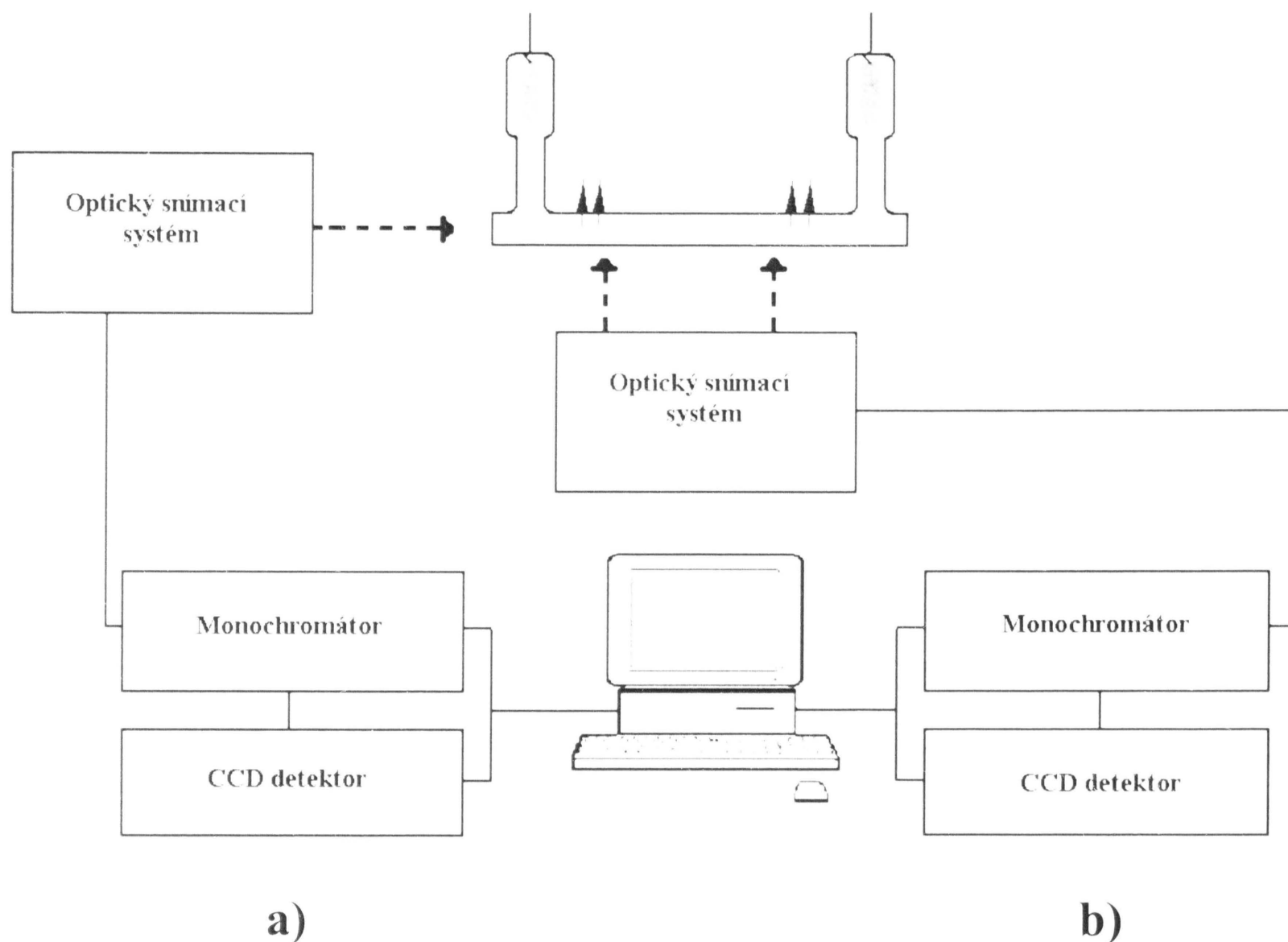
zapojenia dvojsondovej kompenzačnej metódy slúžiacej k meraniu veľkosti elektrického poľa ja zobrazená na obrázku č.5.



Obrázok č.5: Shéma elektrického zapojenia

5.4 Optická aparátúra

S ohľadom na výskyt dvoch foriem (T a H) výboja bolo nutné zapojenie aparátúry pre optickú diagnostiku rozdeliť dvoma smermi. Prvý spôsob zapojenia (obr. č.6a) umožňoval merať parametre výboja pomocou optickej emisnej spektroskopie v smere osy výbojovej trubice. Na štúdium T a H formy kladného stĺpca tlecieho výboja bolo nutné prevádzať merania kolmo na optickú osu výbojovej trubice (obr č.6b). Optický snímací systém musel byť umiestnený v dvoch, v niektorých prípadoch aj troch miestach (v prechodovej oblasti T a H formy) výbojovej trubice, pokiaľ sa vyskytli obe formy v kladnom stĺpci súčasne.



Obrázok č.6: a) Schéma zapojenia aparátúry pre štúdium tlecieho výboja metódou optickej spektroskopie v smere osy výbojovej trubice. b) Schéma zapojenia aparátúry pre štúdium T a H formy tlecieho výboja pomocou OES v smere kolmom na osu výbojovej trubice.

Pomocou kremenného optického kábla je žiarenie privádzané na šterbinu monochromátora kde sa spektrálne rozkladá. Na snímanie emisných spektier bol použitý monochromátor Yobin- Yvon Spex Triax 550 (obr. č.7) s ohniskovou vzdialenosťou 550 mm a CCD detektor MTE s rozlíšením 1024 x 256 - 16 bit prepojený na PC. CCD detektor bol termoelektricky chladený pomocou Peltierova článku na teplotu okolo 245 K.

Na spektrálny rozklad žiarenia boli k dispozícii tri mriežky (parametre v Tab. 4.1)

	počet vrypov/ mm	spektrálne rozlíšenie	Blaze
mriežka 1	1200	0.024 nm	400 nm
mriežka 2	300	0.09 nm	500 nm
mriežka 3	3600	0.0072 nm	450 nm

Tabuľka 4.1: Parametre mriežok.

Pri našich meraniach bola použitá iba mriežka s 1200 vrypami na mm s spektrálnym rozlíšením 0.024 nm, čo umožňovalo detekovať žiarenie v rozsahu 200 - 1050 nm. Na ovládanie monochromátora, záznam spektier bol použitý program SpectraMax 3.0 ktorý bol súčasťou monochromátora.



Obrázok č.7: Ukážka optickej aparatúry: monochromátor Yobin- Yvon Spex Triax 550 a kremenný optický kábel.

6. Výsledky meraní v stredných tlakoch

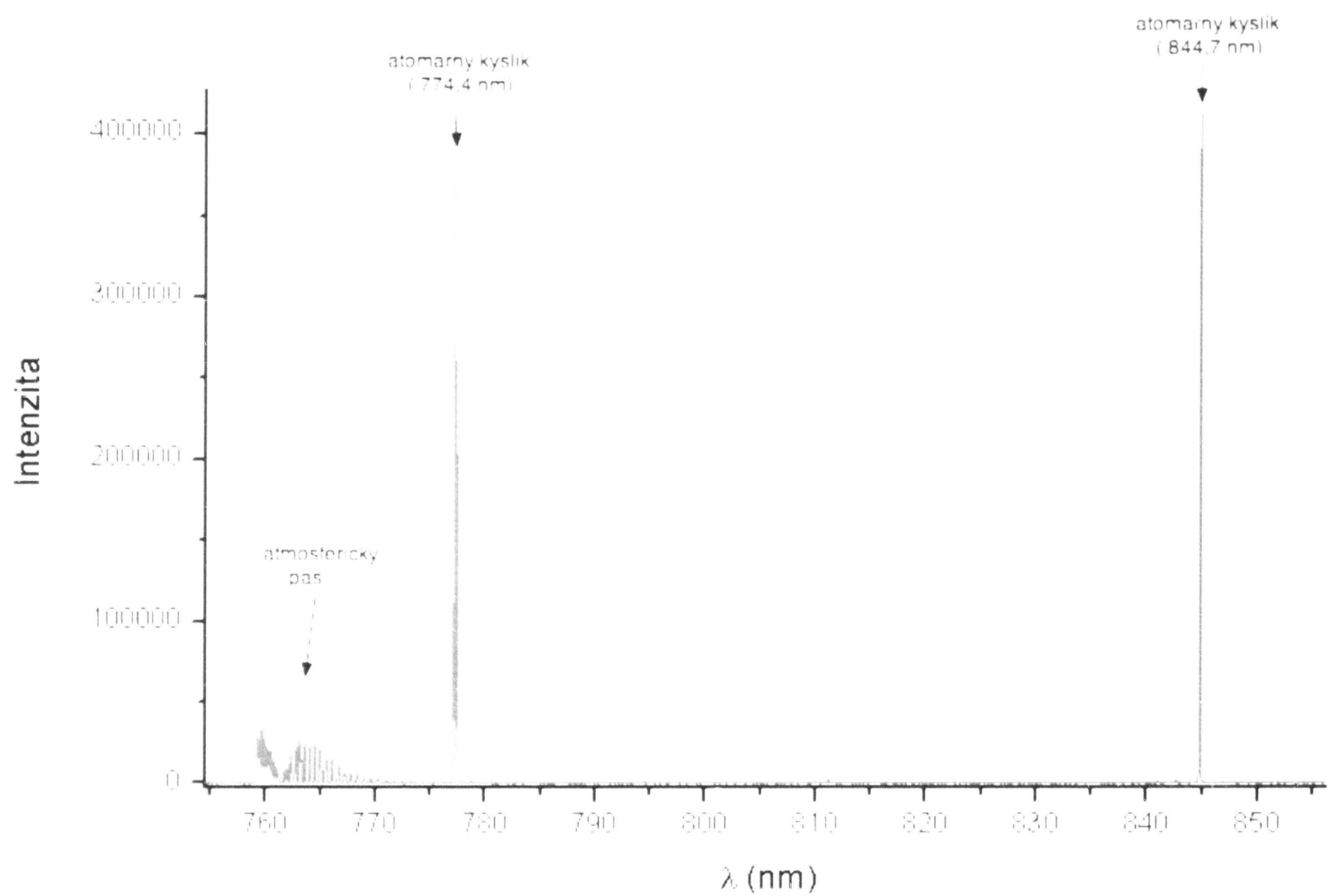
V tejto kapitole sú zhrnuté výsledky meraní pomocou optickej emisnej spektroskopie a dvojsondovej metódy. Taktiež obsahuje diskuzie príslušajúce jednotlivým výsledkom, alebo konfrontácii s výsledkami publikovanými v doterajšej literatúre. Môžeme povedať, že uvedená práca so svojimi výsledkami naväzuje na merania prevedené v prácach [32, 33], realizované za nízkych tlakov meraniami za tlakov stredných. Táto kapitola je rozdelená na tri základné podkapitoly, ktoré jednotlivo reprezentujú výsledky s diskuziou výboji v čistom kyslíku, v čistom dusíku a v zmesi vzniknutej rôznym percentuálnym podielom týchto dvoch molekulárnych plynov. Všetky merania boli prevedené na aparátúre nachádzajúcej sa na katedre FPP MFF UK, ktorá je podrobne popísaná v kapitole č. 5.

6.1 Výboj v čistom kyslíku

V tejto práci tlecí výboj v čistom kyslíku môžeme brať ako limitný prípad výboja v zmesiach N_2 - O_2 . Ako sme už spomenuli v predošlých kapitolách jeho významnou a doposiaľ úplne nepreskúmanou vlastnosťou je výskyt T a H formy kladného stĺpca výboja za stredných tlakov. S ohľadom na túto skutočnosť vlastnosti kyslíkového výboja sú v nasledujúcej časti uvedené hodnoty parametrov výboja a ich závislosti v značne širokom intervale stredných tlakov.

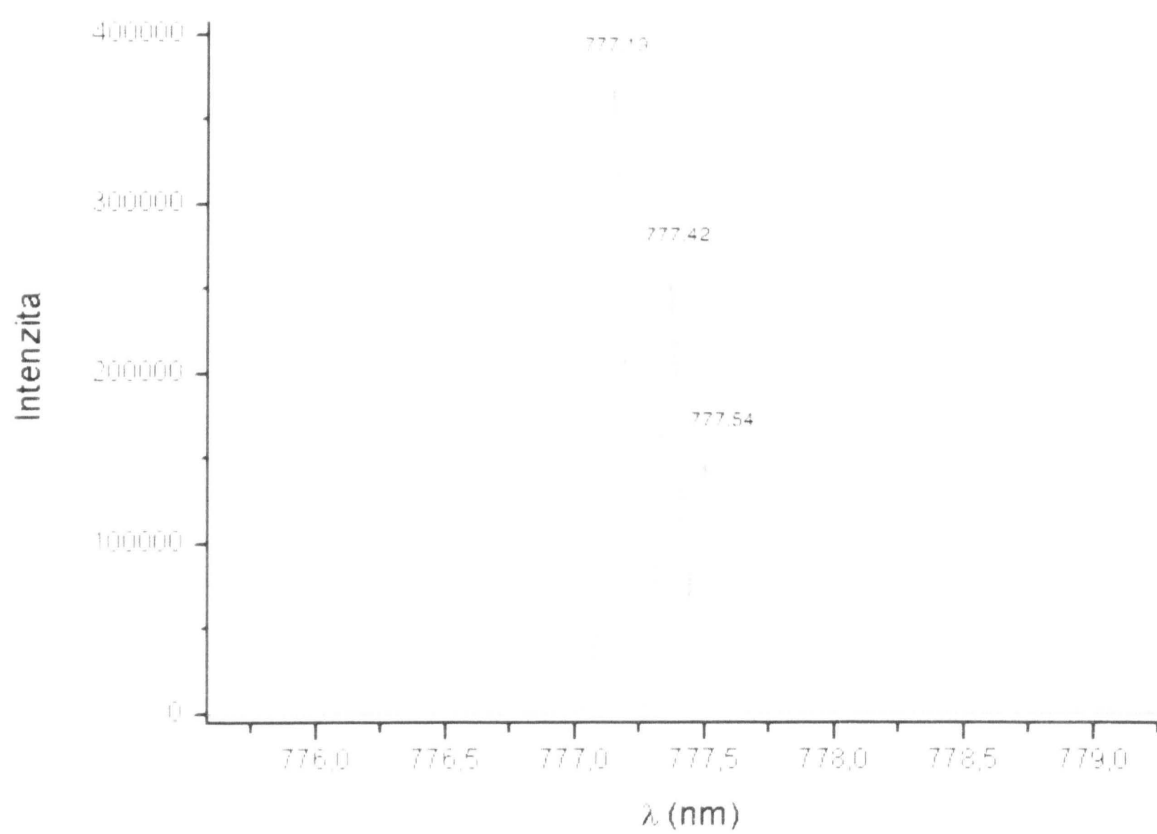
6.1.1 Charakteristika kyslíkového spektra

Pri štúdiu tlecieho výboja v čistom kyslíku metódou OES boli v spektrách detekované spektrálne čiary o vlnových dĺžkach 777,4 nm (aritmetický priemer tripletu vlnových dĺžok 777,19 nm, 777,42 nm a 777,54) a 844,7 nm odpovedajúce atomárnemu kyslíku, ďalej atmosferický A- pás molekulárneho kyslíka (hlava 759,4 nm a hrana 761,9 nm) (obr. č.8).

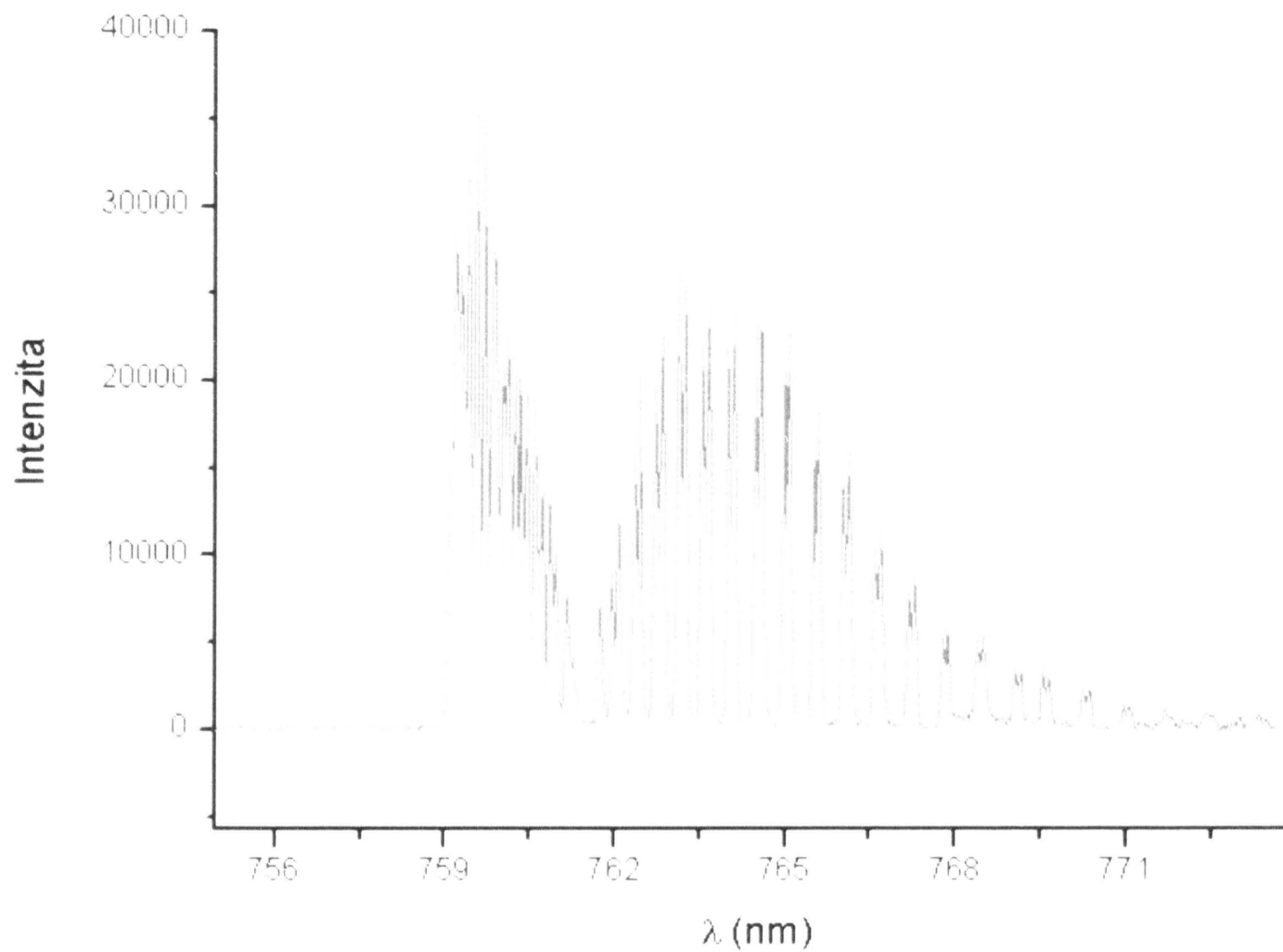


Obrázok č.8: Spektrum výboja čistého kyslíka za tlaku 399 Pa a výbojovom prúde 40 mA.

