

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ
Přírodovědecká fakulta

Optická diagnostika plazmatu

Disertační práce

školitel
doc. RNDr. David Trunec, CSc.

Brno 2006

Zdeněk Navrátil

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Zdeněk Navrátil

Název disertační práce: Optická diagnostika plazmatu

Název disertační práce anglicky: Optical diagnostics of plasma

Studijní program: fyzika

Studijní obor: fyzika plazmatu

Školitel: doc. RNDr. David Trunec, CSc.

Rok obhajoby: 2006

Klíčová slova v češtině: optická emisní spektroskopie, difúzní dielektrický bariérový výboj, neon, srážkově-radiační model

Klíčová slova v angličtině: optical emission spectroscopy, diffuse dielectric barrier discharge, neon, collisional-radiative model

Použité názvy programových produktů, firem apod. mohou být ochrannými známkami nebo registrovanými ochrannými známkami jejich vlastníků.

© Zdeněk Navrátil, Masarykova univerzita v Brně, 2006

Anotace

Práce se zabývá optickou diagnostikou difúzních dielektrických bariérových výbojů ve vzácných plynech. Výboje byly generovány za atmosférického tlaku v neonu a v heliu střídavým napětím o frekvenci 10 kHz v planparalelním uspořádání elektrod. Elektrody byly pokryty dielektrickou vrstvou syntetického korundu, šířka výbojového prostoru byla 2,2 a 5 mm. Výboje byly studovány metodou časově a prostorově rozlišené optické emisní spektroskopie a elektrických měření. Výboj v neonu byl dále studován pomocí vytvořeného srážkově-radiačního modelu.

Výsledky optických a elektrických měření ukázaly na velmi podobný vývoj výbojů v obou plynech, charakterizovaný vznikem katodového spádu a intenzivním zářením v blízkosti katody. V případě výbojového prostoru o šířce 5 mm byl pozorován i kladný sloupec. Nepřítomnost kladného sloupce výboje ve 2,2 mm širokém výbojovém prostoru stejně jako další faktory svědčí proti hypotéze, která existenci difúzního dielektrického bariérového výboje vysvětluje mechanismem udržení elektronů v kladném sloupci v době mezi výboji. Naopak, přítomnost metastabilních částic, projevující se např. zářením radikálu OH během celé periody nebo časovým posunem maxim intenzit záření dalších nečistot vůči výbojovému proudu, podporuje teorii, která za podstatné procesy pro vznik difúzního výboje považuje nepřímé ionizační procesy, zajišťující dostatečnou preionizaci pro překryv elektronových lavin.

Ze srážkově-radiačního modelu byla pro různé hodnoty redukováné intenzity elektrického pole stanovena optická spektra výboje v neonu. Těmito spektry byla metodou nejmenších čtverců prokládána naměřená spektra, čímž mohla být určena hodnota redukováné intenzity elektrického pole ve výboji. Testováním vytvořeného modelu na spektrech známého nízkotlakého stejnosměrného výboje v neonu bylo dosaženo velmi dobré shody s měřením redukováné intenzity elektrického pole; aplikací modelu na spektrech anodového záření difúzního výboje byla odhadnuta redukováná intenzita elektrického pole na 1–3 Td.

Nejen pro potřeby práce byl vyvinut program *Spectrum Analyzer*, určený pro zobrazování, identifikaci a analýzu optických emisních spekter. Program dovoluje základní manipulaci se spektry, identifikaci spektrálních čar a pásů, korekci vlnových délek a intenzit spektra a základní výpočty ze spekter jako např. stanovení integrované intenzity záření nebo určení rotační, vibrační a elektronové teploty.

Anotace anglicky

This work is concerned with optical diagnostics of diffuse dielectric barrier discharges in rare gases. The discharges were generated at atmospheric pressure in neon and helium by ac voltage with frequency of 10 kHz in a parallel plane electrode set-up. Both electrodes were covered by an alumina layer, width of the discharge gap was 2.2 and 5 mm. The discharges were studied by time- and space- resolved optical emission spectroscopy and by electrical measurements. The discharge in neon was further studied by a collisional-radiative model.

The results of both optical and electrical measurements revealed a very similar discharge development in both gases, being characterized by a formation of a cathode fall and intensive radiation in a vicinity of the cathode. In the discharge gap of 5 mm in width a positive column was also observed. The absence of the positive column in the 2.2 mm discharge gap in conjunction with other factors testifies against the hypothesis, which assumes generation of the diffuse dielectric barrier discharge due to a storage of electrons during the time between the discharges in space of the positive column. Conversely, a presence of metastable particles, being demonstrated e.g. by an emission of OH radical during the entire voltage period or by a temporal shift of intensity maxima of other impurity species in respect of the current peak, supports a theory, which presumes generation of the diffuse discharge due to indirect ionization processes, providing a preionization, which is sufficient for overlapping of the electron avalanches.

From the created collisional-radiative model optical spectra of neon discharge were obtained for various values of reduced electric field strength. These spectra were compared with the measured spectra by means of the least-square method, whereby reduced electric field strength in the discharge was determined. In tests of the model on spectra of a known low-pressure dc discharge in neon a close agreement with the measurements was achieved; the use of the model on the spectra of the anode light of the diffuse dielectric barrier discharge allowed to estimate the reduced electric field strength to be 1 – 3 Td.

Not only for needs of the work a program *Spectrum Analyzer* for displaying, identification and analysis of the optical emission spectra was developed. Program enables a basic handling the spectra, identification of the spectral lines and bands, corrections of the wavelengths and intensities and simple calculations as e.g. calculation of the integrated intensity of radiation or determination of rotational, vibrational and electron temperature.

Poděkování

Především bych chtěl poděkovat vedoucímu práce doc. Davidu Truncovi, CSc. za odborné vedení práce, inspirativní podněty a cenné rady, Pavlu Stáhelovi, Ph.D. za pomoc při experimentech a Antonínu Brablecovi, CSc. a Pavlu Slavíčkoví, Ph.D. za konzultace v oblasti optické spektroskopie. Poděkování také patří Ronnymu Brandenburgovi, Ph.D. a Hans-Erichu Wagnerovi, Ph.D. za rady a podporu v době mého pobytu na univerzitě v Greifswaldu a ostatně i všem pracovníkům Katedry fyzikální elektroniky a Katedry obecné fyziky PřF MU, kteří mi během mé práce pomáhali. Závěrem bych chtěl poděkovat svým rodičům za chápavý přístup po celou dobu mého studia.

Obsah

Úvod	9
1 Automatizovaná identifikace spektrálních čar	11
1.1 Úvod	11
1.2 Identifikace spektrálních čar	14
1.2.1 Hledání lokálního maxima intenzity	18
1.2.2 Upřesnění vlnové délky intenzitně omezené spektrální čáry	19
1.2.3 Automatická identifikace spektrálních čar	19
1.3 Korekce vlnových délek	20
1.4 Korekce intenzit	21
1.5 Měření excitační teploty	23
1.5.1 Stanovení excitační teploty z intenzity atomových čar	23
1.5.2 Stanovení rotační teploty	24
1.5.3 Stanovení vibrační teploty	25
1.5.4 Postup výpočtu	26
1.6 Příklady	27
1.6.1 Studium difúzního dielektrického bariérového výboje v dusíku s příměsmi HMDSO a HMDSN	27
1.6.2 Další příklady	30
1.7 Závěr	30
2 Studium difúzního DB výboje v neonu a heliu	31
2.1 Úvod	31
2.2 Experimentální uspořádání	33
2.3 Elektrická měření	36
2.4 Optická měření	39
2.4.1 Přehledová spektra	39

2.4.2	Časově rozlišená spektra	41
2.4.3	Časově a prostorově rozlišená spektra	44
2.5	Závěr	55
3	Srážkově-radiační model pro výboje v neonu	58
3.1	Úvod	58
3.2	Excitované stavy atomu neonu	60
3.2.1	Používaná značení excitovaných stavů	60
3.2.2	Výběr množiny stavů	61
3.3	Intenzita záření	62
3.4	Elementární procesy	67
3.4.1	Excitační, deexcitační a ionizační srážky	71
3.4.2	Zářivé procesy	82
3.4.3	Tvorba a zánik molekulárních dimerů a iontů	95
3.5	Balanční rovnice	98
3.6	Regresní srážkově-radiační model	101
3.7	Aplikace modelu na nízkotlaký doutnavý výboj v neonu	103
3.7.1	Experiment	104
3.7.2	Výsledky	104
3.8	Aplikace modelu na atmosférický DDB výboj v neonu	113
3.8.1	Experiment	113
3.8.2	Výsledky	118
3.9	Závěr	125
	Resumé	126
	Literatura	128
A	Účinné průřezy pro excitaci atomu neonu	142
B	Publikace	160
B.1	Publikace v odborných časopisech	160
B.2	Monografie	161
B.3	Příspěvky na konferencích	161
B.4	Citace	165
B.5	Patenty	165

Seznam nejčastěji používaných symbolů

a	kvantová konstanta tlumení (<i>damping constant</i>)
A_{ij}	Einsteinův koeficient spontánní emise
B_{ij}	Einsteinův koeficient absorpce
c	rychlost světla ve vakuu
e	elementární náboj
\vec{E}	intenzita elektrického pole
\mathcal{E}	energie
f_{ij}	síla oscilátoru
$f(\omega)$	spektrální profil
$f(\varepsilon)$	rozdělovací funkce elektronů
\mathcal{F}	škálovací faktor
g_i	statistická váha stavu
$g(k_0R)$	<i>trapping</i> faktor
h, \hbar	Planckova konstanta
$I, I(\omega)$	elektrický proud a intenzita vyzařování, spektrální hustota intenzity vyzařování
$j(\omega)$	koeficient emise
J	kvantové číslo momentu hybnosti
$k(\omega)$	absorpční koeficient
k_{proces}	rychlostní konstanta procesu
k_b	Boltzmannova konstanta
l_D	difúzní délka
$L, \bar{L}(\omega)$	zář, spektrální zář
m_e	hmotnost elektronu
M	hmotnost atomu
n_e	koncentrace elektronů
n_i	koncentrace atomů ve stavu i
N	koncentrace neutrálních částic plynu
p	tlak plynu
R	Rydbergova energie
S_{if}	síla čáry
\mathcal{S}	suma čtverců rozdílů intenzit
T_e	teplota elektronů
T_n	teplota neutrálních částic
T_r	rotační teplota
T_v	vibrační teplota
U	elektrické napětí
\vec{v}	rychlost
α	Townsendův ionizační koeficient
ε	energie v elektronvoltech
ϵ_0	permitivita vakua
λ	vlnová délka
Λ	<i>escape</i> faktor
$\varrho, \varrho(\omega)$	hustota energie, spektrální hustota energie
$\sigma(\varepsilon)$	účinný průřez srážky
ω	úhlová frekvence
Ω	prostorový úhel

Úvod

Netermální výboje za atmosférického tlaku patří v současnosti mezi nejvíce studované zdroje plazmatu. Tento enormní a již desítky let trvající zájem je způsoben snadno realizovatelnými provozními podmínkami a termodynamickou nerovnováhou těchto výbojů, jež jsou ideální pro využití v průmyslových aplikacích. Kromě jiných typů výboje (např. koronového výboje) jsou studovány zejména dielektrické bariérové výboje, u kterých je termodynamické nerovnováhy dosaženo zkrácením doby trvání výboje pomocí dielektrické překážky vložené do výbojového prostoru [např. Fridman *et al.* 2005].