Naša experimentálna aparátúra nám umožňovala pozorovať aj jemnú štruktúru tripletu atomárneho kyslíka a atmosférického pásu kyslíkovej molekuly (obr. č.9).



a)



b)

Obrázok č.9: Ukážka: a) tripletu atómu kyslíka , b) atmosferického pásu molekuly kyslíka

Žiarenie o vlnovej dĺžke 777,4 nm a 844,7 odpovedá zániku nabudených stavov $O(^5P)$ a $O(^3P)$ vznikajúcich interakciou:



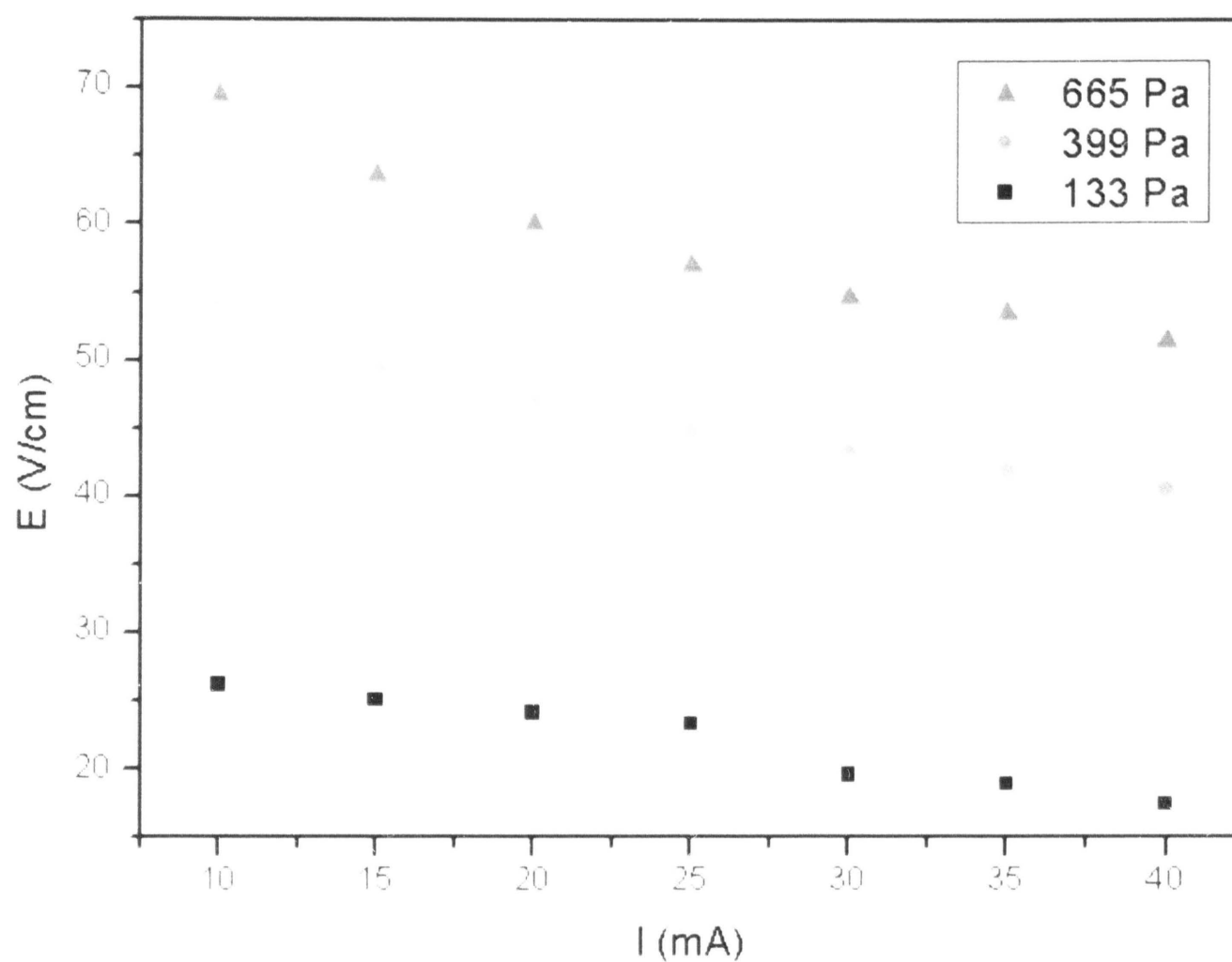
Emitované žiarenie odpovedajúce atmosferickému pásu vzniká pri deexcitácii excitovaného stavu molekulárneho kyslíka, ktorý vzniká priamou zrážkou molekulárneho kyslíka s elektrónom:



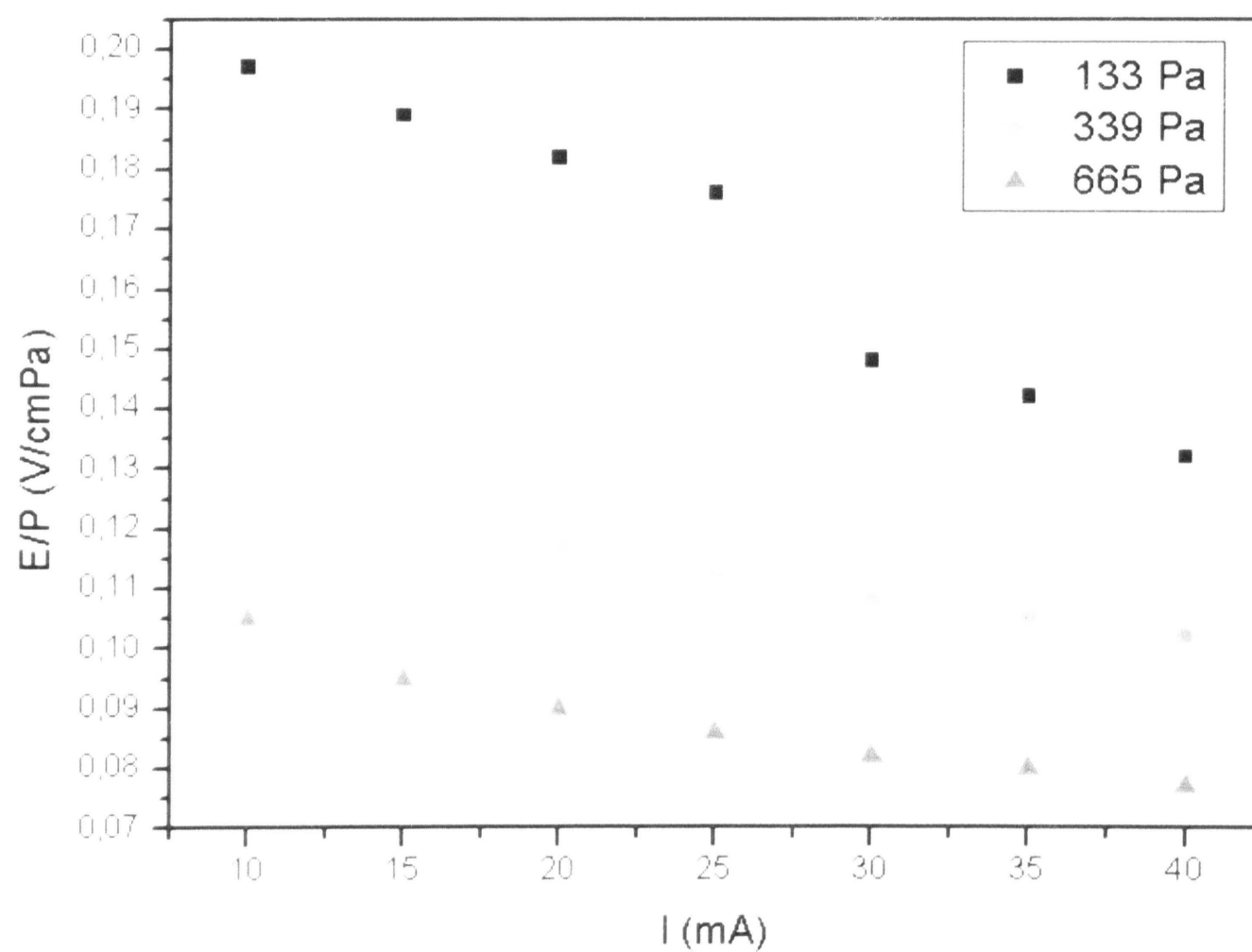
6.1.2 Výsledky štúdia kyslíkového výboja

Ako už bolo v úvode experimentálnej časti zdôraznené, experimenty a výsledky aj tejto kapitoly naväzujú na štúdium tlecieho výboja v kyslíku za nízkych tlakov. Nami skúmaná oblasť stredných tlakov - rádovo 300 až 1200 Pa umožňuje študovať vývoj a stabilitu výboja vzhľadom k jeho parametrom, ale taktiež výskyt T a H formy kladného stĺpca tlecieho výboja. Merania parametrov boli prevádzané za tlakov 133, 399, 665, 931 a 1197 Pa, čo odpovedá hodnotám 1, 3, 5, 7 a 9 Torr a výbojovým prúdom do 40 mA. Veľkosť elektrického poľa bola meraná vo všetkých experimentoch v dvoch miestach výbojovej trubice (cca 5cm od anody a katódy) pričom namerané hodnoty poľa sa vzájomne zrovnávali, čo umožňovalo v niektorých prípadoch sledovať a určiť aj axiálne odlišnosti parametrov výboja a podľa nich stanoviť prítomnosť T a H formy. V niekoľkých predchádzajúcich prácach [32, 33] boli pozorované stojacie ionizačné vlny za nízkych tlakov. Aj táto skutočnosť a jej možný výskyt pri vyšších tlakoch nás viedla k experimentálnemu meraniu parametrov tlecieho výboja od hornej hranice nízkych tlakov, kedy je kyslíkový výboj aj nad 500 Pa stabilný. Hodnota najvyššej skúmanej tlakovej oblasti je daná možnosťou zapáliť a udržať v trubici tlecí výboj. Vo výboji nad 500 Pa sa znižuje výskyt stojacích ionizačných vln, čo má výrazný vplyv na stabilitu kyslíkového výboja. Pri tlakoch nad 1000 Pa bolo veľmi obtiažne zapáliť a udržať výboj pri výbojových prúdoch nižších než 15 mA a to i cez maximálny výkon vysokonapäťového zdroja.

Nami namerané hodnoty elektrického poľa E a redukovaného poľa E/p pri tlakoch 133 Pa, 399 Pa a 665 Pa a výbojových prúdoch do 40 mA vystihujú výskyt H - formy kladného stĺpca výboja. Závislosti zobrazené v grafoch (obr. č.10 a č.11) odpovedajú štandardnému chovaniu kyslíka za nižších tlakov a to, že pri zvyšovaní hodnoty výbojového prúdu dochádza k pozvoľnému poklesu veľkosti redukovaného elektrického poľa a s väčším tlakom naopak rastie. Ako je vidieť z obrázkov, tlecí výboj v kyslíku v tejto tlakovej oblasti je stabilný a v celej časti výbojky sa nachádza H- forma. Stabilita a homogenita výboja odpovedajú aj približne rovnaké hodnoty elektrického poľa meraného pomocou dvoch dvojíc sond u anódy a katódy. Elektrické pole merané v dvoch oblastiach malo takmer rovnaké hodnoty. Z uvedených závislostí vyplýva, že tlecí výboj v kyslíku sa vyznačuje svojou stabilitou až do tlakov vyšších než 600 Pa a prúdová závislosť elektrického poľa má klasický priebeh.

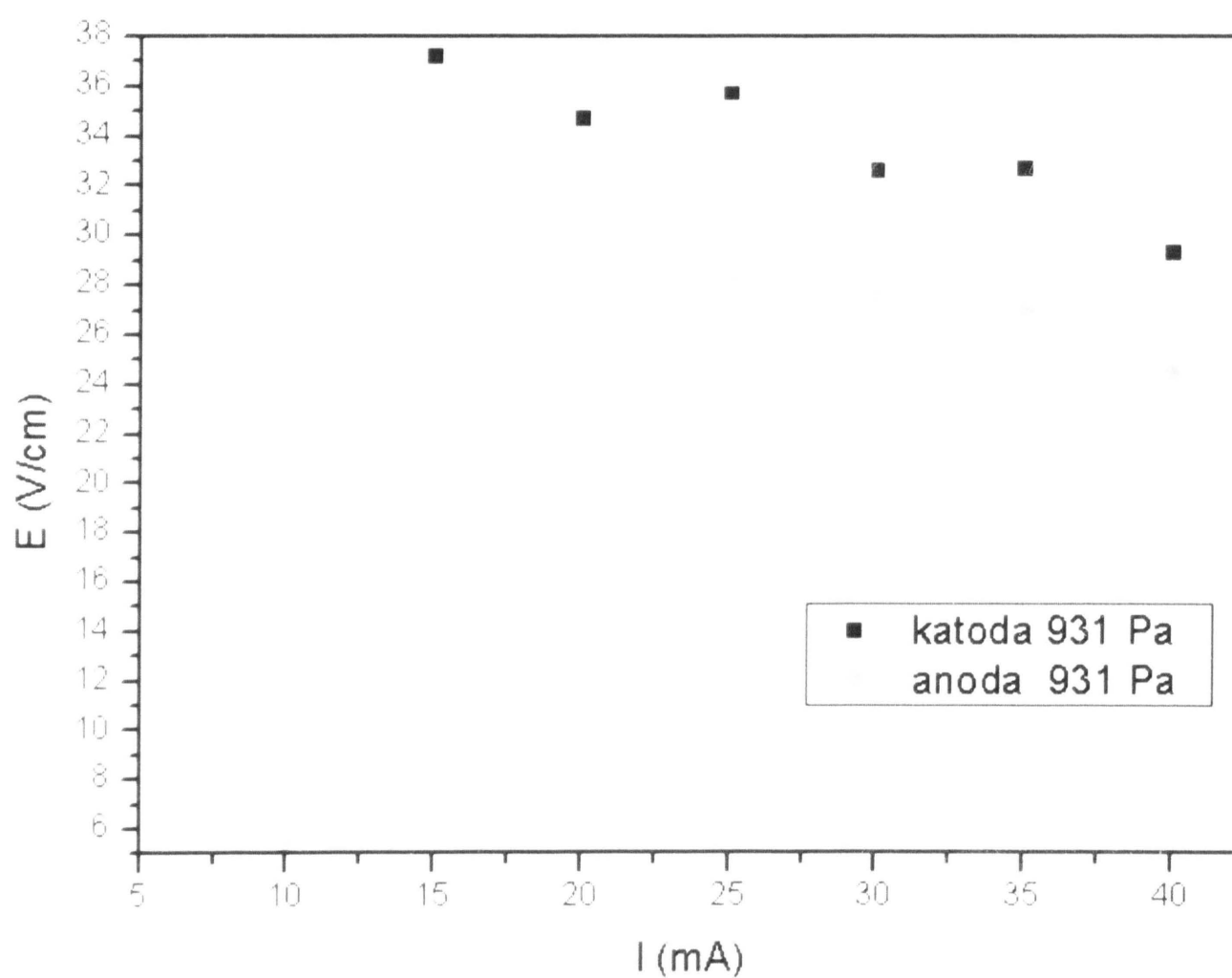


Obrázok č.10: Prúdová závislosť elektrického poľa E v kyslíkovom výboji.



Obrázok č.11: Prúdová závislosť redukovaného elektrického poľa E/p v kyslíkovom výboji.

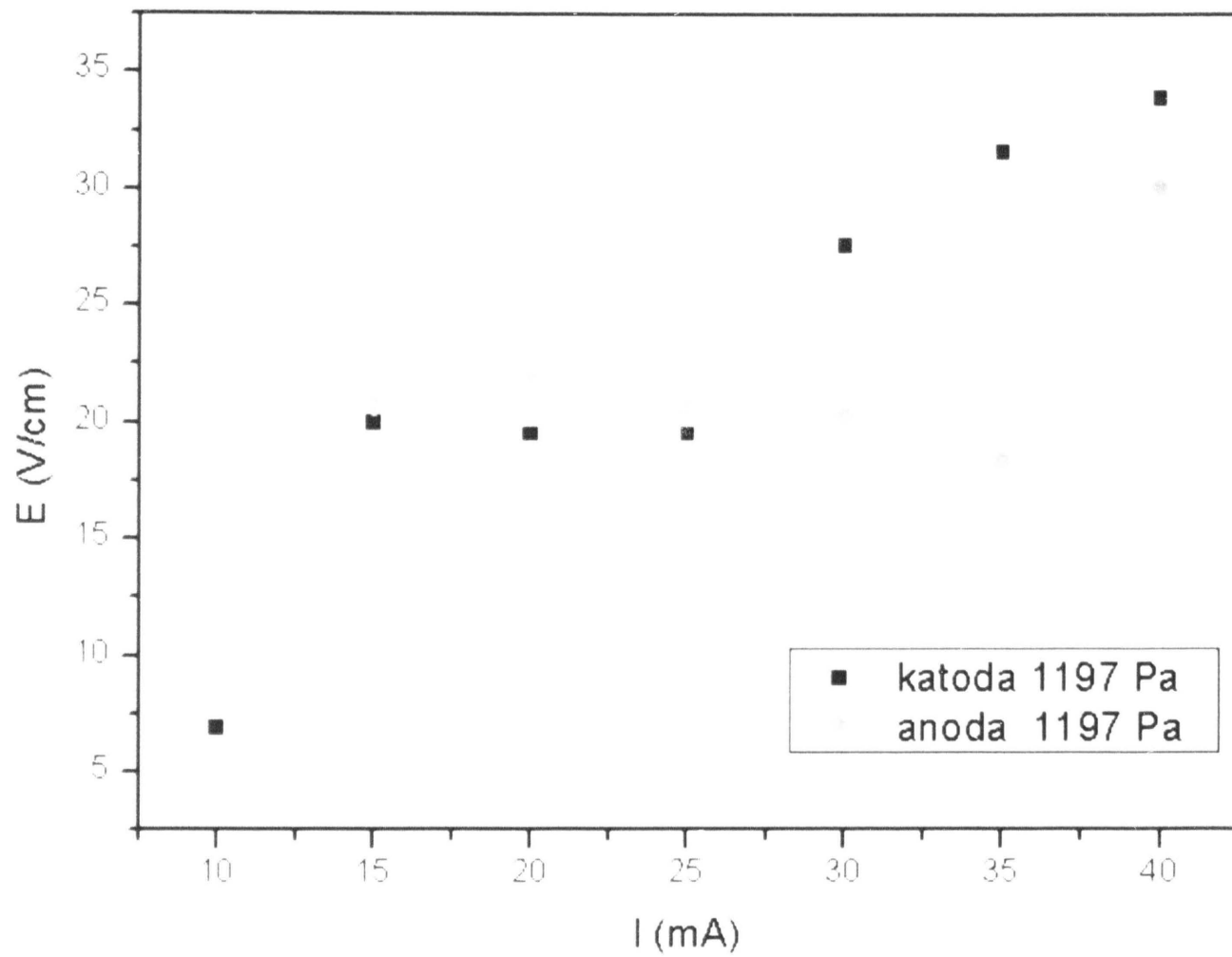
Závislosť pozdĺžneho elektrického poľa na výbojovom prúde $E(I)$ pre tlak 931 Pa je vykreslená na obrázku č.12. Pri tomto tlaku nebol tlecí výboj stabilný. Vo výboji sa objavovali iontovo- akustické vlny. Zapálený výboj bol udržateľný pri hodnotách výbojového prúdu väčších ako 15 mA. Pri hodnotách prúdu do tejto oblasti nastávalo preblikávanie výboja, čo znemožňovalo určiť presné hodnoty elektrického poľa. Z tohto dôvodu sme mohli premerať prúdové závislosti pozdĺžneho poľa len v omeďzenej miere. Z prúdovej závislosti elektrického poľa zobrazenej na obrázku č.12 môžeme pozorovať nestabilnú oblasť až takmer do 25 mA výbojového prúdu. Tento úsek svojím charakterom odpovedá prechodovej oblasti medzi T a H formou. Pri 10 mA sa vo výboji vyskytovala T forma kladného stĺpca tlecieho výboja, ktorá s zvyšujúcim výbojovým prúdom zanikla a výboj cez prechodovú oblasť sa vyskytoval pri prúdoch nad 25 mA v klasickej H- forme, čomu odpovedajú aj hodnoty a priebehy elektrického poľa.



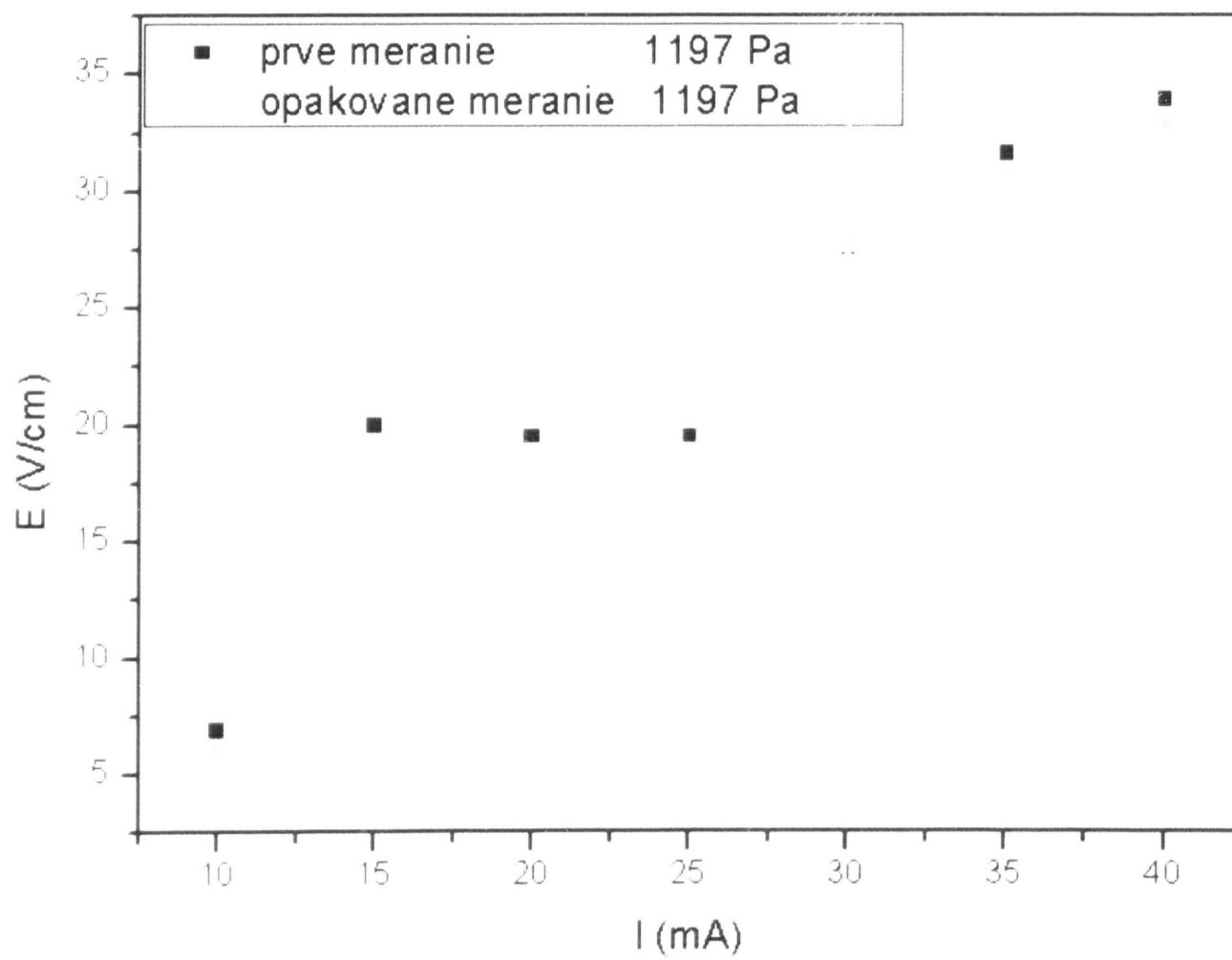
Obrázok č. 12: Prúdová závislosť elektrického poľa E v kyslíkovom výboji v dvoch miestach výbojky.

V kyslíkovom tlecom výboji pri tlaku 1197 Pa boli prevedené opakované merania závislosti $E(I)$ s dvojtýždňovým časovým rozostupom. Taktiež pri tomto tlaku nebol tlecí výboj stabilný. Vo výboji sa objavovali iontovo- akustické vlny. Zapálený výboj bol udržateľný až pri hodnotách výbojového prúdu väčších ako 15 mA. Od tejto hodnoty začínajú hodnoty elektrického poľa pozvoľne vzrastať (obr. č.13). Tento priebeh však môžeme pozorovať aj pri zrovnaní hodnôt opakovaných meraní (obr. č.14). Výboj s výbojovým prúdom nad 15 mA sa vyskytuje v H- forme. T- forma sa vyskytovala vo výboji s 10 mA výbojového prúdu. Pri zvyšovaní prúdu nad túto hodnotu výboj bol nestabilný, čo odpovedá prechodovej oblasti od zániku T- formy do vzniku H- formy.

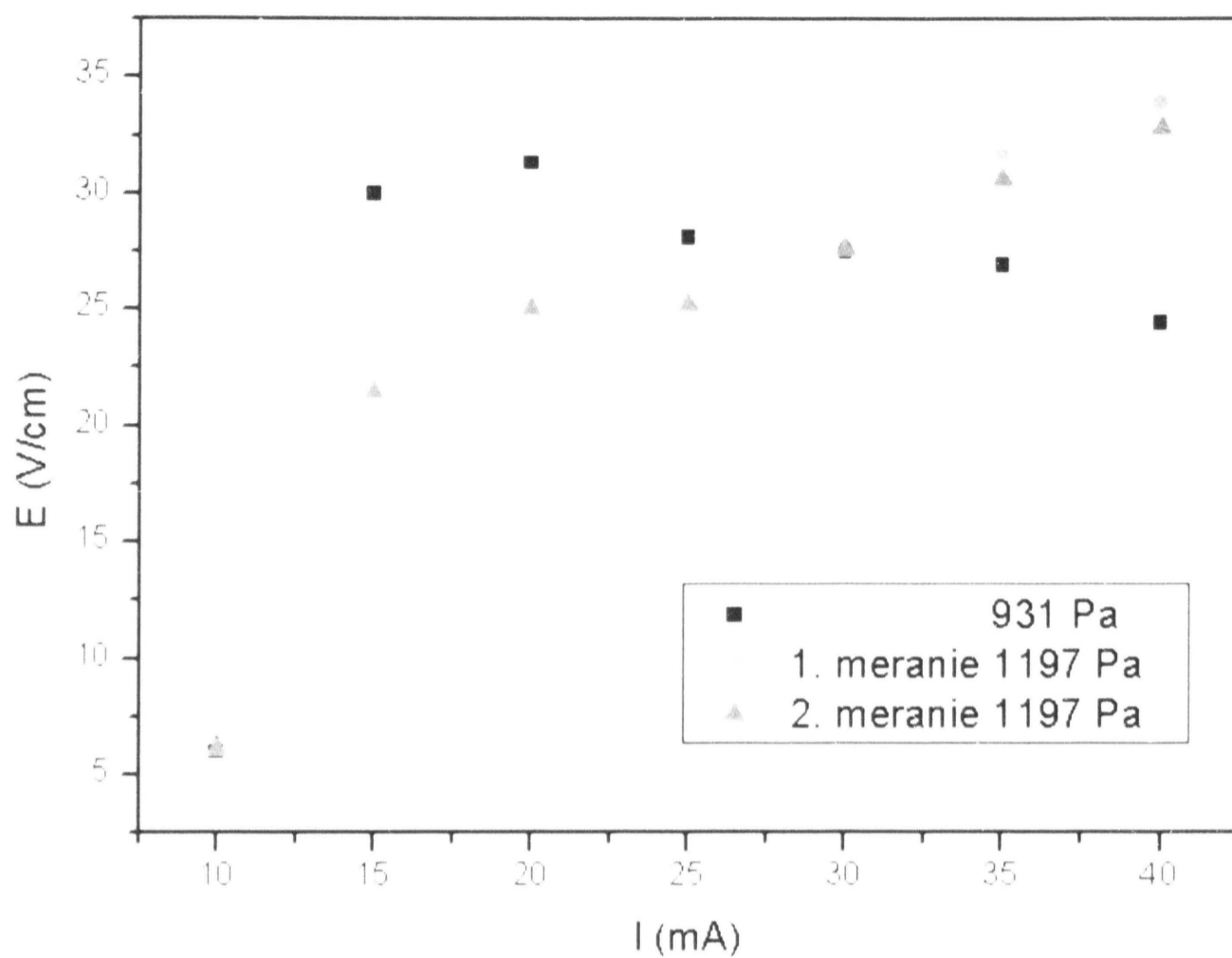
Na obrázku č.15 a 16 sú zobrazené prúdové závislosti elektrického poľa E a redukovaného poľa E/p v kyslíkovom výboji pri tlaku 931 Pa a dvoch meraniach pri tlaku 1197 Pa. Hodnoty poľa s zvyšujúcim prúdom nad 25 mA sa takmer nemenia. Z uvedených závislostí je zrejmé, že nie je možné presne definovať závislosť zmeny elektrického poľa na prúde a ani na tlaku. Jedným z tvrdení vyplývajúcich z meraní v oblasti 931 Pa a 1197 Pa je, že veľkosť elektrického poľa pri obidvoch tlakoch mala približne rovnakú hodnotu, ktorá sa ďalej nijak výrazne nemení s zväčšujúcim sa výbojovým prúdom. Výskyt T- formy kladného stĺpca tlecieho výboja v kyslíku sme zaznamenali v obidvoch tlakoch iba pri výbojovom prúde 10 mA. Kôli tomu, že sa výboj vyskytoval v T- forme bolo ho pri hodnote výbojového prúdu 10 mA veľmi náročné zapáliť a stabilizovať. Postupne cez prechodovú oblasť do 25 mA sa stabilizoval. Vo výbojoch s výbojovým prúdom väčším ako 25 mA sa vyskytovala H- forma.



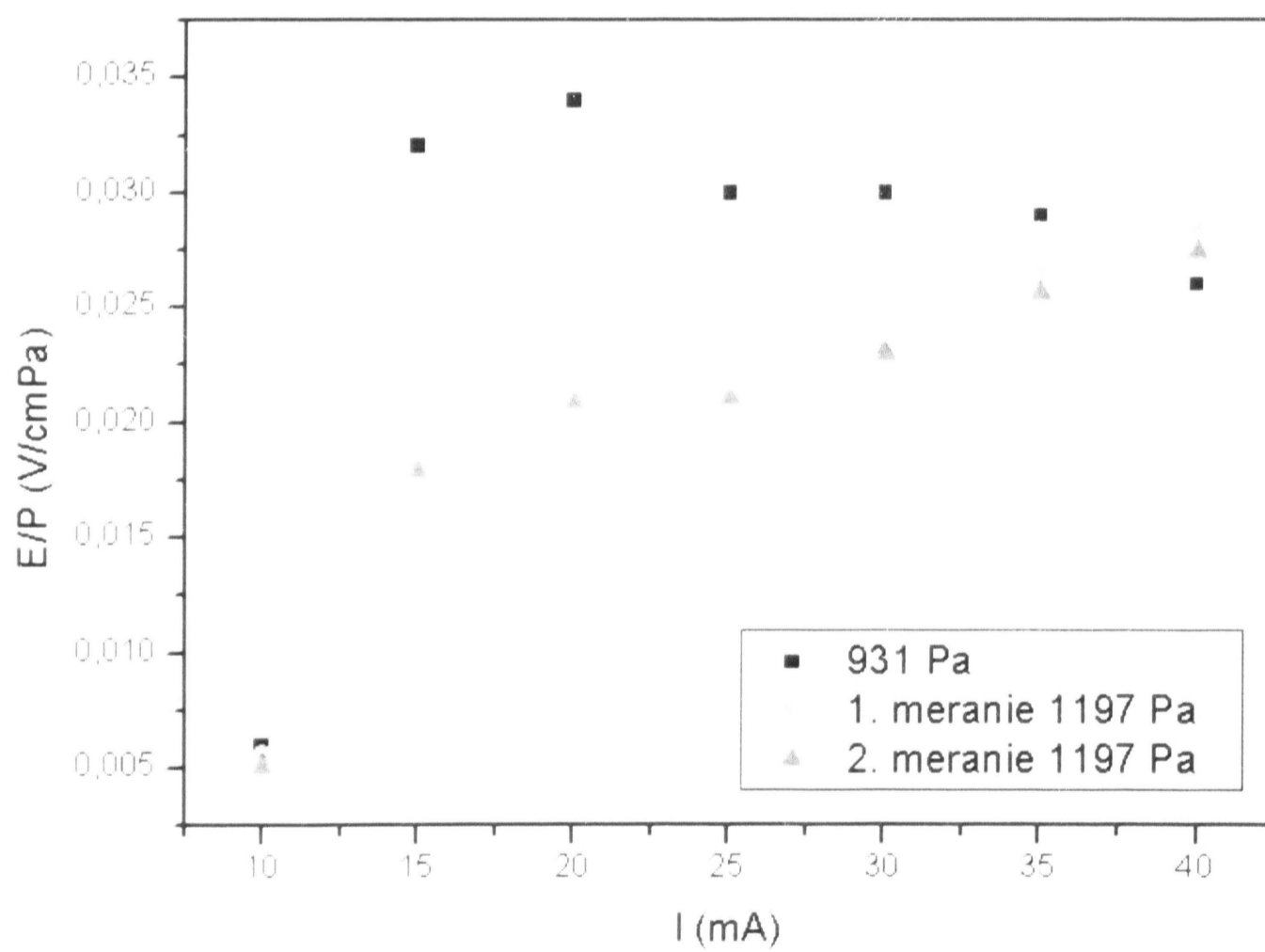
Obrázok č. 13: Prúdová závislosť elektrického poľa E vo výboji v kyslíku.



Obrázok č. 14: Závislosti veľkosti elektrického E poľa na výbojovom prúde v zrovnaní dvoch meraní.



Obrázok č. 15: Závislosti veľkosti elektrického poľa E na výbojovom prúde.



Obrázok č.16: Závislosti veľkosti redukovaného elektrického poľa E/P na výbojovom prúde.

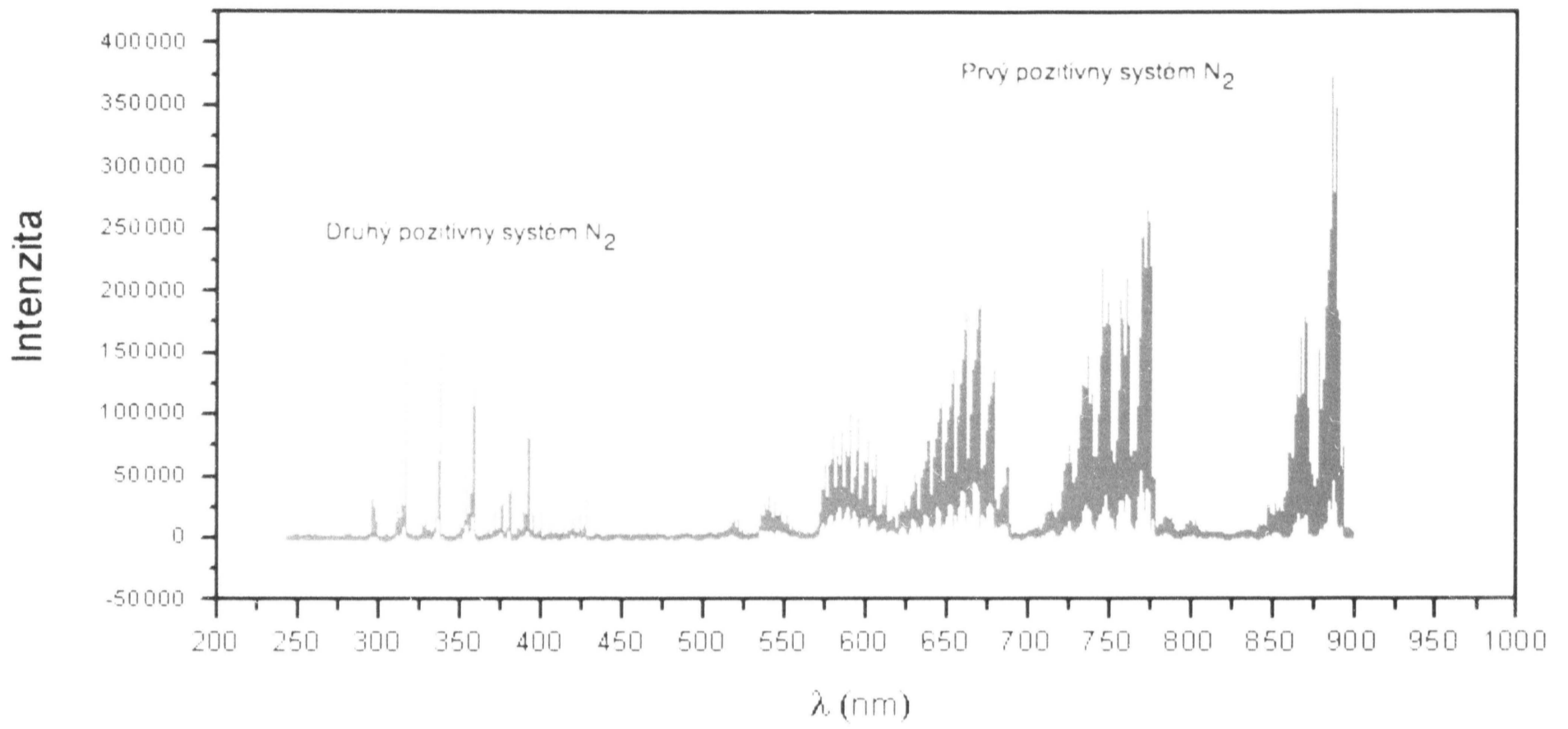
Z posledných troch obrázkov je zrejme, že pokiaľ sú plno vyvinuté jednotlivé formy, hodnota pozdĺžneho elektrického poľa v nich je výborne reprodukovateľná. V prechodovej oblasti sa hodnoty tejto veličiny trochu líšia, čo ukazuje na v literatúre uvedenú hysteréziu prechodu medzi obomi formami. Isto hrajú úlohu aj vyššie popísané nestability, ktoré sa pri našich meraniach pri prechodu obidvoch foriem systematicky vyskytovali.

6.2 Výboj v čistom dusíku

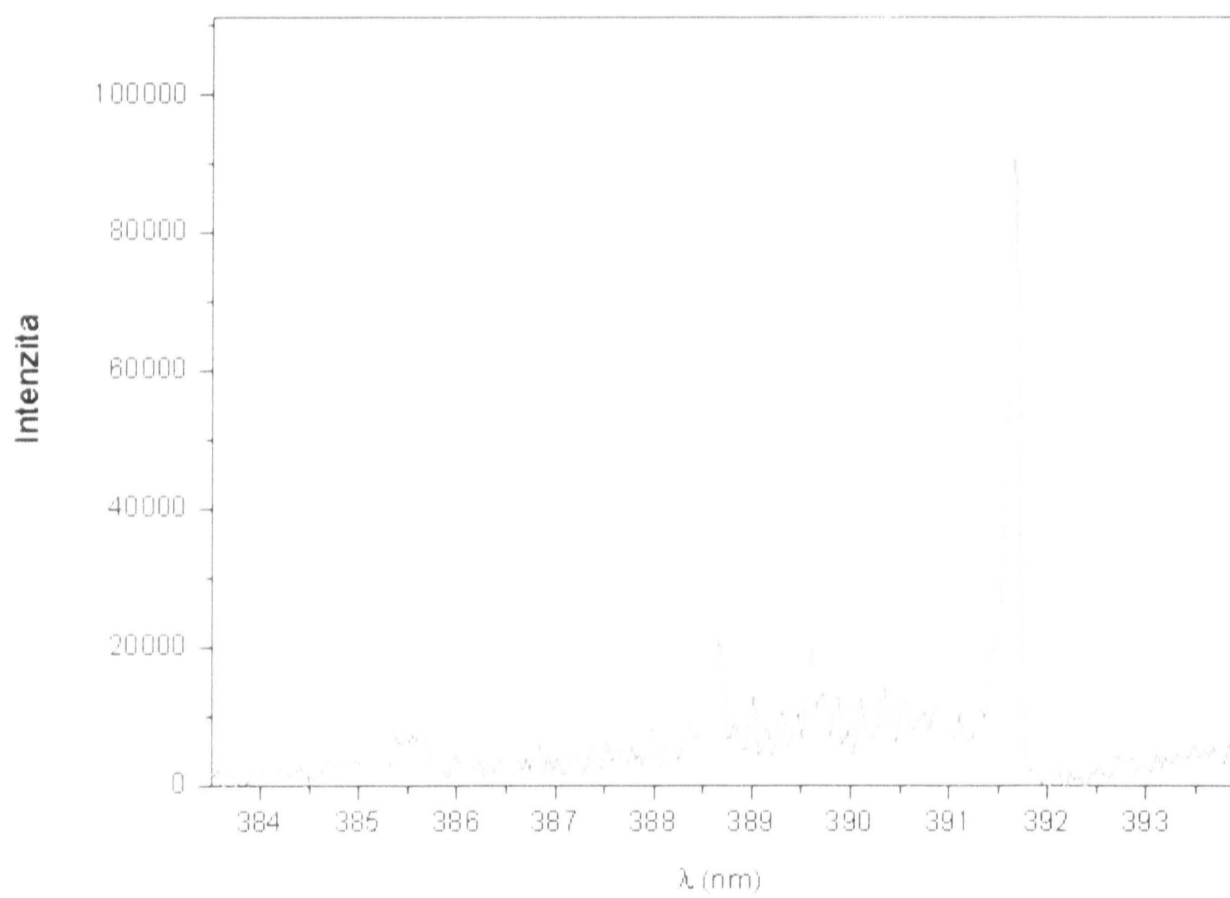
Druhým limitným prípadom tlecieho výboja v zmesiach N_2 - O_2 je výboj v čistom dusíku. V našich experimentálnych podmienkach sme študovali tento výboj v intervale tlakov 133 - 1167 Pa a pre výbojové prúdy do 40 mA. V tejto podkapitole bude prevedený rozbor emisných spektier pre čiary ležiace v spektrálnom rozsahu 200 - 900 nm, teda v rozsahu kde boli detekované prechody charakterizujúce dusík. Budú uvedené závislosti intenzity druhého pozitívneho systému dusíka $N_2(C)$ a prvého negatívneho systému $N_2^+(B)$ na prúde, čím doplníme a zrovnáme merania prevedené za nízkych tlakov [33, 34]. Taktiež budú zobrazené závislosti vibračnej teploty T_{vib} , ktorá úzko súvisí s účinnosťou viacerých interakcií vo výboji dusíka. Z priebehov veľkosti elektrického poľa na výbojovom prúde za stredných tlakov môžeme určiť charakter samotného výboja.

6.2.1 Charakteristika dusíkového spektra

Vzhľadom k veľkému žiarivému výkonu v porovnaní s výbojom v čistom kyslíku bolo možné detekovať veľké množstvo spektrálnych čiar dusíka. Čiary prvého pozitívneho systému (kvantové prechody medzi stavmy $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$) a druhého pozitívneho systému ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$) neutrálnej molekuly dusíka boli v spektre dobre vyvinuté a identifikovateľné ako aj prvý negatívny systém N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$), čo môžeme pozorovať na obrázkoch č.17 a 18. Pomocou uvedeného optického snímacieho systému a výbojovej trubice z kremenného skla sme boli schopní detekovať spektrálne čiary aj v blízkej ultrafialovej oblasti. Jedná sa o čiary odpovedajúce druhému pozitívnemu systému.



Obrázok č.17: Spektrum dusíka vo výboji pri 665 Pa a 40 mA výbojovom prúde.



Obrázok č.18: Ukážka prvého negatívneho systému N_2^+ dusíkového spektra.

Prehľad detekovaných čiar s odpovedajúcimi kvantovými prechodmi je uvedený v nasledujúcej tabuľke 6.1.

Tabuľka 6.1

Prehľad detekovaných dusíkových čiar.