Dielektrické bariérové výboje jsou zajímavé nejen po stránce aplikační. Časově proměnné elektrické pole, atmosférický tlak či dielektrikum ve výbojovém prostoru jsou faktory, které způsobují řadu fyzikálně pozoruhodných efektů. Kromě výbojů v aplikačně výhodných plynech (vzduch, dusík, kyslík) jsou proto studovány i výboje ve vzácných plynech. Je např. zajímavé, že v některých plynech lze generovat homogenní výboj – tzv. difúzní dielektrický bariérový výboj. Zatímco v současnosti je velká pozornost celosvětově věnována difúznímu dielektrickému bariérovému výboji v heliu, difúzní dielektrický bariérový výboj v neonu je poněkud opomíjen. Na Katedře fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty MU je však tento výboj soustavně studován. Dřívější studie Trunec *et al.* [2001] a Buchta [2002] zkoumaly výboj zejména pomocí elektrických měření. Tato práce se proto zaměřila na důkladnější studium difúzního výboje v neonu metodou časově a prostorově rozlišené optické emisní spektroskopie, obzvláště na srovnání jeho vlastností s difúzním dielektrickým bariérovým výbojem v heliu. Tato experimentální část práce byla provedena v rámci partnerské spolupráce s univerzitou Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald.

Čistě experimentální studium však nepřináší znalost příčin časového a prostorového vývoje výboje. Navíc v případě dielektrického bariérového výboje, provozovaného za atmosférického tlaku, je obtížné měření i základních fyzikálních veličin (intenzity elektrického pole, koncentrace elektronů apod.). K tomuto účelu je zapotřebí spojit výsledek experimentu s modelováním procesů ve výboji. V rámci práce byl proto vytvořen

srážkově-radiační model, jenž byl použit pro stanovení redukované intenzity elektrického pole ve výboji z optických spekter výboje.

Při studiu spekter výboje v neonu, který je stejně jako výboj v argonu nebo i v dalších plynech typický svým mnohačarovým spektrem, se identifikace některých čar ukázala být obtížnou. S obdobnými potížemi se potýkali i další pracovníci Katedry fyzikální elektroniky. Současně se studiem bariérových výbojů byl proto vyvíjen program, který dovolil snazší identifikaci spekter pomocí vlastní databáze spektrálních čar. Užitečnou se také ukázala implementace některých často používaných diagnostických metod optické emisní spektroskopie do programu (např. určování teplot z optických spekter).

Rozdělení předkládané práce do tří kapitol odpovídá výše uvedeným záměrům práce. Kapitola 1 se zabývá principy návrhu programu pro identifikaci a analýzu optických spekter, které jsou demonstrovány na spektrech dielektrických bariérových a jiných výbojů. V kapitole 2 jsou popsány metody a výsledky experimentálního studia, porovnávajícího difúzní dielektrické bariérové výboje v neonu a heliu. Práci uzavírá kapitola 3 věnovaná hlubšímu teoretickému studiu difúzního dielektrického bariérového výboje v neonu pomocí regresního srážkově-radiačního modelu.

Předložená práce je z naprosté většiny dílem autora. Výjimkou je měření spekter difúzního dielektrického bariérového výboje v neonu v režimu dvou proudových maxim, které provedl Ronny Brandenburg, Ph.D., a měření spekter a intenzity elektrického pole kladného sloupce nízkotlakého stejnosměrného výboje v neonu, které pro testování srážkově-radiačního modelu laskavě poskytl Adolf Kaňka, Ph.D. Oběma tímto děkuji za možnost použít jejich výsledky ve své práci.

Kapitola 1

Automatizovaná identifikace spektrálních čar při optické spektroskopii

1.1 Úvod

Optická emisní spektroskopie je důležitou diagnostickou metodou několika vědních disciplín. Její užití ve fyzice plazmatu je velmi široké – od kvalitativního stanovení prvků nebo sloučenin přítomných ve výboji, přes kvantitativní analýzy až po metody stanovení parametrů plazmatu. Její neinvazivní charakter ji předurčuje ke studiu výbojů, při kterém je aplikace jiných metod (např. sondových měření) problematická (výboje za atmosférického tlaku, mikrovýboje, vysokoteplotní výboje apod.). Zásadní postavení má při konstrukci světelných zdrojů.

Počítačem řízené spektrometry se staly běžnou součástí laboratoří zabývajících se výzkumem plazmatu. Ve viditelné, blízké UV a IR oblasti se prosadily mřížkové spektrometry, vybavené často několika snadno zaměnitelnými optickými mřížkami. Většina těchto v současnosti vyráběných přístrojů již obsahuje rozhraní pro komunikaci s počítačem (RS-232, USB, příp. speciální karta PCI) a více či méně složitý program kontroluje jejich nastavení a provádí sběr, zobrazování a ukládání dat v digitální podobě. Starší přístroje s fotonásobičem lze většinou obdobně doplnit jednotkou pro digitální záznam signálu. Výrobci rovněž poskytují knihovny funkcí pro ovládání spektrometru, dovolující tvorbu vlastních aplikací [př. Navrátil 2002].

Software dodávaný se spektrometrem obvykle obsahuje základní funkce pro práci s naměřeným spektrem – zobrazení spektra ve formě grafu, náhled detailu spektra, pře-

krytí jednoho spektra druhým, odečtení polohy, případně umístění textové značky. Novější programy [např. Jobin Yvon Horiba 2005] poskytují i základní matematické funkce pro úpravu nebo analýzu spektra – vyhlazení spektra, odečtení pozadí, dekonvoluci apod. Nevýhodou těchto programů je však vázanost softwaru na spektrometr, nedovolující práci s programem mimo počítač se spektrometrem, složitý export dat z aplikace do běžně používaných souborových formátů, špatná nebo žádná podpora korekce spekter a konečně cena neodpovídající celkové kvalitě programu.

Důležitým přínosem výpočetní techniky pro spektrální analýzu je však kromě běžného zpracování naměřených dat zejména možnost implementace identifikace spektrálních čar a pásů naměřeného spektra podle tabulek vlnových délek. Databáze atomových spektrálních čar v optické, ultrafialové a blízké infračervené oblasti jsou v současnosti digitalizovány a volně přístupné na Internetu [např. Martin *et al.* 2004; van Hoof 1999; Dere *et al.* 1997; Korea Atomic Energy Research Institute 2005]. V případě molekul jsou dostupné databáze čar mnoha sloučenin v mikrovlnné a infračervené oblasti [např. Lovas *et al.* 2002b, c, a; FTIR 2002]. V UV-VIS oblasti jsou katalogizována spektra zejména organických sloučenin [Talrose *et al.* 2005] (více než 1600 spekter). Databází spekter je vybaven program *PhotochemCAD* vyvíjený na univerzitě *North Carolina State University* [Du *et al.* 1998; Dixon *et al.* 2005]. Tato databáze obsahuje absorpční a fluorescenční spektra celkem 150 organických sloučenin. Databáze atomových a molekulových spekter je také součástí programu *Plasus Specline* pro analýzu spekter. Avšak tento program poskytuje pouze automatickou identifikaci spektrálních čar, která navíc nelogicky předpokládá předcházející vyrovnání vlnových délek čar spektra uživatelem. Autorovi však není známo, že by některý volně dostupný program na základě databáze spektrálních čar umožňoval současně korekci a identifikaci čar spektra. V rámci této práce byl proto vyvíjen program *Spectrum Analyzer* (viz obrázek 1.1) s cílem poskytnout vědecké veřejnosti nástroj, který by dovoloval