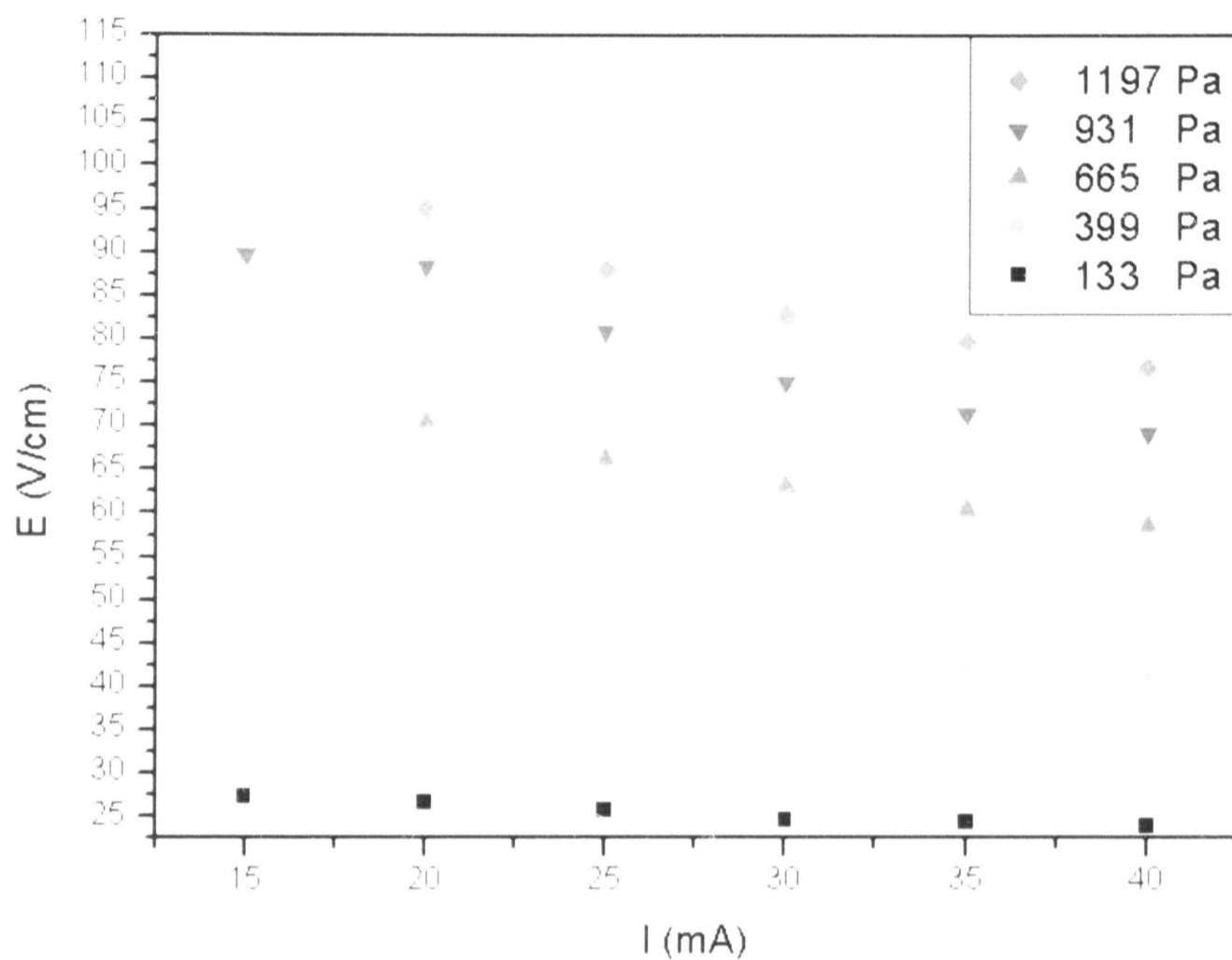
Vlnová dĺžka (nm)	Druh systému	Kvantový prechod
775.3	prvý pozitívny systém N ₂	2 → 0
762.6	prvý pozitívny systém N ₂	3 → 1
750.4	prvý pozitívny systém N ₂	4 → 2
738.7	prvý pozitívny systém N ₂	5 → 3
727.3	prvý pozitívny systém N ₂	6 → 4
716.5	prvý pozitívny systém N ₂	7 → 5
705.9	prvý pozitívny systém N ₂	8 → 6
696.8	prvý pozitívny systém N ₂	9 → 7
687.5	prvý pozitívny systém N ₂	3 → 0
678.9	prvý pozitívny systém N ₂	4 → 1
670.5	prvý pozitívny systém N ₂	5 → 2
662.4	prvý pozitívny systém N ₂	6 → 3
654.5	prvý pozitívny systém N ₂	7 → 4
646.9	prvý pozitívny systém N ₂	8 → 5
639.5	prvý pozitívny systém N ₂	9 → 6
632.2	prvý pozitívny systém N ₂	10 → 7
625.3	prvý pozitívny systém N ₂	11 → 8
618.5	prvý pozitívny systém N ₂	12 → 9
607.0	prvý pozitívny systém N ₂	6 → 2
601.4	prvý pozitívny systém N ₂	7 → 3
595.9	prvý pozitívny systém N ₂	8 → 4
590.6	prvý pozitívny systém N ₂	9 → 5
585.4	prvý pozitívny systém N ₂	10 → 6
580.4	prvý pozitívny systém N ₂	11 → 7
575.5	prvý pozitívny systém N ₂	12 → 8
481.5	druhý pozitívny systém N ₂	2 → 8
472.6	druhý pozitívny systém N ₂	3 → 9
464.9	druhý pozitívny systém N ₂	4 → 10
457.4	druhý pozitívny systém N ₂	1 → 6
449.0	druhý pozitívny systém N ₂	2 → 7
441.7	druhý pozitívny systém N ₂	3 → 8
435.5	druhý pozitívny systém N ₂	4 → 9
434.4	druhý pozitívny systém N ₂	0 → 4
427.0	druhý pozitívny systém N ₂	1 → 5
420.1	druhý pozitívny systém N ₂	2 → 6

414.2	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 7$
409.5	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 8$
405.9	druhý pozitivny systém N_2	$0 \rightarrow 3$
399.8	druhý pozitivny systém N_2	$1 \rightarrow 4$
394.3	druhý pozitivny systém N_2	$2 \rightarrow 5$
389.5	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 6$
385.8	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 7$
380.5	druhý pozitivny systém N_2	$0 \rightarrow 2$
375.5	druhý pozitivny systém N_2	$1 \rightarrow 3$
371.1	druhý pozitivny systém N_2	$2 \rightarrow 4$
367.2	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 5$
364.2	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 6$
357.7	druhý pozitivny systém N_2	$0 \rightarrow 1$
353.7	druhý pozitivny systém N_2	$1 \rightarrow 2$
350.1	druhý pozitivny systém N_2	$2 \rightarrow 3$
337.1	druhý pozitivny systém N_2	$0 \rightarrow 0$
333.9	druhý pozitivny systém N_2	$1 \rightarrow 1$
328.5	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 3$
326.8	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 4$
315.9	druhý pozitivny systém N_2	$1 \rightarrow 0$
313.6	druhý pozitivny systém N_2	$2 \rightarrow 1$
311.7	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 2$
310.4	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 3$
297.7	druhý pozitivny systém N_2	$2 \rightarrow 0$
296.2	druhý pozitivny systém N_2	$3 \rightarrow 1$
295.3	druhý pozitivny systém N_2	$4 \rightarrow 2$
522.8	prvý negativny systém N_2^+	$0 \rightarrow 3$
514.9	prvý negativny systém N_2^+	$1 \rightarrow 4$
507.7	prvý negativny systém N_2^+	$2 \rightarrow 5$
501.3	prvý negativny systém N_2^+	$3 \rightarrow 6$
495.8	prvý negativny systém N_2^+	$4 \rightarrow 7$
470.9	prvý negativny systém N_2^+	$0 \rightarrow 2$
465.2	prvý negativny systém N_2^+	$1 \rightarrow 3$
460.0	prvý negativny systém N_2^+	$2 \rightarrow 4$
455.4	prvý negativny systém N_2^+	$3 \rightarrow 5$
451.6	prvý negativny systém N_2^+	$4 \rightarrow 6$
449.0	prvý negativny systém N_2^+	$5 \rightarrow 7$
427.8	prvý negativny systém N_2^+	$0 \rightarrow 1$
423.6	prvý negativny systém N_2^+	$1 \rightarrow 2$

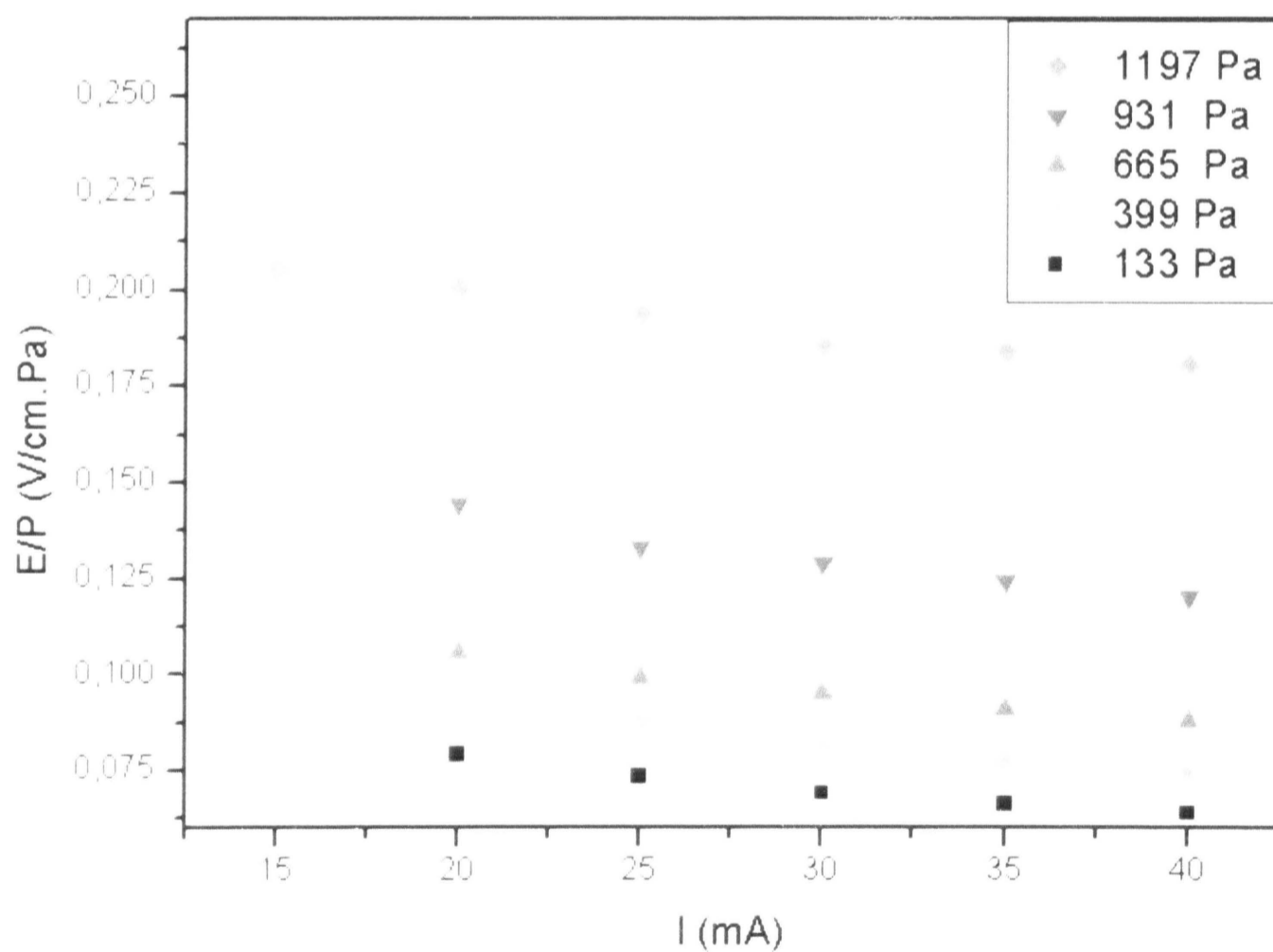
6.2.2 Výsledky štúdia dusíkového výboja

V zpracovaní nameraných výsledkov sme sa zamerali na oblasť hlavne druhého pozitívneho systému N_2 . Experimenty a výsledky tejto časti naväzujú na štúdium tlecieho výboja v dusíku za nízkych tlakov. Oblasť tlakov rádovo od 100 - 1300 Pa umožňuje študovať široké spektrum dusíkového výboja a zároveň prináša možnosť pozorovať charakter a vlastnosti výboja odpovedajúci jednotlivým tlakom v širokom zábere. Merania parametrov boli prevádzané aj za tlakov nízkych 133 Pa, čím sme overili experimentálne výsledky uvedené v už spomenutých prácach, ale hlavnen za tlakov 399, 665, 931 a 1197 Pa a pri výbojových prúdoch do 40 mA. Veľkosť elektrického poľa bola meraná vo všetkých experimentoch v dvoch miestach výbojovej trubice (cca 5 cm od anody a katódy), čo umožňovalo určiť jeho axiálne odlišnosti. Emisné spektrá sme merali pri hodnotách 10, 20, 30, 40 mA výbojového prúdu, pričom sme optický snímací systém umiestnili rovnobežne s osou výbojky.

V našich meraniach sa nám podarilo zapáliť výboj až pri 20 mA výbojovom prúde, a to pri hodnotách tlaku až do 665 Pa, avšak výboj za tlakov 931 a 1197 Pa bolo možné zapáliť a udržať už pri 10 mA výbojovom prúde. Pri meraní veľkosti elektrického poľa a napojení kompenzačného napätia na sondy sme výboj pri všetkých tlakoch zapálili až nad 15 - 20 mA výbojového prúdu. Ako je uvedené v prácach [33, 34] tlecí výboj v dusíku do 300 Pa sa vyznačuje svojou stabilitou, pričom elektrické pole E sa zvyšuje s rastúcim tlakom a s rastúcim prúdom klesá. O stabilite a homogenite výboja dosvedčujú aj naše merania prevádzané až do 1197 Pa. Hodnoty pozdĺžneho elektrického poľa merané pomocou dvoch dvojíc sond v oblastiach anódy a katódy vo všetkých prípadoch spolu korelovali a mali takmer rovnakú veľkosť. Závislosť pozdĺžneho elektrického poľa E a redukovaného elektrického poľa E/p na výbojovom prúde pre všetky merané tlaky je vykreslená na obrázku č. 19 a 20. Ako môžeme pozorovať na uvedených závislostiach, priebehy majú takmer rovnaký charakter pre všetky tlaky a odpovedajú správaniu dusíkového výboja za nízkych tlakov t.j. elektrické pole E klesá s rastúcim prúdom a stúpa s rastúcim tlakom a to v celej oblasti stredných tlakov.

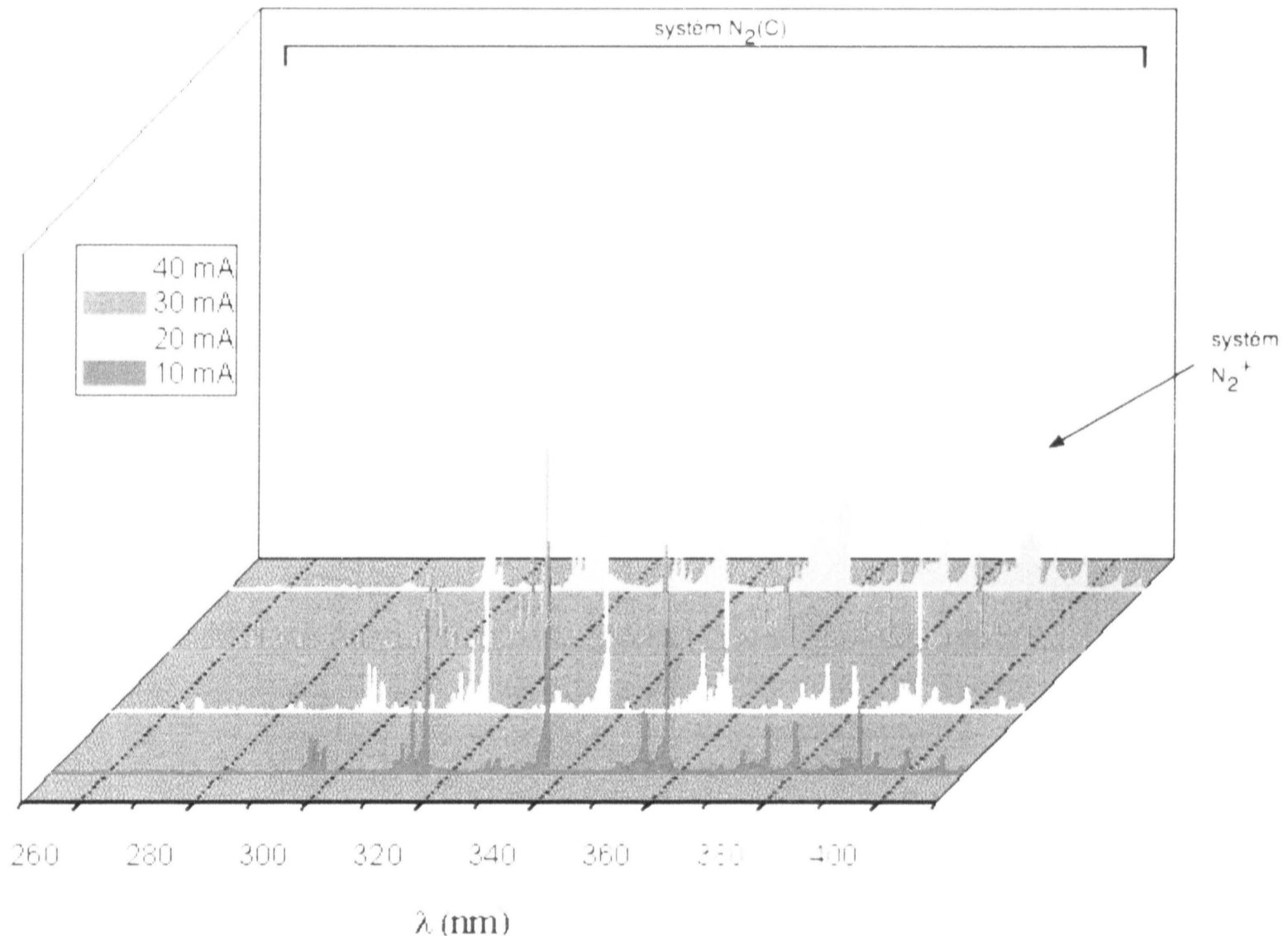


Obrázok č.19: Prúdová závislosť elektrického poľa E v dusíkovom výboji.



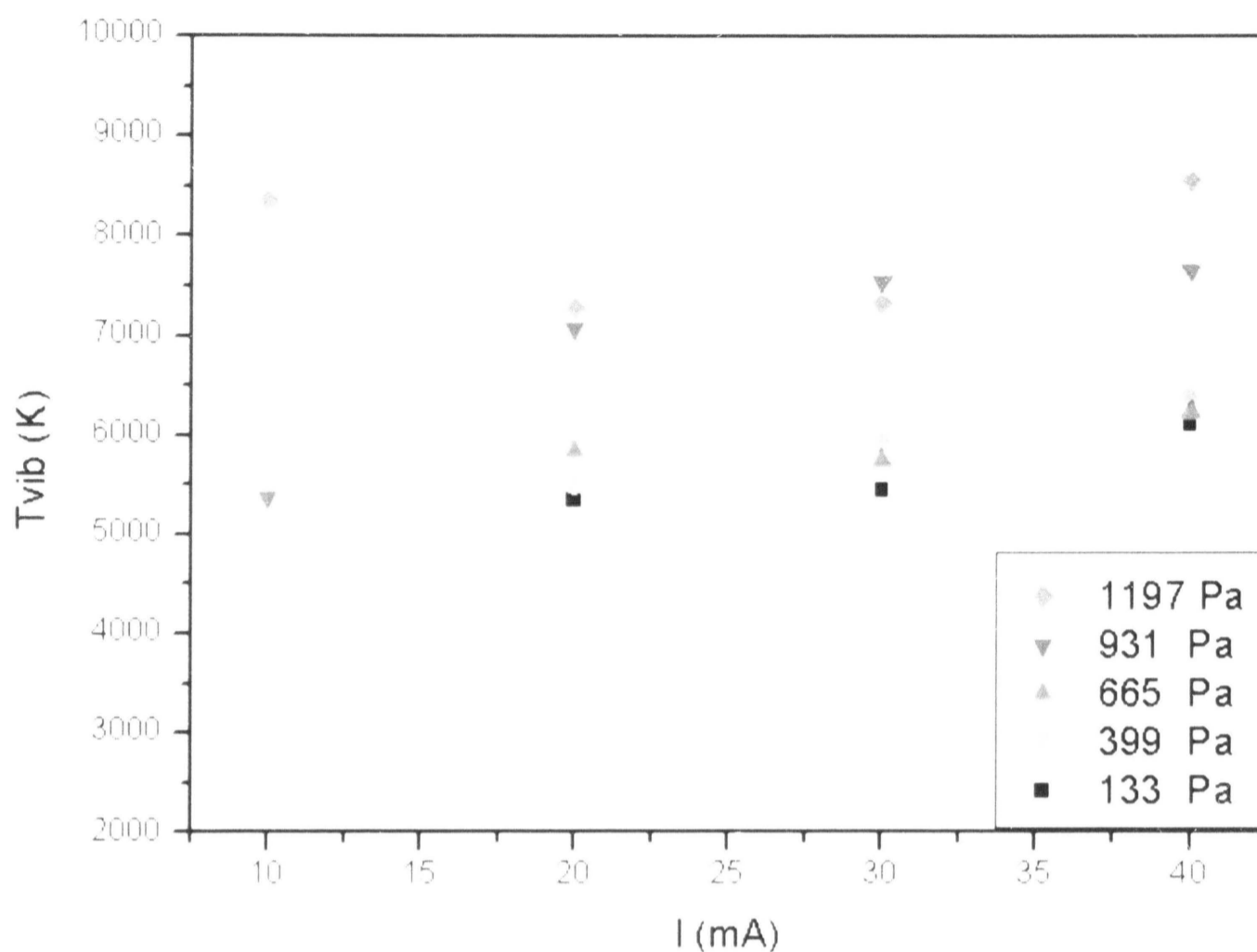
Obrázok č.20: Prúdová závislosť redukovaného elektrického poľa E/p v dusíkovom výboji pre celú oblasť stredných tlakov.