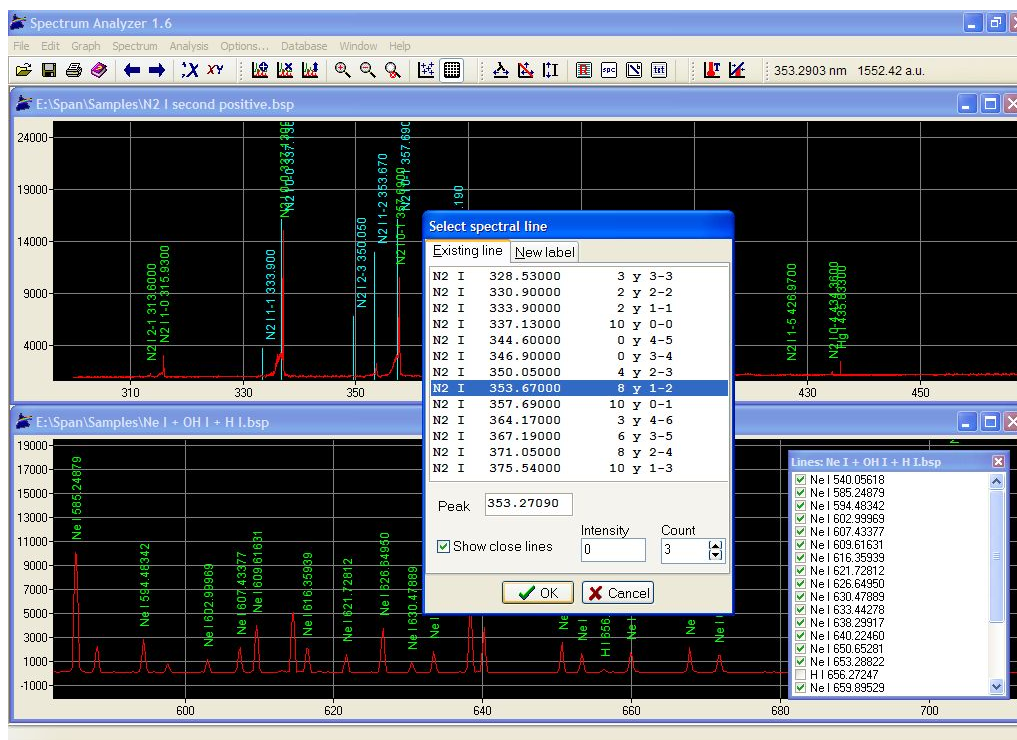
- načítání spektra z běžných souborových formátů (standardní textové soubory systémů MS Windows a Unix, datové soubory SPC/GRAMS firmy *Galactic Industries* (používané programovým vybavením spektrometrů Jobin Yvon),
- grafické zobrazení spektra, resp. více spekter současně s možnostmi
 - odečítat polohu a vzdálenost ve spektru,
 - zvětšovat vybranou část spektra,
 - posouvat s vybranou částí spektra,
- korekci vlnových délek spektra podle tabulkových vlnových délek rozpoznaných čar,
- identifikaci čar a pásů spektra,

1.1. ÚVOD

- korekci intenzit spektra,
- základní výpočty ze spekter (výpočet integrované intenzity, stanovení rotační, vibrační a elektronové teploty).

Současně byla pro program vytvořena databáze atomových spektrálních čar a molekulových pásm s důležitými charakteristikami radiálních přechodů (pravděpodobnosti přechodů, energie stavů, značení stavů apod., viz tabulky 1.1 a 1.2). Data byla převzata z prací Martin *et al.* [2004]; Pearse & Gaydon [1950]; Brablec & Krčma [2001]. Vyvinutý program byl testován při diagnostice dielektrických bariérových výbojů, surfatronového výboje aj.

Program byl vyvinut ve vývojovém prostředí Borland Delphi. V dalším textu jsou popsány některé aspekty návrhu programu, které jsou zajímavé především z fyzikálního hlediska. Podrobný popis programu je součástí návodu k jeho ovládání [Navrátil 2004].



Obrázek 1.1: Program *Spectrum Analyzer* v základním režimu se dvěma otevřenými soubory se spektrem. Vpravo dole je seznam identifikovaných čar dolního spektra. Uprostřed je aktivován dialog pro identifikaci spektrální čáry.

Položka záznamu	Jednotka	Typ
jméno prvku		String
ionizace (I – neutr. atom, II – jednou ioniz. . . .)		String
vlnová délka	nm	Double
relativní intenzita	1	Double
Einsteinův koeficient emise A	10^8 s^{-1}	Double
síla oscilátoru	1	Double
síla čáry	C^2m^2	Double
dekadický logaritmus $\log(gf)$	1	Double
přesnost		String
energie dolního stavu	eV	Double
energie horního stavu	eV	Double
moment hybnosti dolního stavu (kv. č.)	1	Double
moment hybnosti horního stavu (kv. č.)	1	Double
statistická váha dolního stavu	1	Integer
statistická váha horního stavu	1	Integer
konfigurace		String
spektrální termy		String
typ, odkaz na literaturu		String

Tabulka 1.1: Struktura databázového záznamu atomových čar.

1.2 Identifikace spektrálních čar

Identifikace spektrální čáry, tj. přiřazení databázového záznamu spektrální čáře v měřeném spektru, může být složitý rozhodovací proces, při kterém mají význam faktory jako absolutní a relativní poloha spektrální čáry v měřeném spektru, intenzita měřené čáry, přítomnost dalších čar nebo pásů zářivého atomu či molekul v měřeném spektru, pravděpodobnost spektrálního přechodu, typ výboje, profil spektrální čáry atd. Významnou roli hraje zkušenost experimentátora. Obecně je tedy velmi obtížné tento proces plně automatizovat.

Položka záznamu	Jednotka	Typ
vlnová délka	nm	Double
frekvence	10^{14} Hz	Double
relativní intenzita	1	Double
vibrační kvantové číslo (dolní stav)	1	Integer
vibrační kvantové číslo (horní stav)	1	Integer
pravd. přechodu/F.-C./H.-L. faktor		Double
vibr./rot. energie horního stavu	10^{-20} J	Double
poznámka (typ větve apod.)		String

Tabulka 1.2: Struktura databázového záznamu molekulových čar

1.2. IDENTIFIKACE SPEKTRÁLNÍCH ČAR

Místo snah o často chybnou automatickou identifikaci byla proto dána přednost zvýšené podpoře uživatele při analýze spektra. Výhody tohoto přístupu jsou zvláště výrazné při určité zkušenosti uživatele. Mezi nejpodstatnější projevy tohoto přístupu patří: identifikace čáry výběrem záznamu z databáze, vykreslení okolních čar z databáze do grafu, zobrazení informací o spektrálních přechodech, podložení měřeného spektra čarovým spektrem vygenerovaným z databáze nebo jiným již identifikovaným měřeným spektrem a generování vyšších spektrálních řádů databázových záznamů.

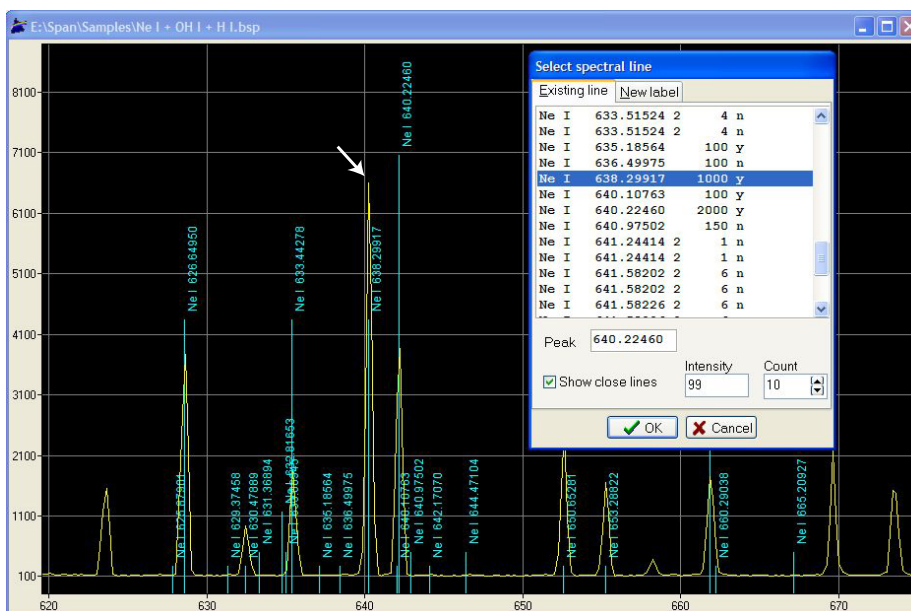
Výsledky tohoto přístupu jsou dokumentovány obrázky 1.2 – 1.6. Identifikace spektrální čáry se provádí kliknutím myši na objekt v měřeném spektru a výběrem příslušného databázového záznamu v nabídnutém seznamu. Označené čáře je v grafu přiřazen popis a její databázový záznam je zapamatován pro další účely (korekce, výpočty). Na obrázku 1.2 je zobrazen dialog se seznamem čar nalezených v databázi při identifikaci čáry Ne I 638,3 nm (v měřeném spektru má polohu 640,2 nm). V seznamu jsou zobrazovány informace zjednodušující proces identifikace (vlnová délka, chem. značka/vzorec, spektrální řád, relativní intenzita ve výbojích, vibrační čísla, větev rotačních čar apod.).

Identifikaci dále usnadňuje zobrazení blízkých čar z databáze v měřeném spektru podle aktuálně vybrané čáry. V případě čarového spektra atomu určitého prvku musí souhlasit poloha všech jeho spektrálních čar, jsou-li ve spektru přítomny (a obdobně u vibračních a rotačních přechodů). Polohy čar měřeného spektra i čar z databáze na obrázku 1.2 dobře souhlasí, což svědčí o správné identifikaci čáry Ne I 638,3 nm. Správnost výběru naznačuje i poměrně dobrý souhlas mezi intenzitami těchto čar. Naopak, na obrázku 1.3 je zobrazena stejná situace při výběru čáry Ne I 640,2 nm. Ačkoliv údaj vlnové délky v měřeném spektru by svědčil spíše pro tuto čáru, rozložení čar měřeného a databázového spektra spolu vůbec nesouhlasí. Výběr této spektrální čáry je tedy nesprávný.

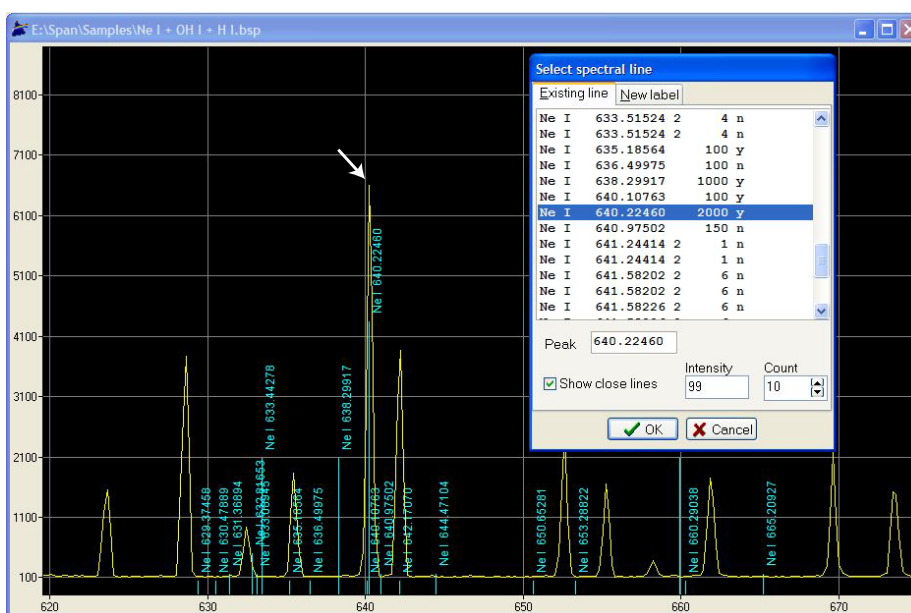
Při identifikaci molekulových pásů je výhodné, můžeme-li naměřené spektrum srovnat s již dříve identifikovaným spektrem, které poskytuje informaci nejen o poloze hlav, ale i o jejich intenzitních poměrech a vývoji relativní intenzity v rámci pásu. Na obrázku 1.4 je žlutou čarou zobrazena část spektra difúzního dielektrického bariérového výboje (DDB výboje) v dusíku s příměsí par HMDSO, podložená spektrem molekuly CN. I přes jisté rozdíly ve tvaru pásů bylo možné pásy přiřadit fialovému spektrálnímu systému CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$).

Správně identifikované spektrum lze považovat za velmi přínosný zdroj informací. Současně s programem byla proto vytvořena i malá databáze optických emisních spekter, jež lze načíst do programu a použít jako podkladová spektra. K identifikovaným atomovým čarám je možné snadno zobrazit jejich charakteristiky (viz obrázek 1.5).

KAPITOLA 1. AUTOMATIZOVANÁ IDENTIFIKACE SPEKTRÁLNÍCH ČAR

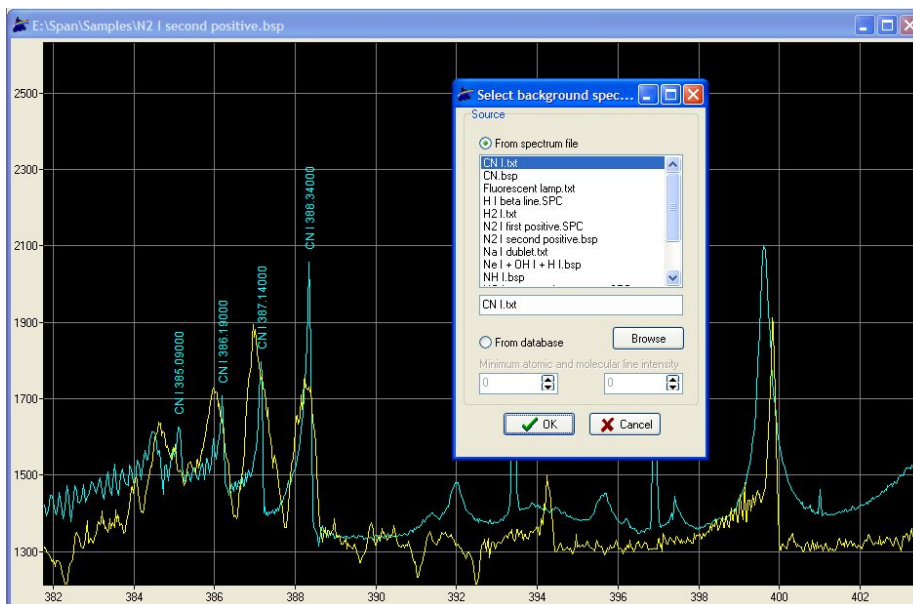


Obrázek 1.2: Příklad správné identifikace spektrální čáry. Čára na pozici 640,2 nm (označená šipkou) byla identifikována jako Ne I 638,3 nm. Spektrální čáry v databázi, posunuté podle aktuálního výběru, jsou vykresleny svislými úsečkami v dolní části grafu.

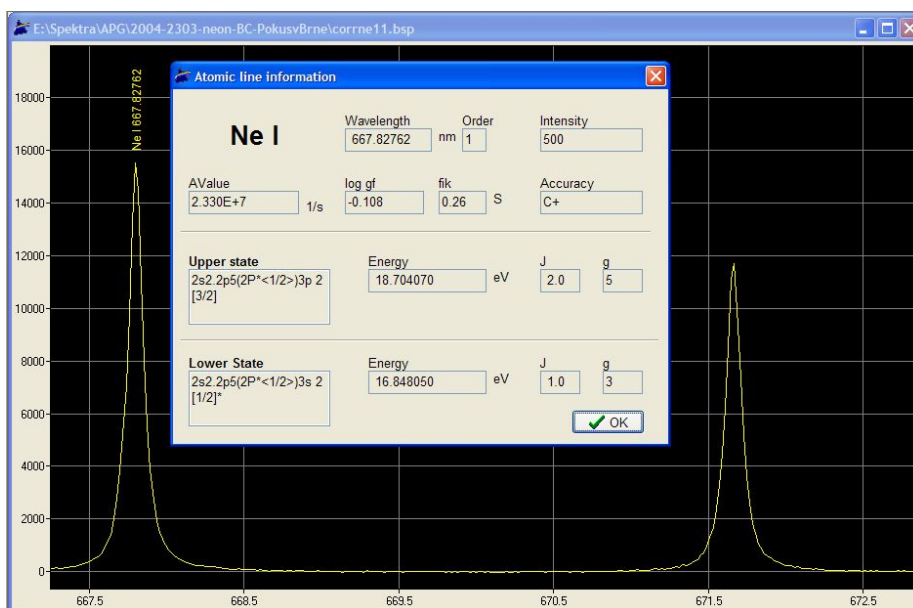


Obrázek 1.3: Příklad nesprávné identifikace spektrální čáry. Čára na pozici 640,2 nm (označená šipkou) není i přes blízkost vlnových délek čarou Ne I 640,2 nm. Spektrální čáry v databázi, posunuté podle aktuálního výběru, jsou vykresleny svislými úsečkami.

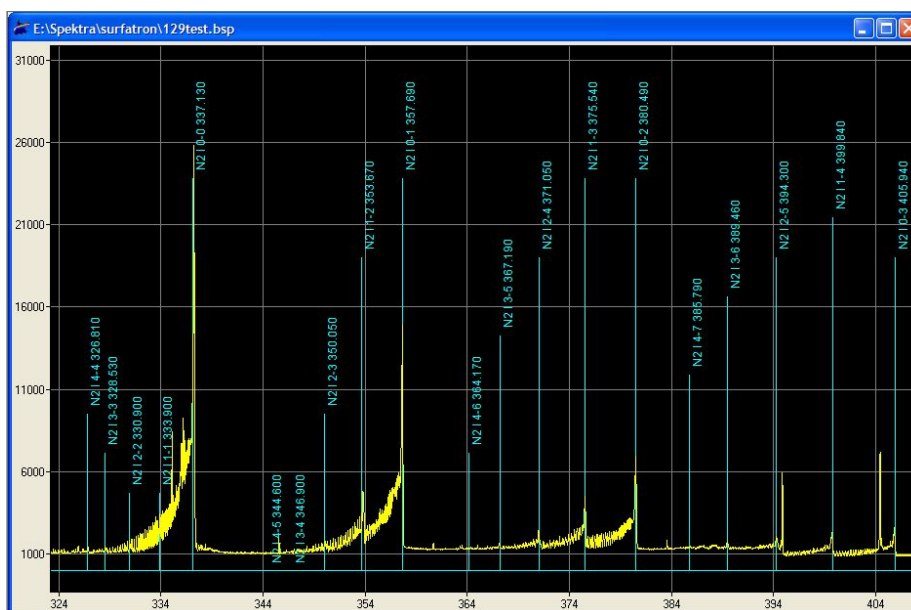
1.2. IDENTIFIKACE SPEKTRÁLNÍCH ČAR



Obrázek 1.4: Identifikace pásů CN pomocí podkladového spektra, vykresleného světle modře. Zobrazený dialog umožňuje výběr podkladového spektra.



Obrázek 1.5: Charakteristiky spektrálního přechodu v atomu neonu. Zdrojem dat pro databázi byla práce Martin *et al.* [2004].



Obrázek 1.6: Identifikace vibrační struktury druhého pozitivního systému dusíku. Změřené spektrum je vykresleno žlutě, polohy hlav pásů v databázi jsou vykresleny světle modrými úsečkami.

Místo měřeného spektra uloženého v souboru lze jako podkladové spektrum použít obsah databáze, omezený minimální hodnotou intenzity. Na obrázku 1.6 je zobrazena část spektra surfatronového výboje v technickém argonu, podložená čarovým spektrem z databáze, jež udává polohy a relativní intenzity hlav molekulárního druhého pozitivního systému dusíku ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$). Souvislost obou spekter je více než zřejmá; generované spektrum navíc poskytuje dobrý přehled o příslušnosti jednotlivých pásů systému ke změně vibračního kvantového čísla při elektronovém přechodu.

1.2.1 Hledání lokálního maxima intenzity

Je rozumné požadovat, aby uživatel při výběru čáry v měřeném spektru nebyl nucen přesně specifikovat její polohu, ale aby tuto možnost měl. Program proto podporuje více způsobů označení čáry, které se liší provedením prvních dvou činností z následujícího seznamu operací prováděných při identifikaci

1. hledání lokálního maxima intenzity v označené části spektra,
2. upřesnění vlnové délky čáry omezené rozsahem A/D převodníku,
3. zobrazení seznamu čar z databáze,
4. kontrola logiky výběru spektrální čáry.