Ako už bolo spomenuté, v detekovaných dusíkových spektrách bol dominantný prvý a druhý pozitívny systém molekulárneho dusíka a prvý negatívny systém kladného iónu N_2^+ . Na obrázku č.21 je znázornená závislosť intenzity emisných čiar druhého pozitívneho systému molekulárneho dusíka spolu s prvým negatívnym systémom N_2^+ v závislosti na výbojovom prúde. Nárast intenzity $N_2(C)$ so zvyšujúcim sa výbojovým prúdom je úmerná poklesu veľkosti redukovaného elektrického poľa.

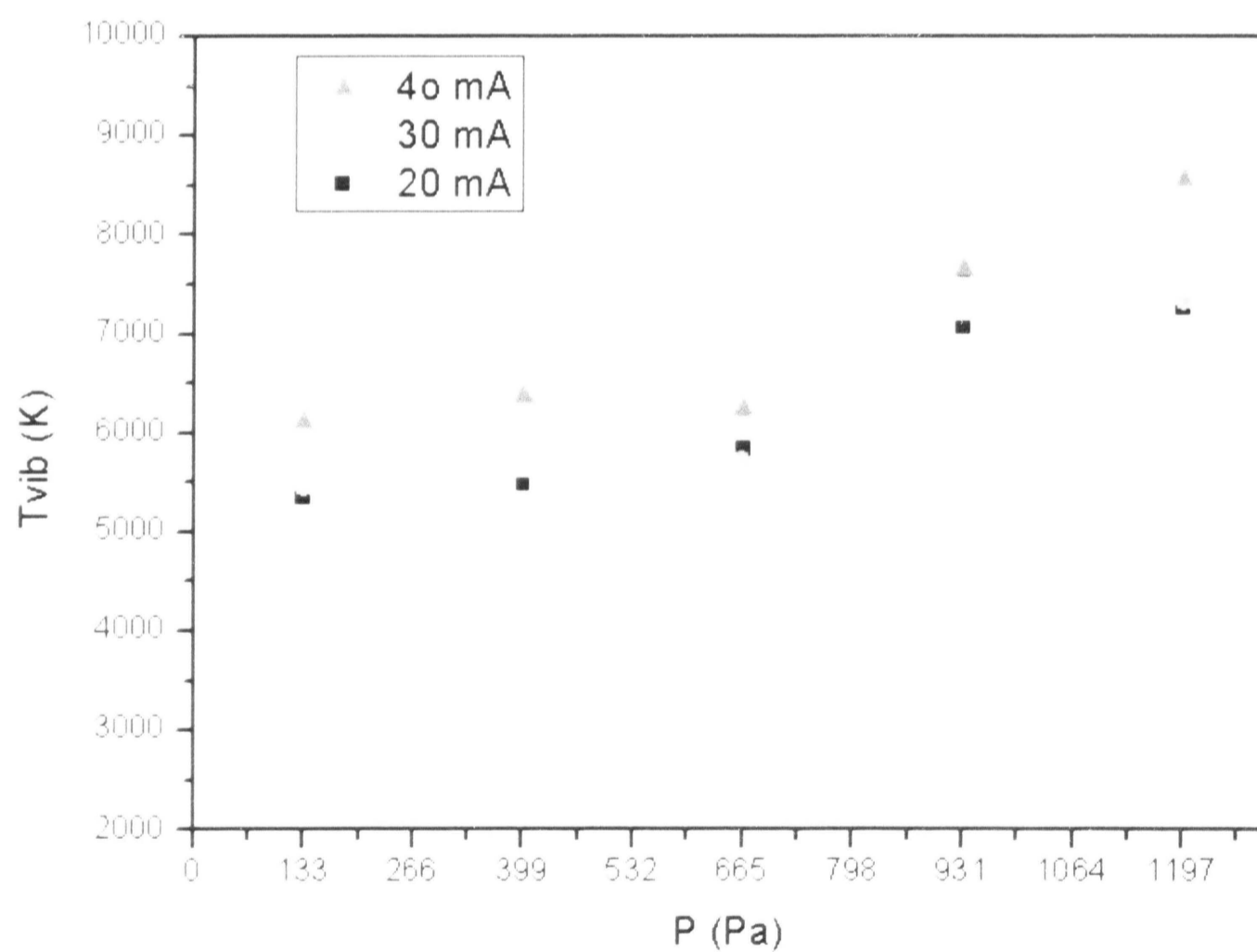


Obrázok č.21: Časť emisného spektra dusíkového výboja pre rôzne výbojové prúdy pri tlaku 931 Pa.

Pri určovaní vibračnej teploty sme vychádzali zo vzťahu R4.5 a boli použité konštanty uvedené v [35]. Závislosť T_{vib} na prúde je znázornená na obrázku č. 22. Z priebehov závislostí môžeme jednoznačne pozorovať nárast hodnôt vibračnej teploty so zvyšujúcim sa výbojovým prúdom. Vzrast hodnôt vibračnej teploty nastáva pri zvyšovaní tlaku vo výbojovej trubici, čoho jasným dôkazom je aj závislosť na obrázku č.23.



Obrázok č.22: Prúdová závislosť T_{vib} v čistom dusíku.



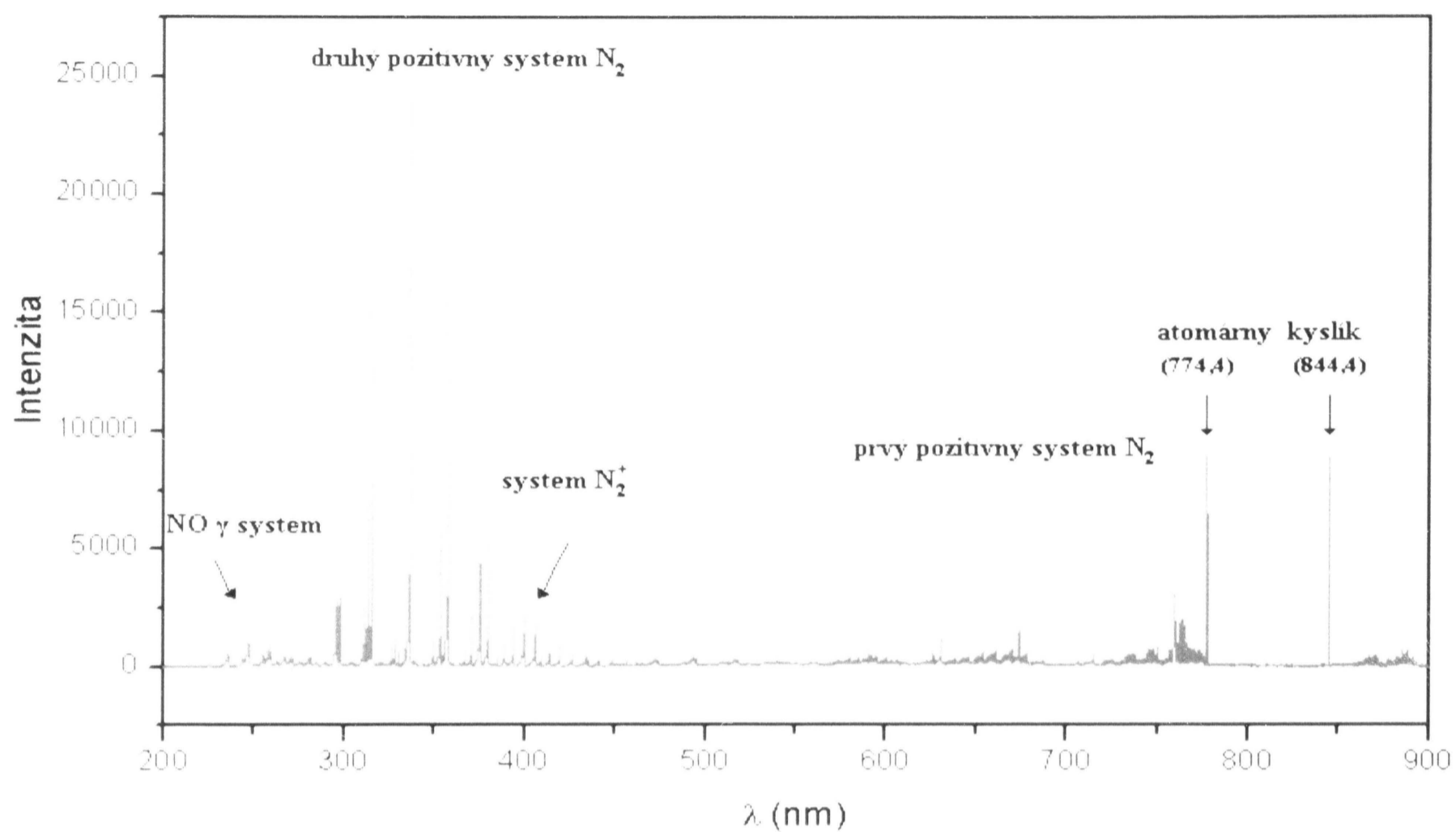
Obrázok č.23: Tlaková závislosť T_{vib} v čistom dusíku.

6.3 Výboj v zmesi kyslíka a dusíka

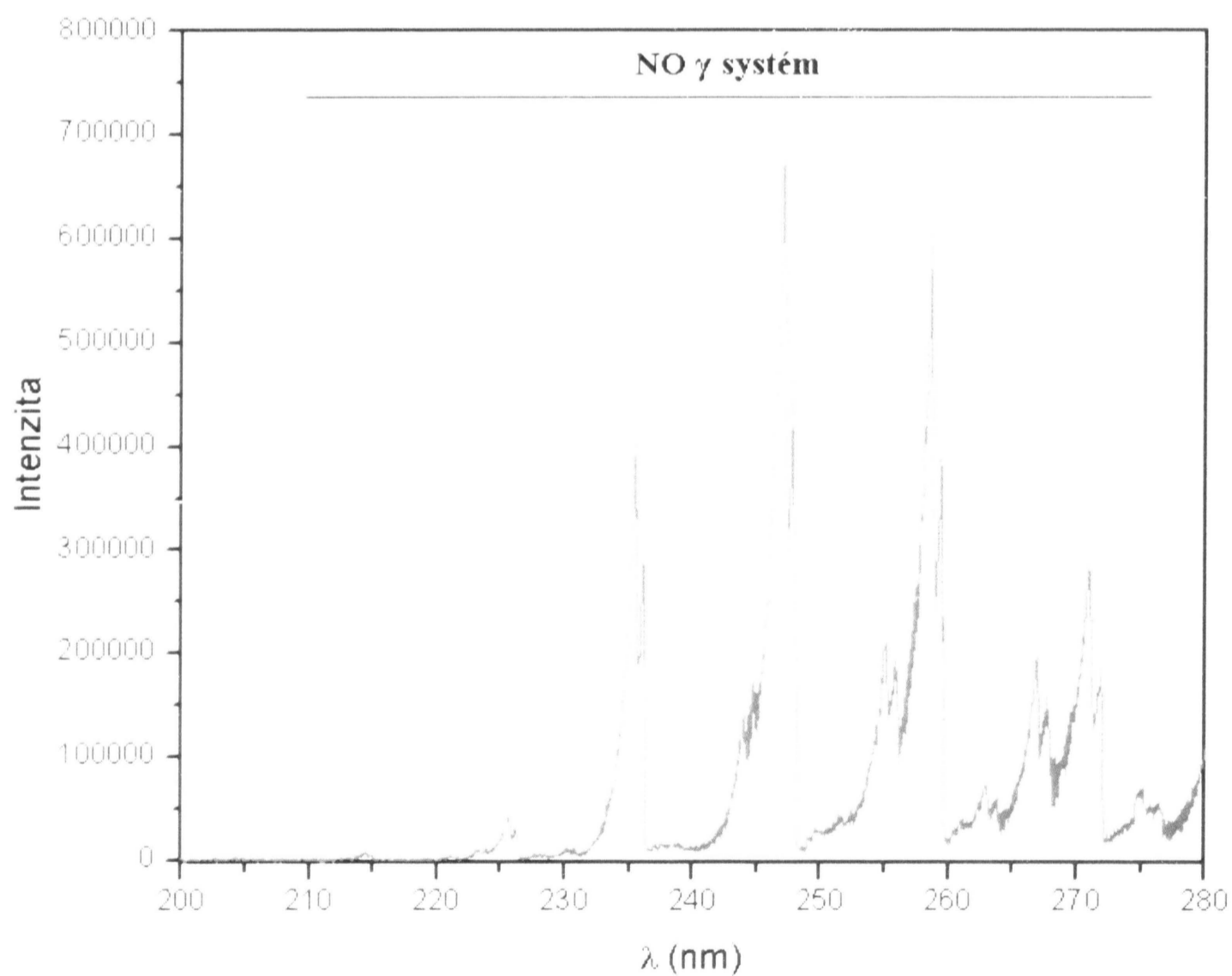
Štúdium tlecieho výboja v zmesi plynov $N_2 - O_2$ v oblasti stredných tlakov tvorí jednu z nosných častí tejto práce. Jeho významným a takmer doteraz nepreskúmaným javom je výskyt T a H formy kladného stĺpca výboja vyskytujúcich sa za stredných tlakov, ktoré sú charakteristické pre výboj v čistom kyslíku taktiež pri stredných tlakoch. Merania uvedené v nasledujúcej časti môžu napomôcť objasniť a vysvetliť otázky vzniku a výskytu týchto foriem. V tejto kapitole taktiež nájdeme namerané prúdové a tlakové závislosti s ohľadom na percentuálny podiel jednotlivých zložiek zmesi. Táto časť poukazuje na vzájomný vplyv jednotlivých zložiek zmesi a s tým súvisiaci vývoj emisného spektra tlecieho výboja. Študovaná tlaková oblasť 133 – 1197 Pa umožňuje priamo zrovnáť a nadviazať na merania prevedené za nízkych tlakov.

6.3.1 Charakteristika $N_2 - O_2$ spektra

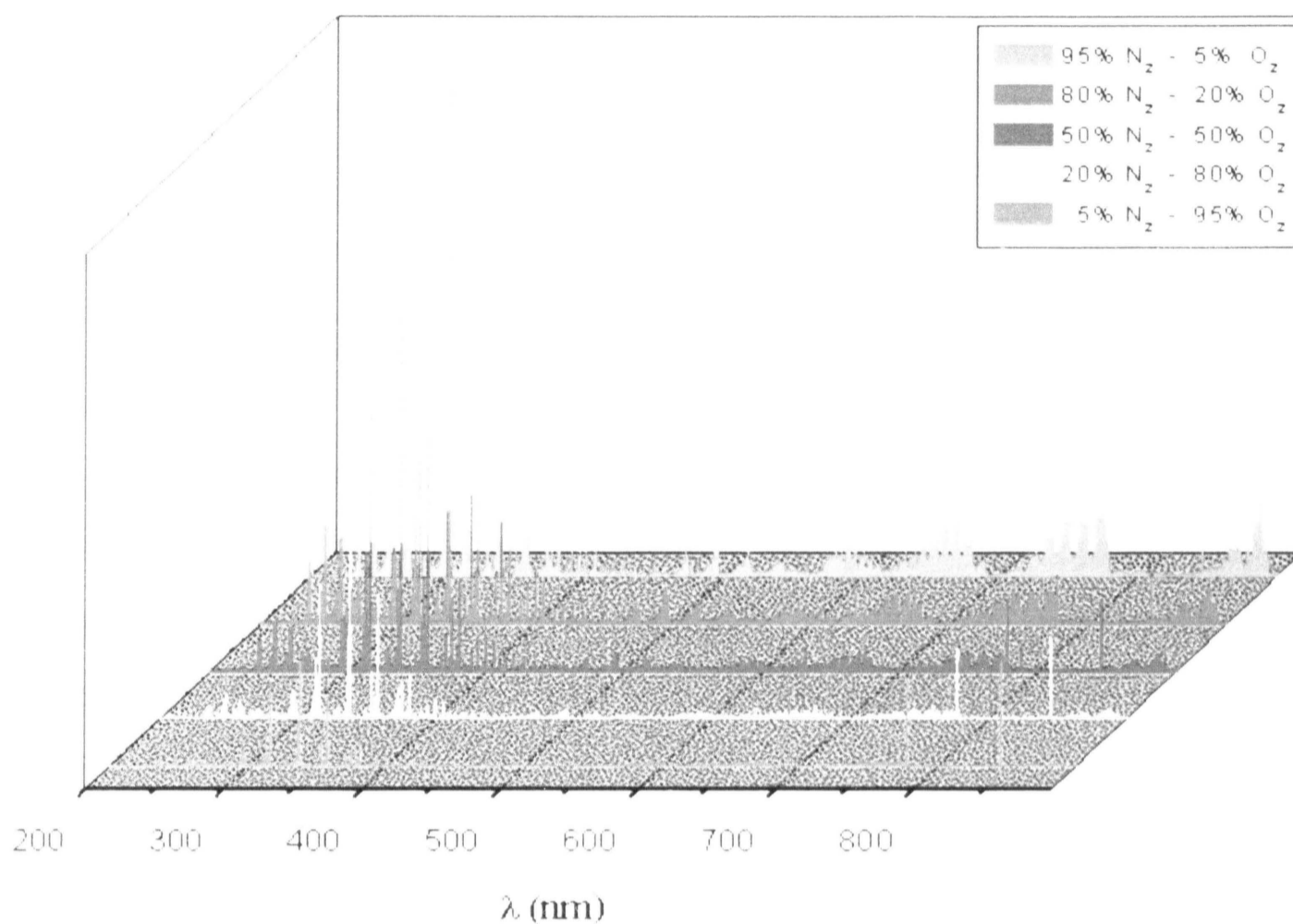
Spektrum tlecieho výboja v zmesi plynov $N_2 - O_2$ sme študovali metódou OES. Samotné spektrum môžeme rozdeliť na tri základné časti a to jednak na časť obsahujúcu čiary odpovedajúce výboji v čistom kyslíku, časť s dusíkovými čiarami a do poslednej skupiny patria čiary vzniknuté vzájomnými reakciami týchto dvoch plynov. V detekovaných emisných spektrách boli v závislosti na zložení zmesi dominantné prvý a druhý pozitívny systém molekulárneho dusíka N_2 (prechod $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$ a prechod $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$), spektrálne čiary atomárneho kyslíka (triplety 777.4 nm a 844.7 nm) a v blízkej ultrafialovej oblasti γ systém molekúl NO (prechod $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) (obr. č.24, 25). Atmosferický pás molekuly kyslíka bol prekrytý prvým pozitívnym systémom molekuly dusíka. Okrem uvedených spektrálnych čiar a spektrálnych pásov bolo možné v zmesi s dominantným podielom dusíka detekovať aj prvý negatívny systém kladného iónu N_2^+ prechod ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$). Spoločným znakom všetkých pracovných tlakov je skutočnosť, že s zvyšujúcim podielom dusíku v zmesi sa výrazne znižuje intenzita čiar atomárneho kyslíka (triplety 777.4 nm a 844.7 nm) pričom intenzita prvého aj druhého pozitívneho systému N_2 a γ systému molekuly NO narastá (obr. č.26).



Obrázok č.24: Ukážka spektra tlecieho výboja v zmesi zloženej z 5% N₂ a 95% O₂ pri tlaku 665 Pa a 40 mA výbojovom prúde.



Obrázok č.25: Ukážka γ systému molekuly NO.



Obrázok č. 26: Spektrum $N_2 - O_2$ výboja pri rôznom zložení pracovnej zmesi ($p = 399 \text{ Pa}$ $I = 30 \text{ mA}$).

Prehľad detekovaných čiar s odpovedajúcimi kvantovými prechodmi odpovedajúcim druhému a prvému pozitívnemu systému molekuly dusíka a prvého negatívneho systému iónu N_2^+ môžeme nájsť v tabuľke 6.1. Čiary atomárneho kyslíka 777,4 nm a 844,7 odpovedajú zániku nabitých stavov $O(^5P)$ a $O(^3P)$ vznikajúcich interakciami R6.1 a R6.2. Detekované čiary γ systému molekuly NO sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 6.2.