1.2. IDENTIFIKACE SPEKTRÁLNÍCH ČAR

Uživatel tak může sám označit libovolné místo v grafu. Běžně však vyhovuje automaticky nalezená poloha. Pro hledání maxima se osvědčil jednoduchý algoritmus, který dovoluje nalezení požadovaného maxima i při přítomnosti šumu ve spektru. Za vlnovou délku měřené čáry se považuje vlnová délka bodu v grafu spektra s maximální hodnotou intenzity. Průběh hledání lze ovlivnit parametrem *minimální výška čáry*:

```
while index polohy  $i$  je v mezích spektra do  
  if některý z bodů  $i+1 \dots i + \text{minimální\_výška\_čáry} - 1$  má  
    větší intenzitu,  
  then zvýš  $i$  o jedničku  
  else konec  
  end if  
end while
```

Index aktuální polohy tedy „šplhá“ po čáře nahoru (a doprava k vyšším vlnovým délkám), dokud všechny zkoumané body napravo od něj nemají nižší intenzitu, než je intenzita aktuálního bodu. Čáry nižší než *minimální výška čáry* přeskakuje. Následně se stejným způsobem provede i hledání maxima k nižším vlnovým délkám.

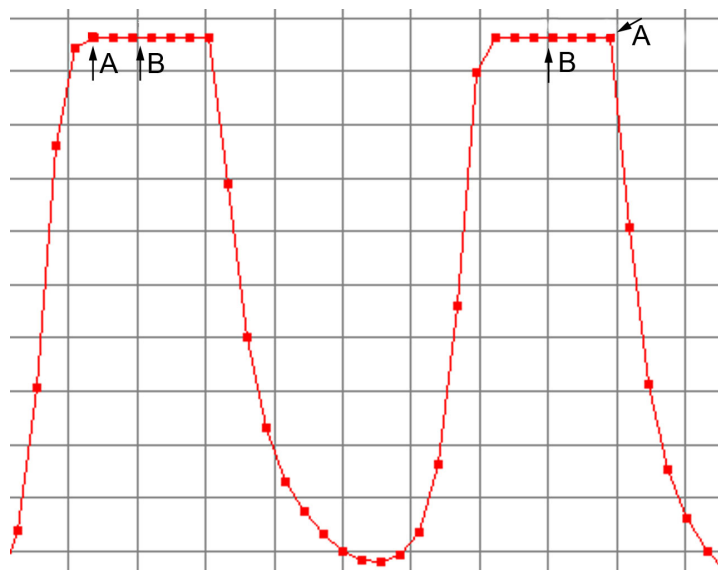
1.2.2 Upřesnění vlnové délky intenzitně omezené spektrální čáry

Výše popsaný algoritmus dává ve většině případů uspokojivé výsledky. Nedokáže však správně určit střed čáry, jejíž intenzita byla v důsledku konečného rozsahu A/D převodníku omezena. Podobná čára má v horní části téměř pravoúhlý profil, který je někdy ještě zvýšen směrem k okrajům. Výše uvedený algoritmus pak dává velmi nepřesné výsledky.

Zpřesnění je prováděno tak, že jsou v okolí zjištěného maxima nalezeny body, jejichž intenzita je vůči intenzitě maxima v určité toleranci. Z vlnových délek nalezených bodů je potom vypočítán aritmetický průměr. Rozdíl v určení středu čáry dokumentuje obrázek 1.7. Hledání středu čáry podle maxima intenzity bez dodatečné korekce skončí v bodech A. Po uplatnění korekce algoritmus končí v bodech B. Je však zřejmé, že tyto čáry nejsou vhodné pro kvalitní kalibraci vlnových délek. V některých případech ale mohou být potřebné pro počáteční hrubou korekci vlnových délek.

1.2.3 Automatická identifikace spektrálních čar

Jak již bylo uvedeno výše, je automatická identifikace spektrálních čar netriviální problém. V případě jednoduchých spekter (spekter bez překrývajících se čar atomů více různých prvků, spekter výbojů v čistých plynech apod.) však může být úspěšný jed-



Obrázek 1.7: Zpřesnění vlnové délky intenzitně omezené spektrální čáry. Obrázek znázorňuje výsledky hledání maxima zleva a zprava. A bez korekce, B s korekcí.

noduchý algoritmus, který čáře nalezené ve spektru přiřadí spektrální čáru z databáze s nejbližší hodnotou vlnové délky. Tento proces je řízen následujícími parametry:

- minimální výška čáry v procentech vůči nejvyšší čáře ve spektru, která se bude při identifikaci posuzovat,
- maximální rozdíl mezi vlnovou délkou v naměřeném spektru a tabulkovou hodnotou, při kterém ještě dojde k přiřazení,
- minimální výška čáry v bodech (viz část 1.2.1).

Protože kvalita přiřazení je posuzována jen z rozdílů vlnových délek, je dalším velmi důležitým faktorem správný výběr atomů či molekul, z jejichž spektrálních přechodů je sestavována databáze. K výsledkům tohoto postupu je nutné přistupovat velmi obezřetně.

1.3 Korekce vlnových délek

Při porovnávání spektrálních čar je hlavním srovnávacím kritériem vlnová délka. Je proto velmi důležité, aby přiřazení vlnových délek v měřeném spektru bylo dostatečně přesné. Mřížkový spektrometr ovšem neposkytuje absolutní hodnoty vlnových délek. Rozdíl mezi skutečnou a spektrometrem udávanou hodnotou vlnové délky může být až několik nanometrů (jsou-li vlnové délky čar přístrojem udávány vůbec), což je pro účely identifikace zcela nedostatečné. Je tedy nutné provádět korekce vlnových délek

měřeného spektra.

Neměnné opravy vlnových délek lze v programu provádět pomocí předdefinované korekční křivky. Není-li korekční křivka známa, je k provedení korekce vlnových délek zapotřebí rozpoznat a řádně označit jednu nebo více spektrálních čar. Po provedení korekce lze identifikovat další čáry a tento postup případně opakovat až do rozpoznání všech čar v měřeném spektru.

Neměnnou opravu vlnových délek (opravu spekter ze spektrometrů bez pohyblivých částí, přepočítání jednotek apod.) lze do programu zavést jako (diskrétní) korekční křivku vlnových délek

$$\{[\lambda_k^{\text{měř}}, \lambda_k^{\text{tab}}], k = 1, \dots, k_{\text{max}}\}, \quad 1 \leq k_{\text{max}} \leq 300, \quad (1.1)$$

kde $\lambda_k^{\text{měř}}$ je měřená vlnová délka (tj. hodnota poskytovaná spektrometrem) a λ_k^{tab} je tabulková hodnota vlnové délky čáry. Podle počtu bodů křivky k_{max} je zvolena metoda opravy

- $k_{\text{max}} = 1$ – posun spektra o rozdíl obou hodnot:

$$\lambda = (\lambda_1^{\text{tab}} - \lambda_1^{\text{měř}}) + \lambda^{\text{měř}}, \quad (1.2)$$

- $k_{\text{max}} = 2, 3$ – lineární interpolace mezi body

$$\lambda = \frac{\lambda_{k+1}^{\text{tab}} - \lambda_k^{\text{tab}}}{\lambda_{k+1}^{\text{měř}} - \lambda_k^{\text{měř}}} \cdot (\lambda^{\text{měř}} - \lambda_k^{\text{měř}}) + \lambda_k^{\text{tab}}, \quad \lambda_k^{\text{měř}} \leq \lambda^{\text{měř}} \leq \lambda_{k+1}^{\text{měř}}, \quad (1.3)$$

lineární extrapolace vně krajních bodů,

- $k_{\text{max}} \geq 4$ – interpolace kubickým splajnem s koeficienty b_k , c_k a d_k mezi body

$$\lambda = \lambda_k^{\text{tab}} + (\lambda^{\text{měř}} - \lambda_k^{\text{měř}}) \cdot \{b_k + (\lambda^{\text{měř}} - \lambda_k^{\text{měř}}) \cdot [c_k + (\lambda^{\text{měř}} - \lambda_k^{\text{měř}}) \cdot d_k]\},$$

$$\lambda_k^{\text{měř}} \leq \lambda^{\text{měř}} \leq \lambda_{k+1}^{\text{měř}}, \quad (1.4)$$

lineární extrapolace vně krajních bodů.

Korekční křivka vlnových délek je automaticky vytvářena při identifikaci spektrálních čar. Rozpoznáním spektrální čáry o vlnové délce λ^{tab} nalezené ve spektru na pozici $\lambda^{\text{měř}}$ je vytvořen další bod korekční křivky vlnových délek. Korekce vlnových délek na základě identifikace čar se potom provádí zcela stejným způsobem.

1.4 Korekce intenzit

Na rozdíl od potřebné absolutní kalibrace vlnových délek čar ve spektru je kalibrace intenzit na absolutní hodnoty prováděna zřídka. Pro výpočty ze spekter obvykle postačuje měření relativní intenzity spektrálních čar, ke kterému je třeba znát pouze závislost

relativní citlivosti přístroje ve studované oblasti vlnových délek. Tu lze stanovit proměřením spektra standardní lampy, jejíž spektrální hustota intenzity vyzařování je známá. V oblasti vlnových délek nad 300 nm se ke kalibraci nejčastěji používá wolframová nebo halogenová žárovka (resp. wolframový pásek), v oblasti 165 – 350 nm deuteriová výbojka.

Naměřenou (diskrétní) korekční křivku intenzit $C = C(\lambda)$, která udává závislost relativní citlivosti přístroje na vlnové délce, lze do programu zavést ve formě

- uzlových bodů interpolačního splajnu

$$\{[\lambda_k, C_k], k = 1, \dots, k_{\max}\}, \quad k_{\max} \geq 4, \quad (1.5)$$

- koeficientů polynomu nejvýše sedmého řádu

$$C(\lambda) = c_0 + c_1 \cdot \lambda + c_2 \cdot \lambda^2 + \dots + c_7 \cdot \lambda^7, \quad (1.6)$$

s vlnovou délkou λ v nanometrech.