Tabuľka 6.2

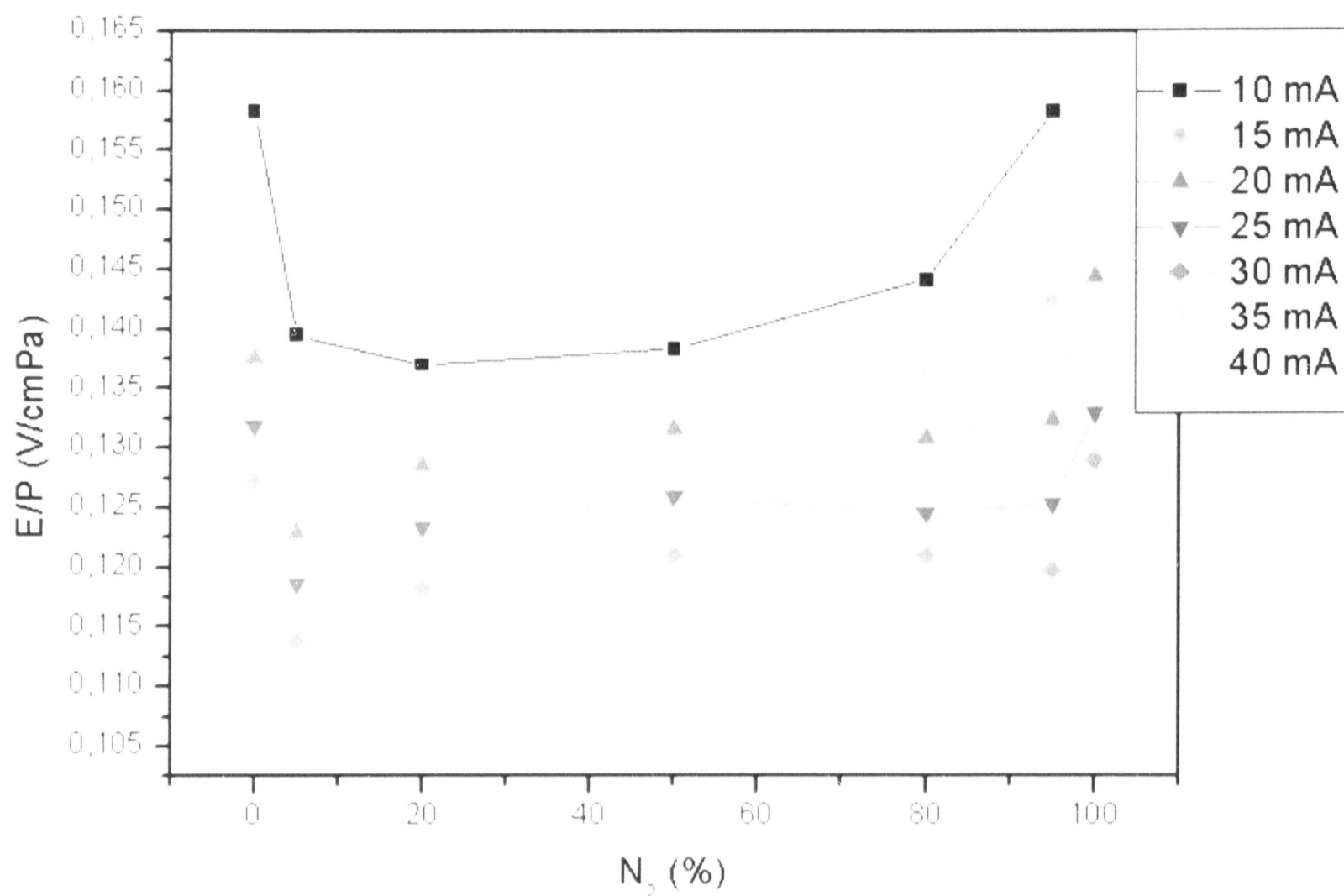
Prehľad detekovaných čiar γ systému molekuly NO.

vlnová dĺžka (nm)	kvantový prechod
205.2	$2 \rightarrow 0$
214,9	$1 \rightarrow 0$
222.2	$2 \rightarrow 2$
224.5	$1 \rightarrow 1$
226.4	$0 \rightarrow 0$
237.0	$0 \rightarrow 1$
244.7	$1 \rightarrow 3$
247.1	$0 \rightarrow 2$
255.9	$1 \rightarrow 4$
259.5	$0 \rightarrow 3$

6.3.2 Výsledky štúdia výboja v zmesi $N_2 - O_2$

Meraniamy v čistom kyslíku a dusíku uvedenými v predošlých podkapitolách ohraničujeme oblasť štúdia tlecieho výboja v zmesi $N_2 - O_2$ za stredných tlakov. Spolu s meraniami v jednotlivých zmesiach tvoria ďalšiu nosnú časť poznatkov o tlecom výboji, ktorý je do súčasnosti preskúmaný len v oblasti nízkych tlakov. Aby bolo možné určiť čo najpresnejšie závislosti parametrov, s ohľadom na ich vývoj od výboja v čistom kyslíku až po výboj v dusíku, bolo nutné realizovať merania v zmesiach s pravidelne sa zvyšujúcim podielom jedného z dominantných plynov vo výboji. Do kyslíkového výboja bola postupne pridávaná prímes dusíka a to s 5, 20, 50, 80 a 95 percentuálnym zastúpením. Všetky merania parametrov tlecieho výboja v zmesích boli realizované pri tlakoch 133, 399, 665, 931 a 1197 Pa a prúdoch do 40 mA. Nami skúmaná oblasť tak prinášala možnosť študovať výskyt a vývoj T a H formy kladného stĺpca tlecieho výboja, ktoré sme mali možnosť pozorovať v kyslíkovom výboji za stredných tlakov. Nakoľko tvrdenia týkajúce sa vzniku týchto dvoch foriem výboja sú stále nejasné a ich prítomnosť vo výboji v zmesi kyslíka a dusíka je dodnes nepreskúmaná, smerovali sme merania tak, aby sme boli schopní uviesť rozumné závislosti potvrdzujúce ich skutočný výskyt. Veľkosť elektrického poľa bola meraná vo všetkých experimentoch v dvoch miestach výbojovej trubice (cca 5cm od anody a katódy) pričom namerané hodnoty poľa sa vzájomne zrovnávali, čo umožňovalo v niektorých prípadoch sledovať a určiť aj axiálne odlišnosti parametrov výboja a podľa nich stanoviť prítomnosť T a H formy.

Príklad závislosti veľkosti redukovaného elektrického poľa E/p na zložení výbojovej zmesi určenej pomocou dvojsondovej metódy je uvedená na obrázku č.27. Na tomto obrázku je jasne vidieť, že s pridaním malého množstva dusíku do výboja v čistom kyslíku dojde k poklesu E/p . S ďalej sa zvyšujúcim podielom dusíku vo výboji dochádza k pozvoľnému nárastu elektrického poľa až do približne 90% N_2 vo výboji, kedy dochádza k prudkému nárastu veľkosti E/p . Takýto priebeh elektrického poľa v závislosti na zložení zmesi bol zaznamenaný aj vo výbojoch pri tlakoch 133 a 399 Pa.

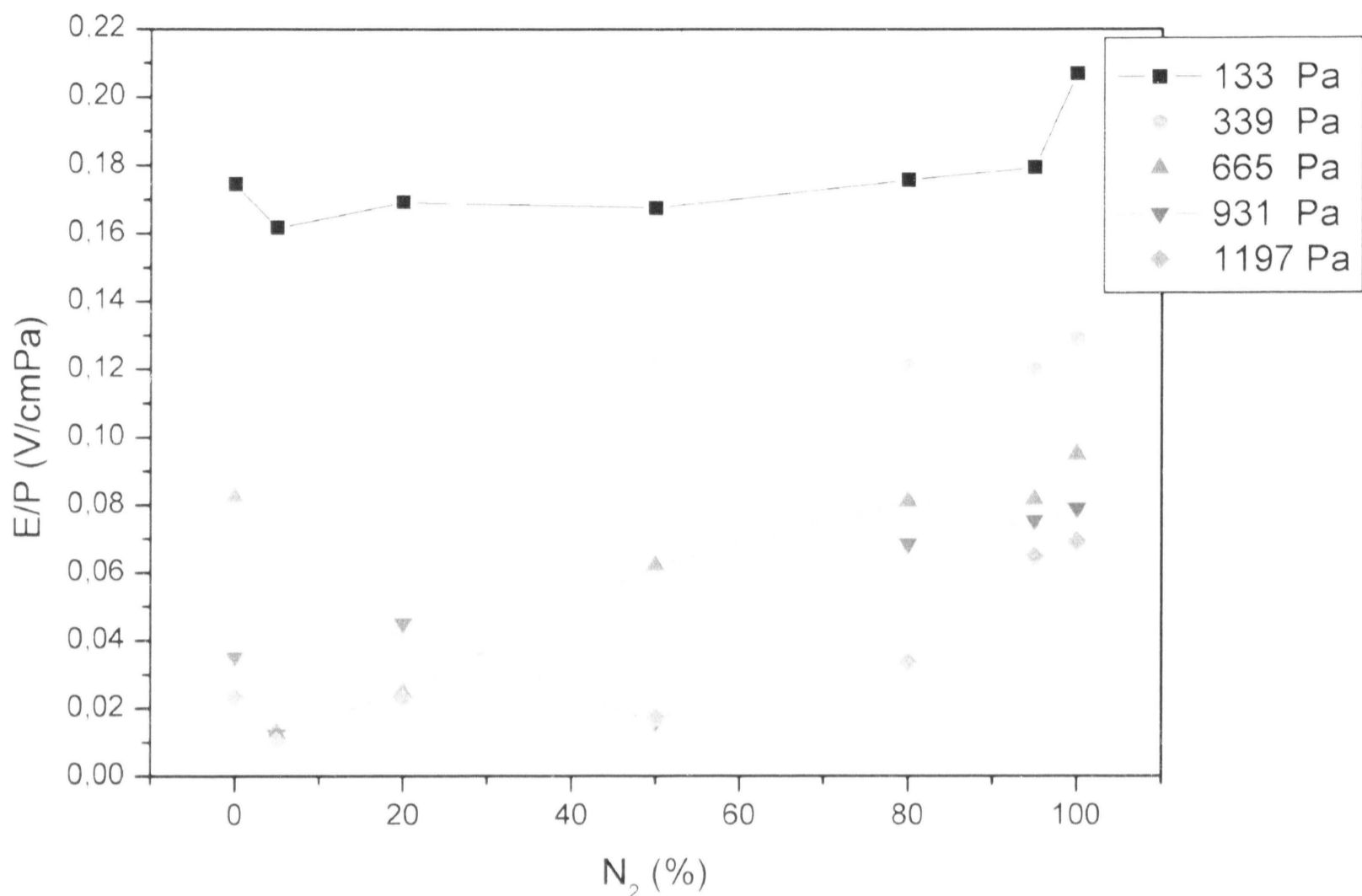


Obrázok č.27: Závislosť E/p na zložení výbojovej zmesi. (p = 399 Pa).

Závislosti zobrazené na predchádzajúcom obrázku odpovedajú štandardnému chovaniu výboja v zmesiach N₂ – O₂ za nižších tlakov. Výboj bol stabilný až do meraného tlaku 399 Pa a neboli pozorované žiadne nehomogenity, čomu odpovedajú aj približne rovnaké namerané hodnoty elektrického poľa u anódy a katódy.

Vo výbojoch pri tlaku 665 Pa a vyššie sa znižuje výskyt stojacích ionizačných vln, čo má výrazný vplyv na stabilitu samotného výboja. Výrazné nestability boli pozorované vo výbojoch s podielom dusíka nad 80% a tlaku 1197 Pa. Za týchto podmienok sa nám podarilo výboj zapáliť až pri 20 mA výbojovom prúde.

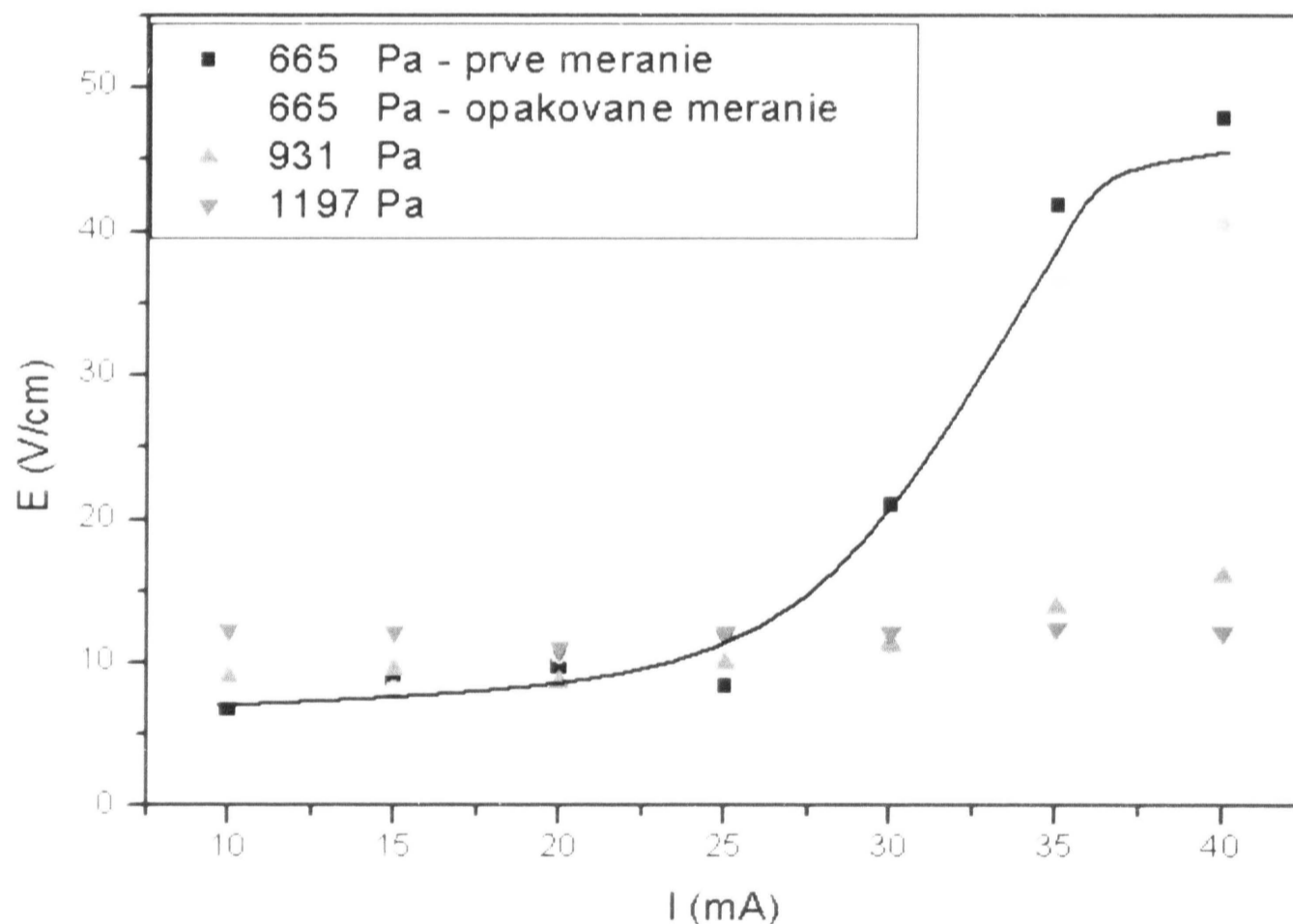
Ako môžeme vidieť na obrázku č.28, závislosť E/p na zložení výbojovej zmesi začína meniť svoj charakter od 665 Pa. V tomto zobrazení jednotlivé priebehy reprezentujú výsledné závislosti veľkosti redukovaného elektrického poľa na zložení zmesi charakteristické pre výboj za uvedeného tlaku. Táto odlišnosť poukazuje aj na zmeny parametrov a procesov prebiehajúcich vo výboji.



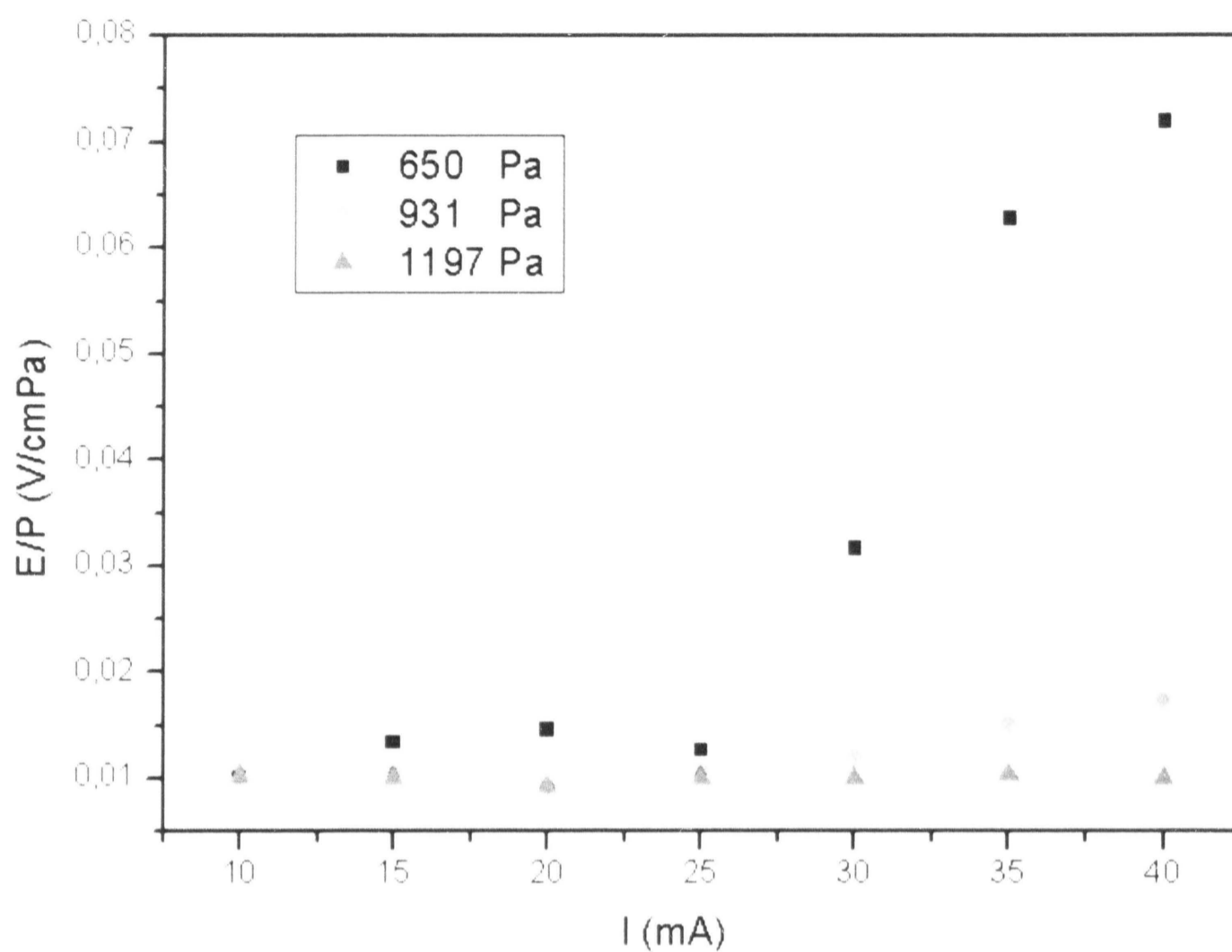
Obrázok č.28: Výsledné závislosti E/p na zložení výbojovej zmesi.

Z uvedených závislostí je taktiež zrejme, že s pridaním malého množstva dusíku (5%) do výboja v čistom kyslíku dôjde k poklesu E/p. Avšak ako si môžeme povšimnúť redukované pole odpovedajúce 5% dusíka v zmesi naberá prudký pokles hodnôt pozdĺžneho elektrického poľa až na 8 – 10 V/cm, a to v oblasti tlakov nad 665 Pa. Tento pokles je spôsobený výskytom T – formy kladného stĺpca výboja, ktorý je charakteristický najmä takýmito nízkymi hodnotami elektrického poľa. S ďalej sa zvyšujúcim podielom dusíku vo výboji dochádza k malým fluktuáciám E/p, pričom pole pozvoľne narastá až do takmer 100% zastúpenia N₂ vo výboji. Aj s ohľadom na tieto skutočnosti sme sa ďalej zamerali na podrobnejšiu analýzu tlecieho výboja s 5% podielom dusíku v kyslíku.

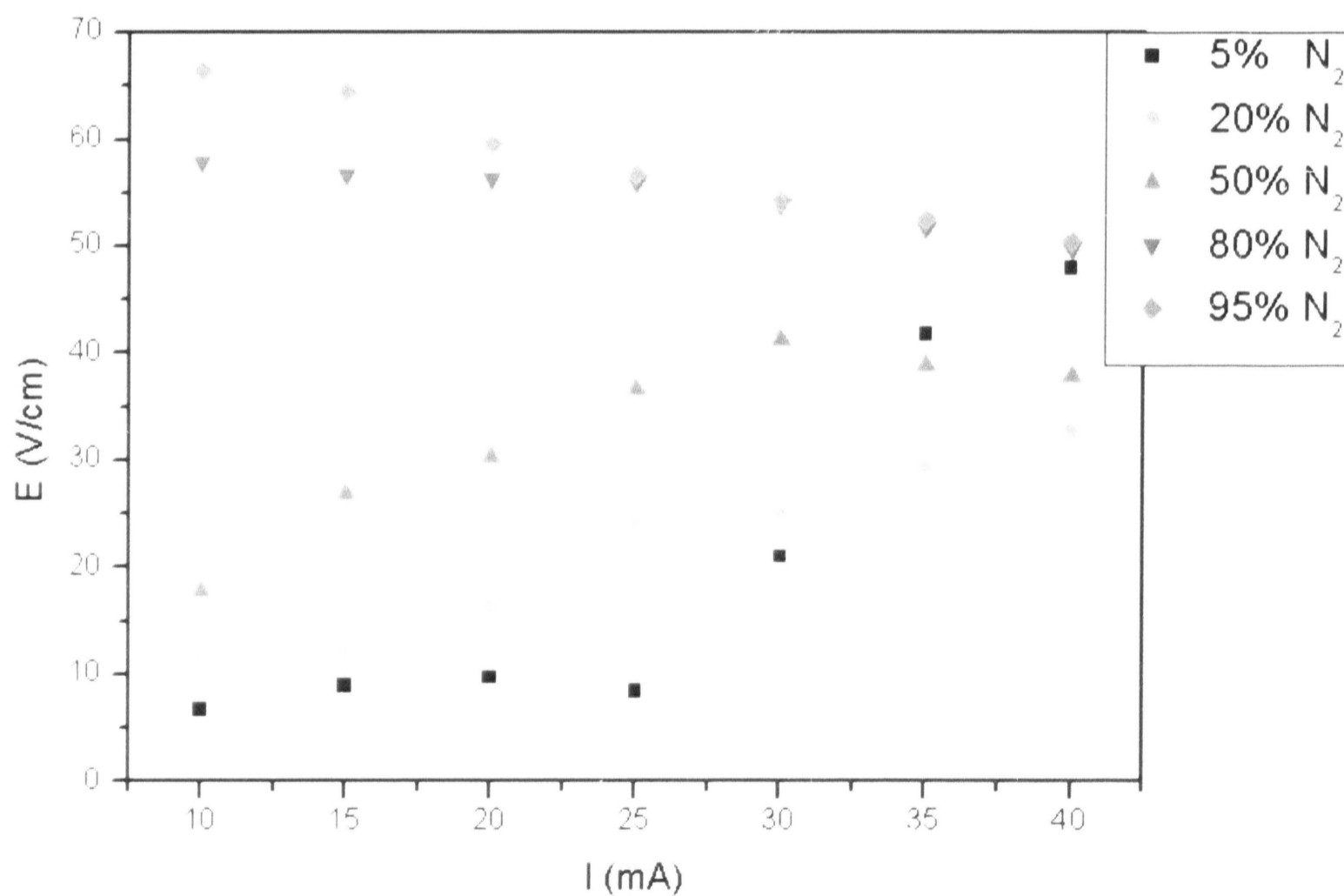
Na obrázku č.29 a 30 sú zobrazené prúdové závislosti elektrického poľa E a redukovaného poľa E/p vo výboji v zmesi s 5% podielom dusíku pri tlakoch 650, 931 a 1197 Pa. V tlaku 650 Pa boli prevedené opakované merania závislosti $E(I)$ s týždňovým časovým rozstupom. Hodnoty poľa pri tlakoch 931 a 1197 Pa sa so zvyšujúcim prúdom takmer nemenia a v celom rozsahu výbojovej trubice je prítomná T- forma. Vo výboji za tlaku 665 Pa je veľkosť elektrického poľa takmer konštantná do 25 mA výbojového prúdu. Za týchto prúdov sa výboj vyskytoval v T- forme, pričom cez prechodovú oblasť 20 – 30 mA postupne prešiel do H- formy kladného stĺpca tlecieho výboja v zmesi s 5% podielom N_2 odpovedajúcej približne 40 V/cm pozdĺžnom elektrickom poli. Z nižšie uvedených závislostí je zrejmé, že pokiaľ sú plno vyvinuté jednotlivé formy, hodnota pozdĺžneho elektrického poľa v nich je výborne reprodukovateľná podobne ako v kyslíkovom výboji za stredných tlakov. Prechodová oblasť odpovedá v literatúre uvedenej hysteréy prechodu medzi jednotlivými formami



Obrázok č.29: Prúdová závislosť E tlecieho výboja v zmesi s 5% N_2 .

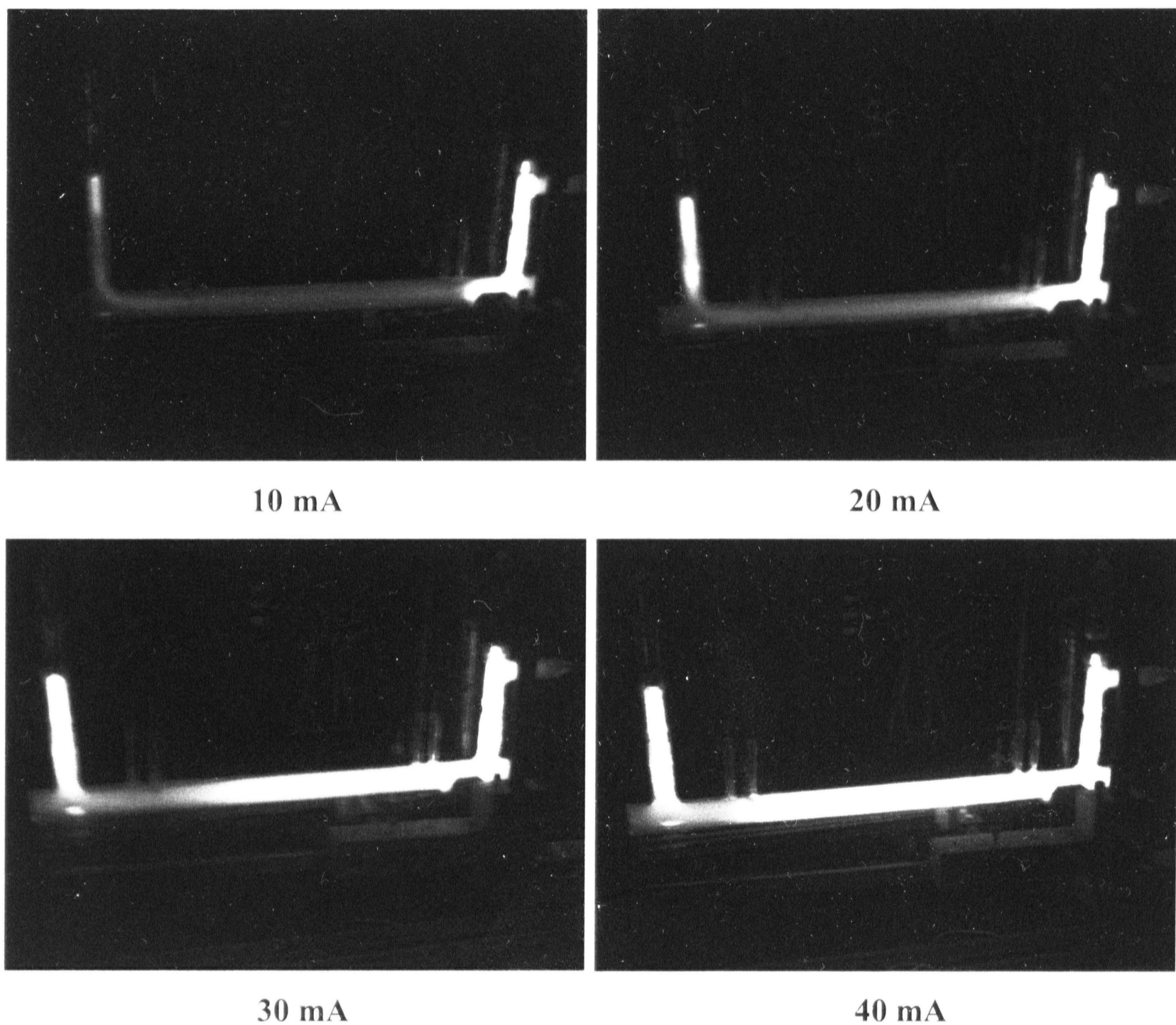


Obrázok č.30: Prúdová závislosť E/p tlecieho výboja v zmesi s 5% N₂ (p= 665Pa)



Obrázok č.31: Prúdová závislosť veľkosti elektrického poľa v v zmesiach s rôznym podielom N₂ (p= 665Pa).

Ako je vidno z predchádzajúcich troch obrázkov, T a H forma bola prítomná a jasne identifikovateľná len vo výboji s 5% N₂ a tlaku 665 Pa, avšak ich výskyt sme zaregistrovali aj pri tlakoch 931 a 1197 Pa, kedy T- forma zaberala celú pozdĺžnu časť výbojky a H- forma sa postupne so zvyšujúcim tlakom zťahovala k elektróde.



Obrázok č.32: Ukážky tlecieho výboja v zmesi s 5% N₂ a 95% O₂ pri tlaku 665 Pa.

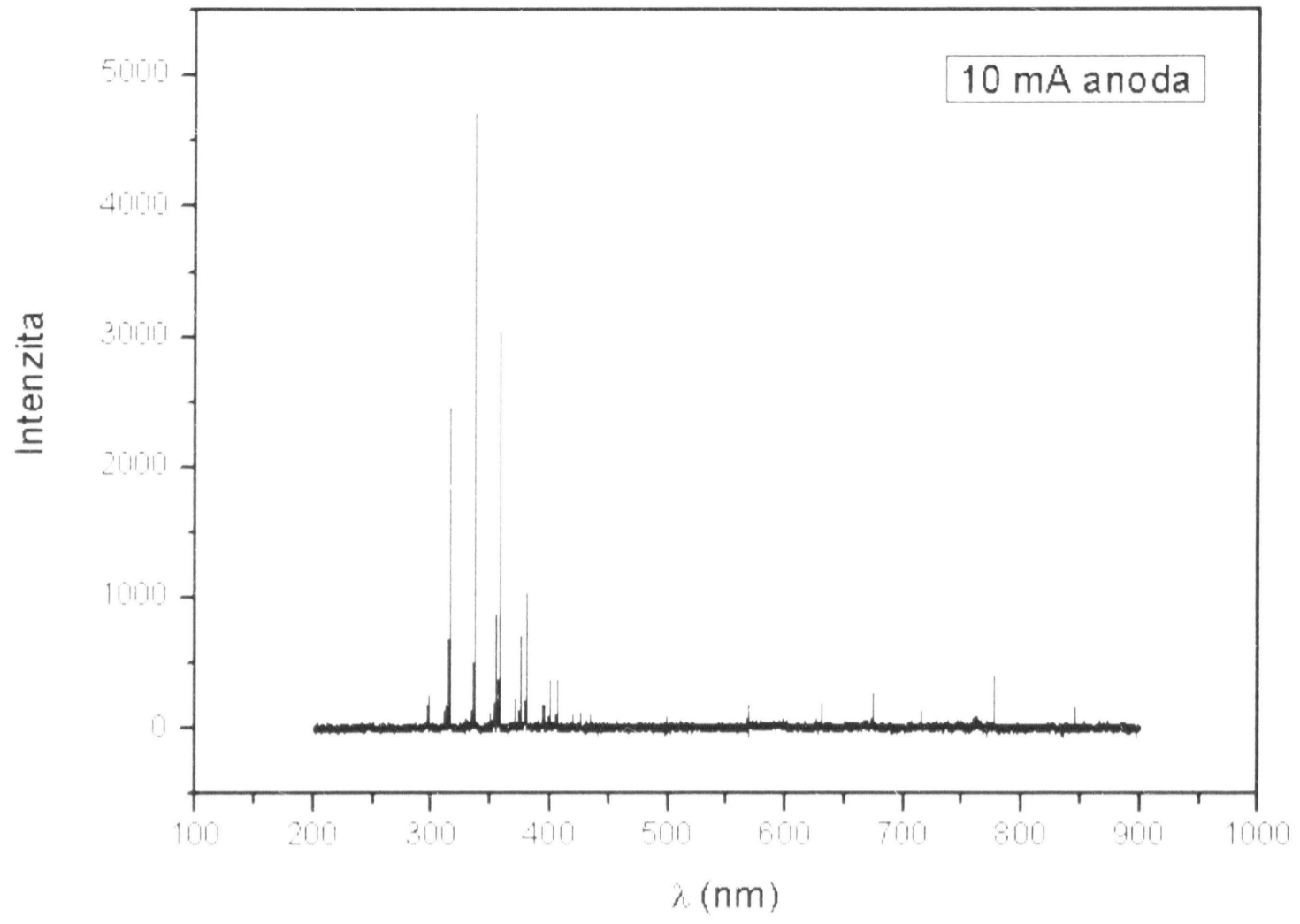
Séria obrázkov č.32 podáva jasný dôkaz o existencii T a H formy tlecieho výboja, ktorej vizuálne parametre sú výborne reprodukovateľné s faktami uvedenými v literatúre. Ako môžeme vidieť výboj s 10 mA výbojového prúdu je charakteristický svojou fialovou farbou, čo jasne odpovedá výskytu T- formy. So zvyšujúcim výbojovým prúdom sa farba mení až v žlto-zelenú, čo odpovedá postupnému prechodu na H- formu tlecieho výboja.

Táto skutočnosť je v zhode s nameranými prúdovými závislosťami pozdĺžneho elektrického poľa (obr. č.29), kde pri 10 - 25 mA výbojovom prúde hodnoty poľa odpovedajú T- forme a nad 30 mA zase prítomnosti H- formy.

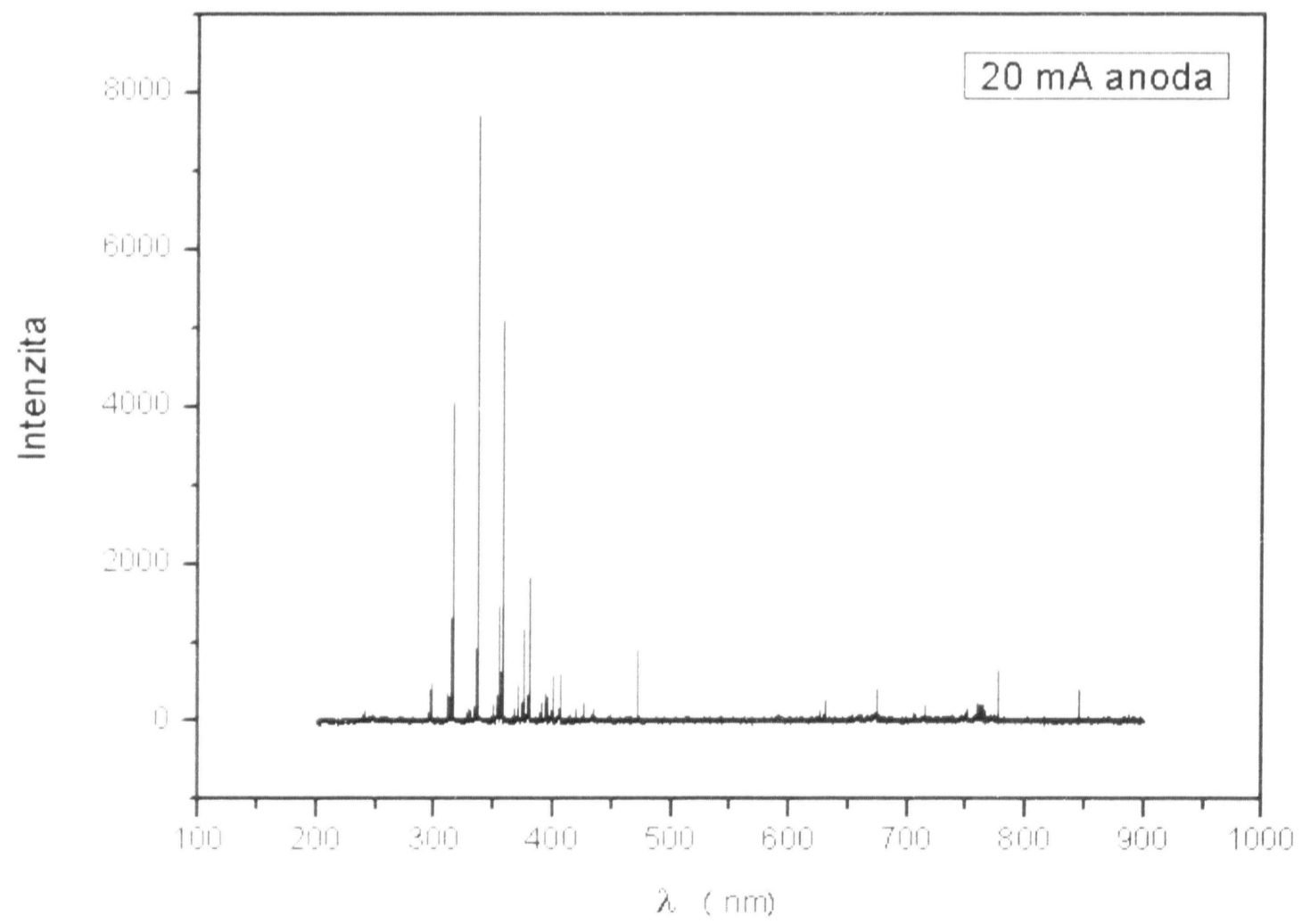
V práci [36] sa V. Hrachová a A. Kaňka zaoberajú problematikou výskytu T a H formy kladného stĺpca výboja v čistom kyslíku v molybdenovej výbojovej trubici, kde autory jasne potvrdzujú prítomnosť týchto dvoch foriem. Na svoje experimenty používali čistý kyslík obsahujúci minimálne zastúpenie nečistoty- dusíka.

S ohľadom na túto publikáciu a na merania uvedené v tejto práci môžeme konštatovať, že malá prítomnosť dusíka (do 5%) v kyslíkovom výboji zrejme napomáha vzniku T a H formy kladného stĺpca tlecieho výboja za stredných tlakov – rádovo od 500 Pa.

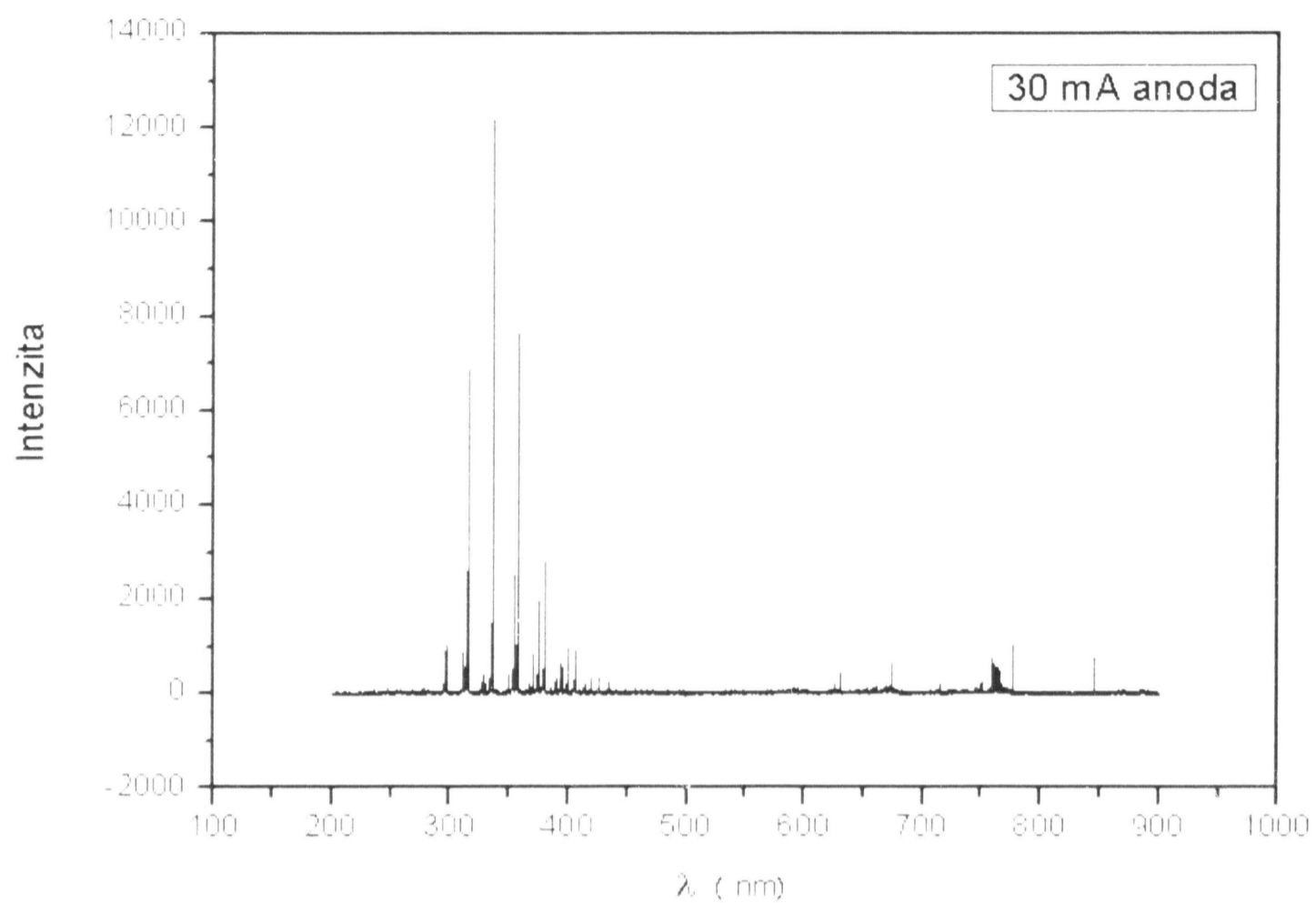
Nasledujúce ukážky (obr. č.33) zobrazujú vývoj nameraného spektra vyššie spomínanej zmesi v rozmedzí výbojových prúdov 10 – 40 mA, kde do hodnoty 20 mA je zachytené spektrum T- formy kladného stĺpca výboja a pri 40 mA je zaznamenané spektrum plne vyvinutej H- formy výboja. T forma je charakterizovaná väčšou hodnotou intenzity atomárneho kyslíkového tripletu 777, 4 nm voči čiare 844,7 nm. V H forme kladného stĺpca tlecieho výboja nachádzame približne rovnaké hodnoty týchto dvoch prechodov. Tieto skutočnosti odpovedajú poznatkom uvedeným v práci [32], kde boli prevádzané merania vo výboji v čistom kyslíku za stredných tlakov. Taktiež z uvedených obrázkov môžeme registrovať nárast intenzity γ systému molekuly NO (približne 200 – 260 nm), ktorý je výrazne vyvinutý až vo výboji pri 40 mA. Zaujímavým úkazom je aj absencia prvého pozitívneho systému N_2 v spektre až do takmer 30 mA výbojového prúdu. Túto skutočnosť si predbežne vysvetľujeme vznikom rôznych iónov vo výboji.