Oprava intenzity na citlivost přístroje je prováděna v zadaném intervalu vlnových délek podle vztahu

$$I(\lambda) = \frac{I^{\text{měř}}(\lambda)}{C(\lambda)}. \quad (1.7)$$

Přitom se předpokládá, že intenzita $I^{\text{měř}}$ je přístrojem korektně naměřena a případný šum je způsoben samotným zdrojem nebo je fotonového původu. Ve skutečnosti ale ke změně intenzity může dojít dalšími efekty, které nijak nesouvisejí s citlivostí přístroje. Např. u spektrometrů vybavených lineárními nebo plošnými detektory (např. detektory CCD, PDA apod.), které měří vždy určitou část spektra současně, se nekorektní spojování naměřených částí projevuje posunem v intenzitách částí spektra. Spojité spektrum tak může být naměřeno ve značně zdeformované podobě. V těchto a dalších případech je třeba před korekcí provést vyrovnání úrovní pozadí.

K tomuto účelu je program vybaven funkcí přičtení křivky $M = M(\lambda)$, která může být zadána zcela stejně jako korekční křivka intenzit ve formě

- uzlových bodů interpolačního splajnu,
- koeficientů polynomu nejvýše sedmého řádu.

Jediný rozdíl je tedy ve způsobu její aplikace:

$$I(\lambda) = I^{\text{měř}}(\lambda) + M(\lambda). \quad (1.8)$$

Ve výše uvedeném příkladě nesprávně spojených částí spektra je však zapotřebí mnohokrát posunout část spektra o konstantní hodnotu intenzity. Proto byl do programu doplněn

jednoduchý režim modifikace intenzity, ve kterém lze tuto činnost provádět interaktivně pomocí klávesnice a myši.

Před opravou intenzit je také vhodné nejprve provést opravu vlnových délek spektra. Ve většině případů se však křivka citlivosti mění pomalu ve srovnání s odchylkami vlnových délek, a proto je vliv této korekce spíše zanedbatelný.

1.5 Měření excitační teploty

1.5.1 Stanovení excitační teploty z intenzity atomových čar

Stanovení excitační teploty z intenzity atomových čar je založeno na předpokladu platnosti lokální termodynamické rovnováhy (LTR). Při LTR je populace excitovaných stavů popsána Boltzmannovým rozdělením

$$n_i = n \frac{g_i}{Q} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_b \cdot T_e}}, \quad (1.9)$$

kde g_i je statistická váha stavu i , \mathcal{E}_i jeho excitační energie, n celková koncentrace atomů, Q stavová suma a T_e excitační teplota totožná s teplotou elektronů [Thorne *et al.* 1999]. Intenzita spektrální čáry opticky tenké vrstvy plazmatu tloušťky l je rovna (viz podrobnější rozbor v kapitole 3)

$$I = n_i A_{if} \frac{hc}{\lambda} l, \quad (1.10)$$

kde A_{if} je Einsteinův koeficient spontánní emise a λ vlnová délka čáry. Spojením (1.9), (1.10) pro intenzitu dostaneme vztah

$$I = k_1 \cdot \frac{g_i A_{if}}{\lambda} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_b \cdot T_e}}, \quad (1.11)$$

ve kterém k_1 obsahuje všechny konstantní veličiny. Logaritmováním vztahu (1.11) obdržíme lineární závislost $\ln \frac{I\lambda}{g_i A_{if}}$ na \mathcal{E}_i (Boltzmannův graf)

$$\ln \frac{I\lambda}{g_i A_{if}} = -\frac{1}{k_b T_e} \mathcal{E}_i + \ln k_1, \quad (1.12)$$

z jejíž směrnice lze stanovit excitační teplotu T_e . Je-li místo Einsteinova koeficientu znám logaritmus součinu statistické váhy a síly oscilátoru $\log_{10}(g_f f_{fi})$ (viz oddíl 3.4.2), lze použít ekvivalentní vyjádření

$$\ln(I\lambda^3) - 2,3 \log_{10}(g_f f_{fi}) = -\frac{1}{k_b T_e} \cdot \mathcal{E}_i + \ln k_2. \quad (1.13)$$

Ke stanovení excitační teploty je zapotřebí více čar, jejichž horní hladiny jsou od sebe dostatečně vzdáleny. Z tohoto požadavku plyne nutnost provádět opravu intenzit na spektrální citlivost přístroje (viz 1.4).

Stav	T_e	ω_e	$\chi_e\omega_e$	B_e	α_e	γ_e	D_e
A $^2\Sigma^+$	32684,1	3178,86	92,917	17,358	0,7868	-0,016	$20,39 \cdot 10^{-4}$
X $^2\Pi$	0	3737,76	84,881	18,910	0,7242	0	$19,38 \cdot 10^{-4}$

Tabulka 1.3: Konstanty pro výpočet energie rotačních stavů OH (v cm^{-1}). Neuvedené konstanty jsou rovny nule: $\beta_e = 0$, $\gamma_e\omega_e = 0$ [Talrose *et al.* 2005].

1.5.2 Stanovení rotační teploty

Intenzita rotační čáry v rámci jednoho vibračního pásu je dána vztahem

$$I = k_3 \frac{S_{J',J''}}{\lambda^4} e^{-\frac{\mathcal{E}_{J'}}{kT_r}}, \quad (1.14)$$

kde J' , J'' jsou rotační kvantová čísla horního a dolního stavu, $S_{J',J''}$ je relativní síla rotační čáry nazývaná Hönlův-Londonův faktor, T_r je rotační teplota. Energie rotačního pohybu $\mathcal{E}_{J'}$ je v rámci modelu vibrujícího rotátoru dána

$$\mathcal{E}_J = hc[B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2], \quad (1.15)$$

kde B_v je rotační konstanta a D_v je konstanta popisující vliv deformace molekuly odstředivou silou. Rotační konstanta B_v se pro daný vibrační stav v (v je vibrační kvantové číslo) aproximuje řadou

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (1.16)$$

a konstanta D_v

$$D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (1.17)$$

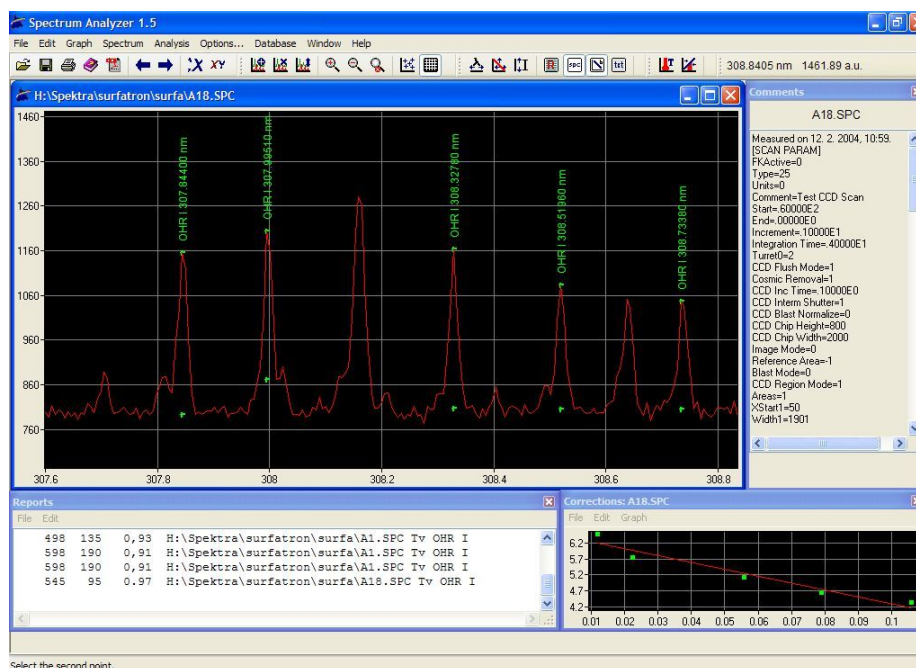
Logaritmováním 1.14 obdržíme rovnici přímky, z jejíž směrnice lze určit rotační teplotu T_r :

$$\ln \frac{I\lambda^4}{S_{J',J''}} = -\frac{1}{k_b T_r} \mathcal{E}_{J'} + \ln k_3. \quad (1.18)$$

Tento postup je podstatou Ornsteinovy-van Wijkovy metody. Pro stanovení teploty se používají rotační čáry téže větve netvořící hlavu vibračního pásu (viz příklad na obrázku 1.8).

Databáze molekul obsahuje konstanty pro výpočet rotační teploty z větve Q₁ vibračního pásu 0-0 systému OH A $^2\Sigma^+$ \rightarrow X $^2\Pi$. Konstanty pro stanovení rotační energie molekuly byly převzaty z práce Talrose *et al.* [2005] (viz také tabulka 1.3). Intenzitní faktory byly převzaty z práce Horváth [1994].

1.5. MĚŘENÍ EXCITAČNÍ TEPLoty



Obrázek 1.8: Výpočet rotační teploty ze spektra OH. Křížky ve spektru označují nalezená maxima rotačních čar a jejich úroveň pozadí. Vypočtená teplota je vypsána v levém dolním okně, vpravo dole je zobrazen Boltzmannův graf.

1.5.3 Stanovení vibrační teploty

Obdobně jako pro intenzitu rotační čáry lze pro integrální intenzitu vibračního pásu obdržet vztah

$$I = k_4 \frac{q_{v'v''}}{\lambda_0^4} e^{-\frac{\mathcal{E}_{v'}}{k_b T_v}}, \quad (1.19)$$

kde v' , v'' jsou vibrační kvantová čísla horního a dolního stavu, λ_0 vlnová délka středovaná přes pás, $q_{v'v''}$ je Franckův-Condonův faktor, udávající relativní sílu pásu, a T_v je vibrační teplota. Energie vibračního pohybu $\mathcal{E}_{v'}$ se aproximuje řadou

$$\mathcal{E}_v = hc[\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \chi_e \omega_e(v + \frac{1}{2})^2 + y_e \omega_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots], \quad (1.20)$$

ve které ω_e je vibrační konstanta a konstanty χ_e , y_e udávají příspěvky vyšších opravných členů. Logaritmováním (1.19) opět získáme rovnici přímky, z jejíž směrnice lze určit vibrační teplotu T_v :

$$\ln \frac{I \lambda_0^4}{q_{v'v''}} = -\frac{1}{k_b T_v} \mathcal{E}_{v'} + \ln k_4. \quad (1.21)$$

Stav	T_e	ω_e	$\chi_e\omega_e$	$y_e\omega_e$
CN B $^2\Sigma^+$	25752	2163,9	20,2	0,07253
CN X $^2\Sigma^+$	0	2068,59	13,08	0
NO A $^2\Sigma^+$	43906,191	2374,372	16,159	-0,0373
NO X $^2\Pi$	0	1904,085	14,066	0,00619
NO X $^2\Pi$	119,82	1904,04	14,100	0
NO B $^2\Pi$	45942,6	1037,45	7,472	0,07253
NO B $^2\Pi$	45913,6	1037,2	7,7	0,1
N ₂ C $^3\Pi_u$	89136,88	2047,178	28,445	0
N ₂ B $^3\Pi_g$	59619,35	1733,39	14,122	-0,0569

Tabulka 1.4: Konstanty pro výpočet energie vibračních stavů vybraných dvouatomových molekul (v cm^{-1}). Různý počet desetinných míst konstant odpovídá rozdílné přesnosti zdroje Talrose *et al.* [2005].

Pokud je místo Franckova-Condonova faktoru známá pravděpodobnost přechodu $A_{v'v''}$, lze použít vztah

$$\ln \frac{I\lambda_0}{A_{v'v''}} = -\frac{1}{k_b T_v} \mathcal{E}_{v'} + \ln k_5. \quad (1.22)$$

Konstanty pro výpočet energie vibračních stavů různých molekul udává tabulka 1.4. Pravděpodobnosti přechodu nebo Franckovy-Condonovy faktory byly převzaty z prací Knowles *et al.* [1988]; Danielak *et al.* [1997]; Luque & Crosley [1994]; Gilmore *et al.* [1992].

1.5.4 Postup výpočtu

Postup výpočtu je stejný pro všechny výše uvedené teploty, liší se jen ve stanovení konstant čar v rovnicích (1.12), (1.18) a (1.21) a ve způsobu hledání pozadí čar. Předpokládá se, že příslušné čáry jsou už označeny (ručně nebo pomocí šablony).

1. Zpřesňuje se poloha maxima intenzity čáry. Za intenzitu čáry se považuje její výška. Tato rutina je důležitá při hromadných výpočtech teploty z více spekter.
2. Určuje se výška čar odečtením úrovně pozadí. Nejprve jsou nalezeny „krajní“ body spektrální čáry při sestupu z bodu maximální intenzity, který končí nalezením začátku další čáry. Sestup je řízen dvěma parametry: minimální výškou čáry a maximálním počtem bodů, o které se lze při hledání pozadí posunout. Úroveň pozadí se stanoví interpolací mezi oběma krajními hodnotami intenzity. Pozadí hlavy pásu se určuje sestupem proti směru odstínění pásu.

3. Z intenzit čar opravených o úroveň pozadí je stanovena teplota, její chyba a korelační koeficient.
4. Do grafu oprav je vynesena pyrometrická přímka.
5. Do spektra jsou vyneseny body odpovídající nalezeným hodnotám maxim a pozadí.

1.6 Příklady

1.6.1 Studium difúzního dielektrického bariérového výboje v dusíku s příměsmi HMDSO a HMDSN

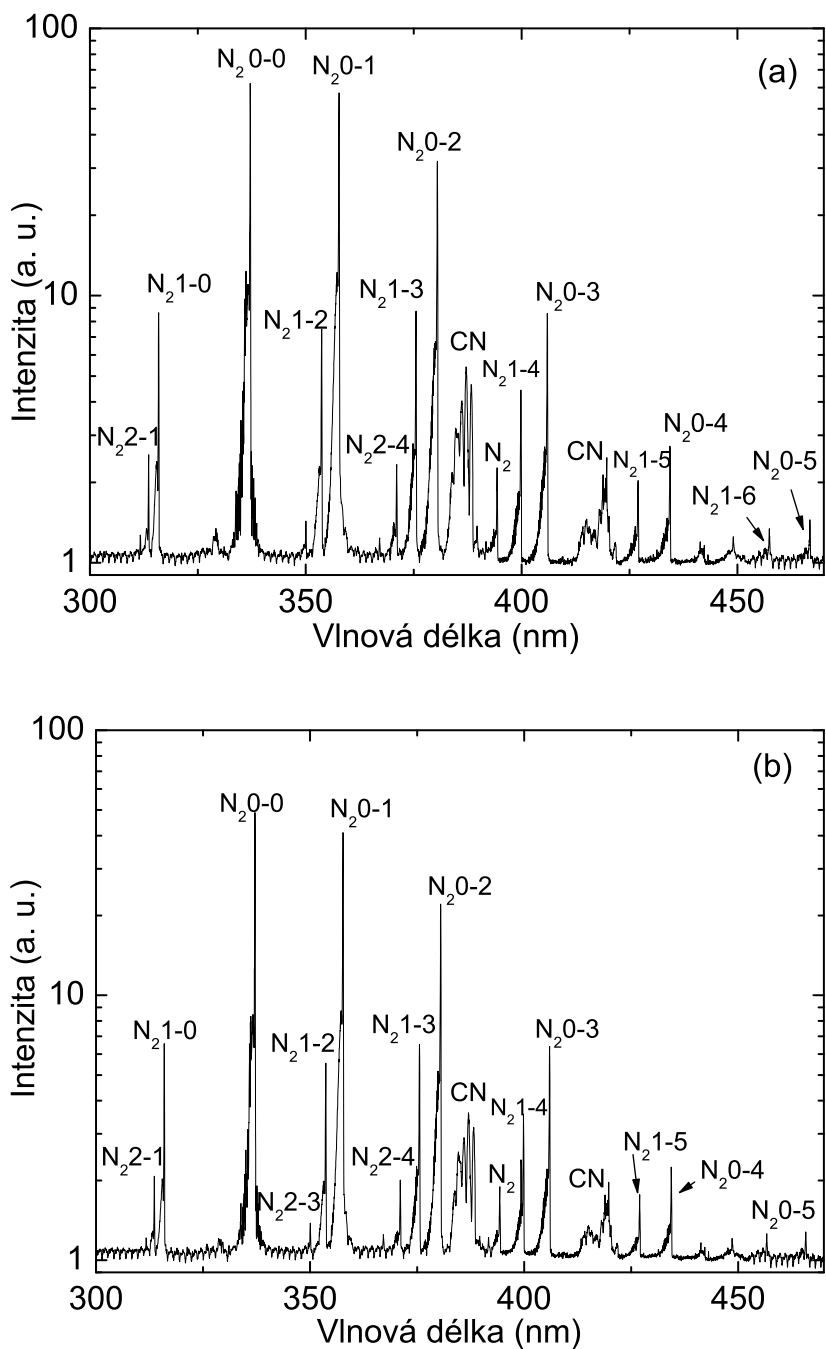
Difúzní dielektrický bariérový výboj (DDB výboj) v dusíku byl použit pro depozici tenkých polymerních vrstev. Jako prekurzor byl do čistého dusíku přidáván hexametyldisiloxan (HMDSO) nebo hexametyldisilazan (HMDSN). Vrstvy byly deponovány na sklo nebo monokrystalický křemík. Deponované vrstvy byly zkoumány rozličnými metodami. Vrstvy byly ve viditelné části spektra transparentní, stejné tloušťky a bez kráterů. Jejich tvrdost se pohybovala v rozsahu 0,3–0,6 GPa, elastický modul byl 15–28 GPa a povrchová energie se pohybovala mezi 26–45 mJ/m².

Protože vyšší koncentrace monomeru způsobovala filamentaci výboje, která je pro depozici nežádoucí, byl výboj monitorován pomocí elektrických měření. Také byl studován optickou emisní spektroskopií. Na tomto místě jsou prezentovány výsledky pouze optické emisní spektroskopie výboje. Celá práce je popsána v Trunec *et al.* [2004].

Typická emisní spektra výboje v dusíku obsahujícího páry organosilikonu jsou zobrazeny na obrázku 1.9. Spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 300–800 nm, neboť záření s vlnovou délkou menší než 300 nm bylo absorbováno ve stěně reaktoru z organického skla. Jsou však vykreslena jen do vlnové délky 475 nm, poněvadž výše byl zaznamenán jen druhý řád spektra. Obě spektra výboje s příměsmi HMDSO a HMDSN jsou si velmi podobná. Ve spektrech převažují molekulární pásy druhého pozitivního systému dusíku ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$). Příměs monomeru se projevila přítomností dvou intenzivních pásů fialového systému CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) s vlnovými délkami kolem 388 a 422 nm. Detail pásu CN s vlnovou délkou kolem 388 nm, který je pro různé průtoky HMDSN zobrazen na obrázku 1.10, ukazuje značně rozšířené vibrační pásy.¹ Jejich relativní intenzity neodpovídaly Boltzmannovu rozdělení, a proto nedovolily stanovení vibrační teploty CN. Intenzita pásů CN s rostoucí koncentrací monomeru rostla.