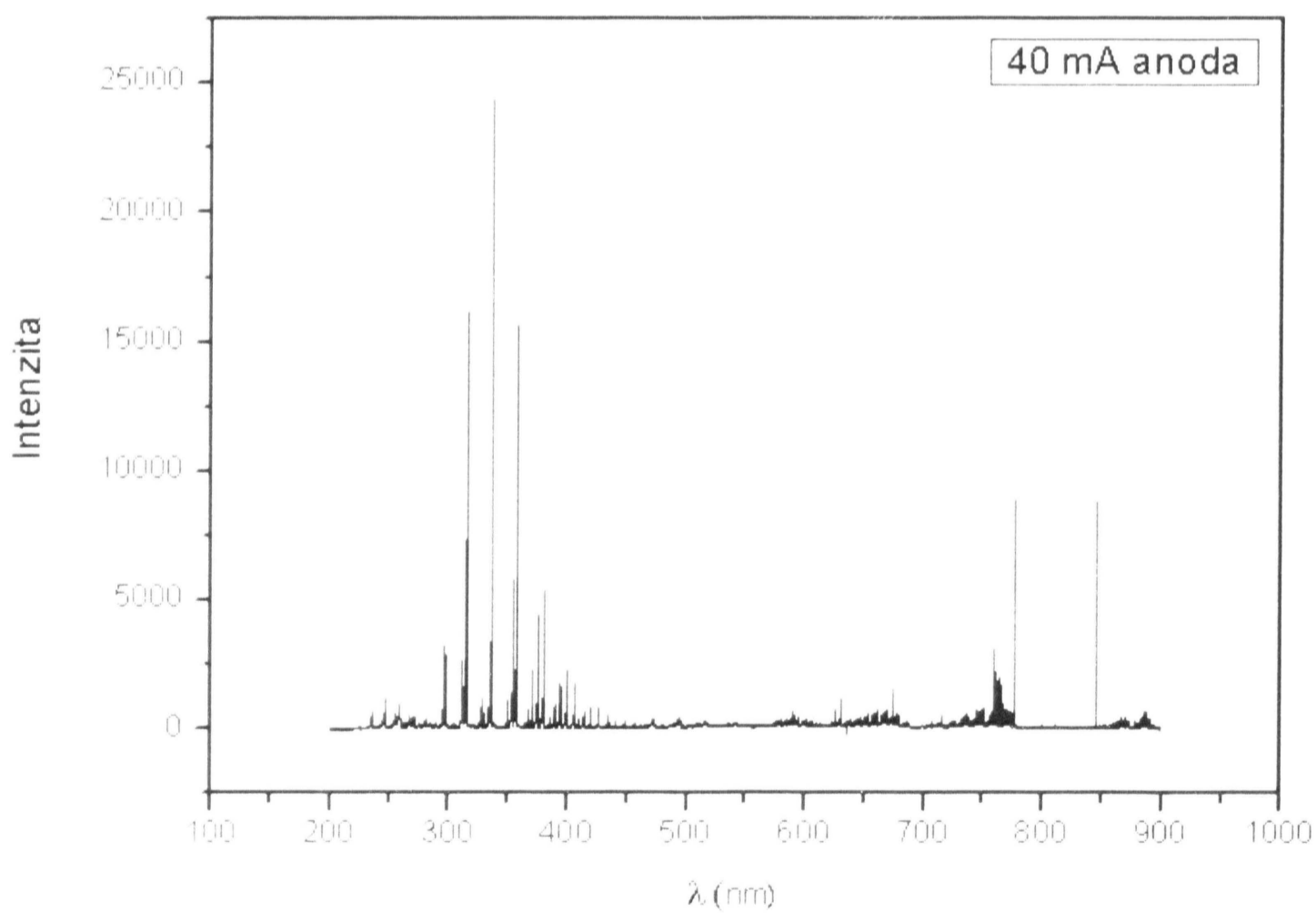
a)



b)



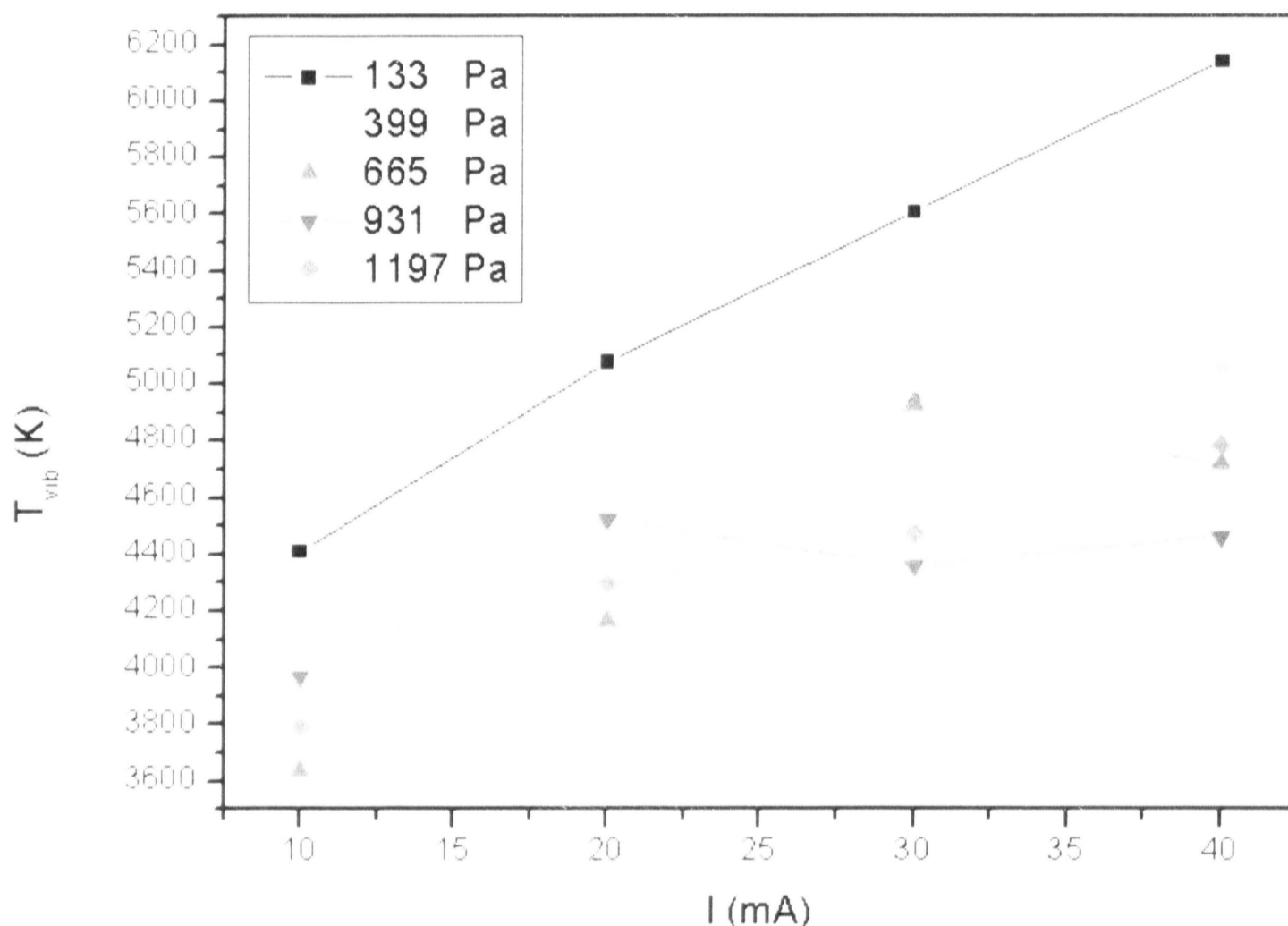
c)



d)

Obrázok č. 33: Zrovnanie spektier tlecieho výboja s 5% zastúpením N_2 pri tlaku 665 Pa.

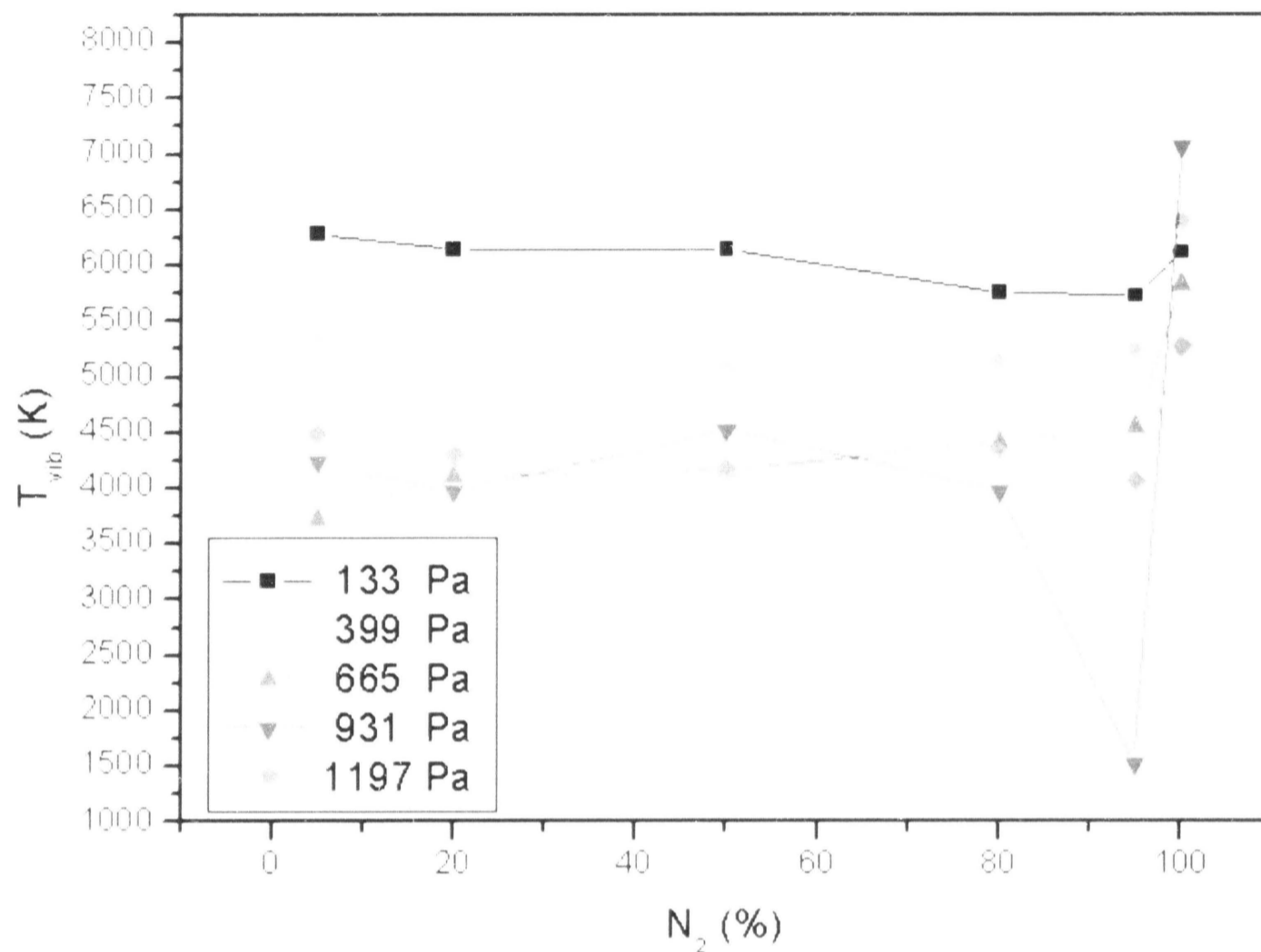
Pri určovaní vibračnej teploty sme aj v tomto prípade vychádzali zo vzťahu R4.5 a boli použité konštanty uvedené v [35]. Z priebehu závislosti uvedenej na obrázku č.34 môžeme pozorovať nárast hodnôt vibračnej teploty so zvyšujúcim sa výbojovým prúdom, pričom takýto charakter závislosti úplne platí pre výboje do 665 Pa a vo výbojoch za vyšších tlakov do 20 mA. Nad touto hodnotou tlaku a prúdu sme zaznamenali nepravidelné závislosti hodnôt vibračnej teploty na prúde, a to aj v ostaných prípadoch výbojov v zmesiach s rôznym podielom dusíku. Hodnota T_{vib} s zvyšujúcim sa tlakom klesá, čo platí pre výboje do 665 Pa, vo výbojoch za vyšších tlakov dochádza k rozhádzaniu hodnôt a priebehy nejavia popísateľnú závislosť.



Obrázok č.34: Závislosti T_{vib} na výbojovom prúde pre rôzne tlaky v zmesiach s 50% N_2 a 50% O_2 .

Podobný priebeh je uvedený na obrázku č.35, kde je uvedená závislosť T_{vib} na zložení zmesi. Z grafu vyplýva, že vo výboji v zmesi s podielom dusíka až do 80% sa hodnoty T_{vib} takmer nemenia a platí ako už bolo spomenuté, že hodnota T_{vib} s zvyšujúcim sa tlakom klesá pravidelne do 665 Pa a vo výbojoch za vyšších tlakov dochádza k nepravidelným priebehom. Taktiež v nižšie uvedenej závislosti je vidieť, že s pridaním

malého množstva kyslíku (okolo 5%) do dusíkového výboja dochádza k výraznému poklesu vibračnej teploty.



Obrázok č.35: : Závislosti T_{vib} na zložení výbojovej zmesi pri 20 mA výbojovom prúde.

7. Záver

V predloženej práci bol študovaný kladný stĺpec tlecieho výboja v kyslíku, dusíku a jeho zmesiach za stredných tlakov. Predložená práca obsahuje aj overovacie merania prevedené za nízkych tlakov do 300 Pa a následné ich pretransformovanie až do oblasti tlakov po 1200 Pa. Jej hlavnú časť tvorí štúdium T a H formy kladného stĺpca výboja v závislosti na zložení výbojovej zmesi.

Na štúdium výboja metódou optickej emisnej spektroskopie bol použitý optický systém umožňujúci zaznamenanie optických čiar v rozmedzí 200- 900 nm, čo nám umožnilo preštudovať aj blízku ultrafialovú oblasť spektra. S ohľadom na zadanie tejto diplomovej práce bola venovaná pozornosť vlastnostiam výboja v závislosti na jeho parametroch t.j. na tlaku, výbojovom prúde a veľkosti pozdĺžneho elektrického poľa. Boli skúmané aj vlastnosti výboja v čistom kyslíku a dusíku, ktoré sú hraničnými prípadmi výboja v ich zmesiach.

Všetky experimenty boli prevedené vo výbojovej trubici z kremenného skla v rozsahu výbojových prúdov 10 – 40 mA a tlakoch 133 – 1197 Pa, teda v oblasti kedy bolo možné pozorovať výskyt T aj H formy. Taktiež bolo možné overiť výsledky meraní za nízkych tlakov vo výboji v kyslíku, dusíku a v ich zmesiach.

Zo štúdia tleciaho výboja v oboch čistých plynoch a v ich zmesiach boli dosiahnuté tieto výsledky:

- Výboj v čistom kyslíku sa vyskytoval v T aj H forme. Prítomnosť plno vyvinutej T- formy sme zaznamenali vo výbojoch za tlakov 931 a 1197 Pa a výbojovom prúde 10mA, v ostatných prípadoch bol výboj v H- forme kladného stĺpca. Z uvedených meraní vyplýva, že pokiaľ sú plno vyvinuté jednotlivé formy, hodnota pozdĺžneho elektrického poľa v nich je výborne reprodukovateľná. V prechodovej oblasti sa hodnoty tejto veličiny trochu líšia, čo ukazuje na v literatúre uvedenú hysteréziu prechodu medzi obomi formami. Isto hrajú úlohu aj nestability, ktoré sa pri našich meraniach pri prechode obidvoch foriem systematicky vyskytovali.
- V detekovaných dusíkových spektrách aj za stredných tlakov bol dominantný prvý a druhý pozitívny systém molekulárneho dusíka a prvý negatívny systém kladného iónu N_2^+ . Priebehy elektrického poľa

odpovedajú správaniu sa dusíkového výboja za nízkych tlakov, t.j. elektrické pole E klesá s rastúcim prúdom a rastie s rastúcim tlakom, a to v celej oblasti stredných tlakov.

- Vo výboji v zmesiach $N_2 - O_2$ T a H forma bola prítomná a jasne identifikovateľná pri 5% zastúpení N_2 a tlaku 665 Pa. Ich výskyt sme zaregistrovali aj pri tlakoch 931 a 1197 Pa, kedy T- forma zaberala celú pozdĺžnu časť výbojky a H- forma sa postupne so zvyšujúcim tlakom zťahovala k elektróde. Z uvedených meraní vyplýva, že malá prítomnosť dusíka (do 5%) v kyslíkovom výboji zrejme napomáha vzniku T a H formy kladného stĺpca tlecieho výboja za stredných tlakov – rádovo od 500 Pa.

Všetky tieto experimentálne zistené závislosti sú v predloženej práci podrobne diskutované.

Zoznam použitej literatúry:

- [1] A. M. Diamy, J.C. Legrand and J. Al. Andari : New J. Chem 21 (1997) 177.
- [2] S. Gomez, P. G. Steen and W. G. Graham : Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 19.
- [3] V. Hrachová, O. Kylián, A. Kaňka, Study of the vacuum purity on oxygen and nitrogen spectra properties in DC glow discharge 2003
- [4] O. Kylián., Studium procesů v doutnavém výboji směsi molekulárních plynů, Univerzita Karlova, MFF, Praha 1998
- [5] L. Schmiedt.; A. Kaňka.; V. Hrachová., Study of properties of O₂ – Ar mixture in DC glow discharge at medium pressures. Czech. J. Phys. 2006, 56, (Suppl. B), 1040-1044.
- [6] R. Selinger., Zeitschrift fur Naturforschung 8a 1953, 74.
- [7] V. Řezáčová :Electron density in the oxygen discharge plasma, Czech. J. Phys. B20, 1970, 126.
- [8] L. Pekárek, M. Šicha : The connection between low- gradient form of the positive column in oxygen and moving striations, Czech. J. Phys. B10, 1960, 749.
- [9] A. Kaňka : Studium proesů v binární směsi s elektronegativným plynem, Doktorandská disertačná práca, MFF UK, Praha, 1996
- [10] G. Gousset, C.M. Ferreira, M. Pinheiro, P.A. Sá, M. Touzeau, M. Vialle, J. Loureiro : Electron and heavy-particle kinetics in the low pressure oxygen positive column, J. Phys. D: Appl. Phys 34, 1991, 290.
- [11] P. Kocian, J.M. Mayor : Atomic species in the low-pressure discharge plasma in oxygen, XIII.th ICPIG, contributed papers part I. 1977, Berlin, 253.
- [12] H. Keren P. Avivi, F. Dothan : Positive ion mass spectra of a glow discharge in oxgen, Phys. Lett. 56A, 1976, 85.
- [13] G.Gousset, P. Panafieu, M. Touzeau, M. Vialle: Plasma Chem. Plasma Proc. **7** (1987) 409.
- [14] Y. Ichikawa a R.L.C. Lu: J. Appl. Phys. **67** (1990) 108.

- [15] A.R. De Souza, C.M. Mahlmann, J.L. Muzart a C.V. Speller: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 26 (1993) 2164.
- [16] V. Zvoníček a A. Tálský: *Proceedings of WDS'95* (1995) 231.
- [17] A. Ricard, A.R. de Souza : Active species in N₂ flowing post- discharge. *Proc. XXI.th ICPIG*, 1993, Bochum, 21.
- [18] K. Rohlena a K. Mašek: *Acta Phys. Slov.* 35 (1985) 141.
- [19] L.C. Pitchford a A.V. Phelps: *Phys. Rev. A* 25 (1982) 540.
- [20] C.M. Ferreira a J. Loureiro: *Proceedings 8 Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma* (1990) Stará Lesná, 167.
- [21] V. Guerra a J. Loureiro: *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 361.
- [22] J. Loureiro, C.M. Ferreira, M. Capitelli, C. Gorse a M. Cacciatore: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 (1990) 1371.
- [23] G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau a C.M. Ferreira: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 14 (1981) 2977.
- [24] B. Gordiets, C.M. Ferreira, V. Guerra, J. Loureiro, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau a M. Vialle: *IEEE Trans. Plasma Sci.* 23 (1995) 750.
- [25] B. Gordiets a A. Ricard: *Plasma Sources. Sci. Technol.* 2 (1993) 158.
- [26] J. Nahorny, C.M. Ferreira, B. Gordiets, D. Pagnon, M. Touzeau a M. Vialle: *J. Phys. D: Appl. Phys* 28 (1995) 738.
- [27] G. Cartry, L. Magne a G. Cernogora: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 1894.
- [28] I.A. Kossyi, A. Yu Kostinsky, A.A. Matveyev a V.P. Silakov: *Plasma Sources Sci. Technol.* 1 (1992) 207.
- [29] V. Guerra a J. Loureiro: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 1903.
- [30] V. Guerra a J. Loureiro: *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 373.
- [31] M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets a A.I. Osipov: *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*, 2000, Springer.

- [32] L.Schmiedt, Diplomní práce , MFFUK , Praha 2007
- [33] O.Kylián, Disertační práce , MFFUK, Praha 2003
- [34] O.Kylián, Diplomní práce , MFFUK, Praha 1998
- [35] F.R. Gilmore, R.R. Laher a P.J. Espy: J. Phys. Chem. Ref. Data 21 (1992) 1005.
- [36] Hrachová, V., Kaňka, A., Tichý, M., Kudrna, P.: Le Vide suppl. B 291 (1999), 215.