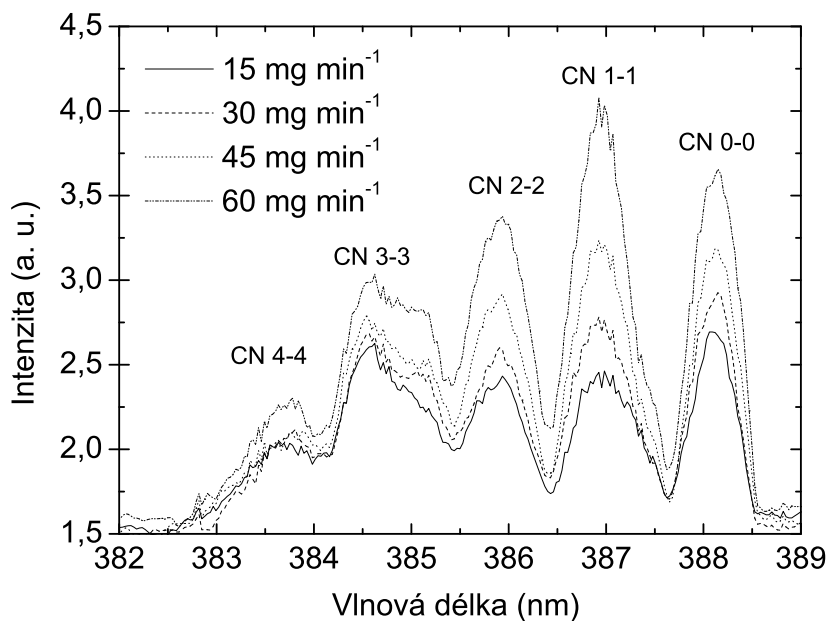
Avšak se změnou průtoku monomeru se měnila také intenzita pásů dusíku. Ke stanovení, zda je růst intenzit CN a N₂ srovnatelný, byl spočítán poměr jejich integrovaných

¹Pásy byly rozšířené i při dostatečně úzké vstupní štěrbíně, při které bylo možné zanedbat vliv přístrojové funkce.

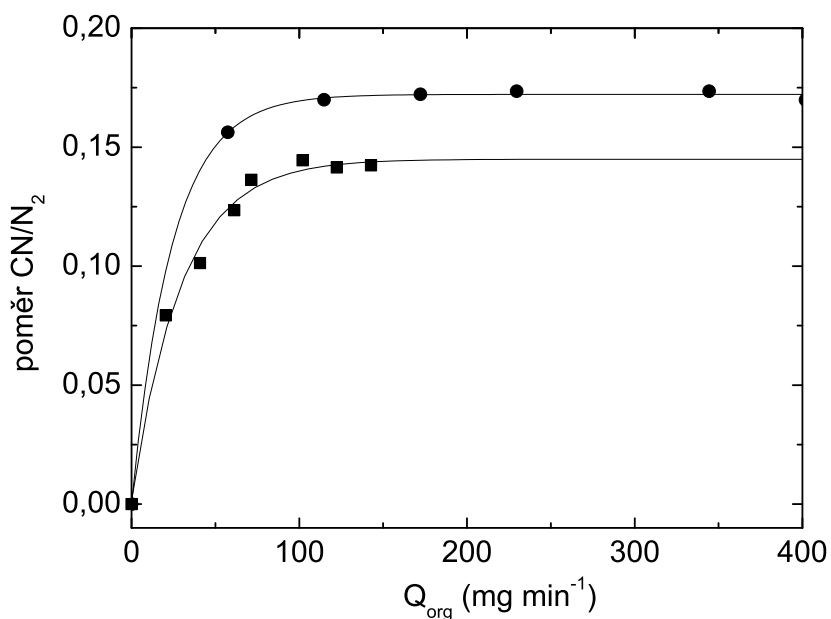


Obrázek 1.9: Emisní spektra DDB výboje v dusíku s příměsí a) HMDSO, $0,259 \text{ g min}^{-1}$; b) HMDSN, $0,10 \text{ g min}^{-1}$. Průtok dusíku byl v obou případech $6,8 \text{ l min}^{-1}$.

1.6. PŘÍKLADY



Obrázek 1.10: Intenzitní vývoj pásů CN se změnou průtoku HMDSN.



Obrázek 1.11: Poměr integrovaných intenzit pásů CN (388,3 nm) a druhého pozitivního systému N₂ v závislosti na průtoku organosilikonu. Kruh – HMDSO; čtverec – HMDSN.

intenzit (viz obrázek 1.11). U spektra CN byla intenzita integrována přes pás začínající na vlnové délce 388 nm, u spektra N₂ byla intenzita integrována přes všechny podstatné pásy. Poměr integrovaných intenzit CN/N₂ při nižších koncentracích monomeru nejprve s rostoucí koncentrací roste, při vyšších koncentracích monomeru saturuje.

Z pásů druhého pozitivního systému dusíku 0-2, 1-3 a 2-4 byla stanovena vibrační teplota excitovaného stavu N₂ C³Π_u na (1710 ± 20) K (HMDSO) resp. (1760 ± 30) K (HMDSN). Teplota nezávisela na koncentraci organosilikonu. Obdobné hodnoty byly naměřeny také v difúzním dielektrickém bariérovém výboji v čistém dusíku.

1.6.2 Další příklady

Program *Spectrum Analyzer* byl také používán např. při optické diagnostice surfatrnového výboje, generovaného v aparatuře umístěné na Pedagogické fakultě Jihočeské univerzity. Výsledky optické emisní spektroskopie, zahrnující kupř. prostorově rozlišená měření rotačních a vibračních teplot, zde však pro úsporu místa nejsou uvedeny. Případný zájemce je nalezne v pracích Straňák *et al.* [2004a, b, c, d]; Navrátil *et al.* [2005].

1.7 Závěr

Byl vyvinut program pro úpravu, identifikaci a analýzu optických emisních spekter. Program je hojně používán na Katedře fyzikální elektroniky PřF MU [viz např. Slavíček *et al.* 2004; Guivan *et al.* 2005]. Současně byl nabídnut k volnému používání široké vědecké veřejnosti prostřednictvím e-mailové konference *Forum on Cooperation in Plasma Science and Technology (PlasmaNet)*, stránek české Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci [Spektroskopická společnost Jana Marka Marci 2005] a vlastních stránek autora [Navrátil 2005]. Během tří následujících měsíců od zveřejnění si jej stáhlo přes dvě stě zájemců z celého světa.

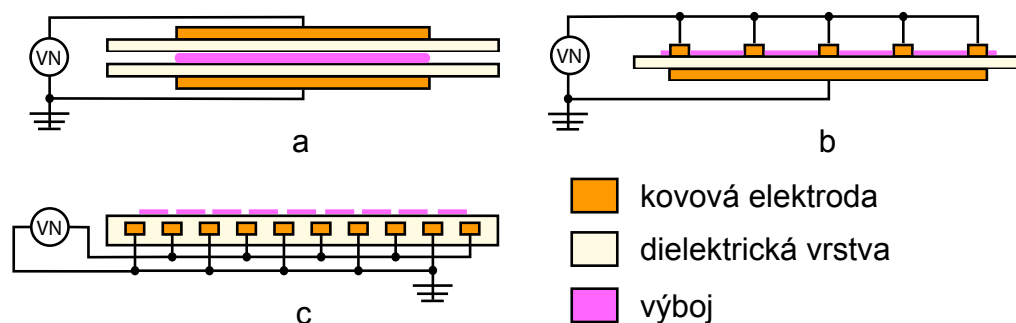
Kapitola 2

Studium difúzního dielektrického bariérového výboje v neonu a heliu

2.1 Úvod

Dielektrické bariérové výboje (*Dielectric Barrier Discharges*, DB výboje) jsou perspektivními zdroji netermálního plazmatu za atmosférického tlaku. Obvykle jsou buzeny střídavým napětím s frekvencí řádově v jednotkách až desítkách kilohertzů v objemovém, povrchovém nebo koplanárním uspořádání (viz obr. 2.1). Produkované plazma je většinou tvořeno mnoha tenkými mikrovýboji (filamenty), jejichž doba trvání je v řádech nanosekund až mikrosekund. Takto utvářené výboje se nazývají filamentní. Studium vlastností filamentních výbojů resp. samotných mikrovýbojů je náročné na technické vybavení, neboť se musí vypořádat s náhodným vznikem mikrovýboje v čase [viz např. Eliasson & Kogelschatz 1991; Gibalov & Pietsch 2000; Kozlov *et al.* 2001].

Za speciálních podmínek, obzvláště v určitých plynech vybrané čistoty, je v konfiguraci objemového dielektrického bariérového výboje možné budit tzv. difúzní dielektrický bariérový výboj (difúzní DB výboj, DDB výboj). Tento výboj se často také označuje termíny jako homogenní dielektrický bariérový výboj nebo doutnavý výboj za atmosférického tlaku (*Atmospheric Pressure Glow Discharge*, APGD). Doposud byl difúzní výboj objeven a studován v heliu, neonu, dusíku a v argonu s příměsí acetonu [viz např. Massines *et al.* 1998; Trunec *et al.* 2001; Gherardi *et al.* 2000]. Radu *et al.* [2004a] uvádí existenci difúzního DB výboje i v kryptonu. Ačkoliv byly zjištěny závažné rozdíly mezi difúzním výbojem v dusíku a ve vzácných plynech, jejich společnou významnou vlastností je jejich homogenita, která je velmi žádaná v průmyslových aplikacích, např. zaměřených na úpravu vlastností povrchů.



Obrázek 2.1: Varianty uspořádání dielektrického bariérového výboje: (a) objemový výboj, (b) povrchový výboj, (c) koplanární výboj. U objemového výboje je obvyklá izolace obou elektrod, existují však varianty s jednou dielektrickou bariérou na jedné z elektrod nebo mezi nimi.

Difúzní dielektrický bariérový výboj v heliu byl předmětem studia mnoha prací, ať už studovaly jeho vlastnosti pomocí elektrických měření a rychlé fotografie [např. Massines *et al.* 1998; Radu *et al.* 2004b], časově rozlišené optické emisní spektroskopie [Ricard *et al.* 1999] nebo numerického modelování [např. Golubovskii *et al.* 2003]. Práce ukázaly, že difúzní DB výboj v heliu je doutnavý výboj vyznačující se přítomností katodového spádu a pozitivního sloupce. V pozitivním sloupci jsou podle Massines *et al.* [1998] uchovávány elektrony a ionty i po uhasnutí výboje. Tato preionizace výbojem z předcházející poloviny periody snižuje zápalné napětí a projevuje se tzv. „reziduálním proudovým pulzem“. Reziduální proudový pulz je malý nárůst výbojového proudu v hodnotách kolem 0,3 mA asi 2 μ s po změně polaritě přiloženého napětí. Massines *et al.* [1998], Müller & Zahn [1996], Golubovskii *et al.* [2003] a Radu *et al.* [2004b] poukázali na důležitou roli nepřímých ionizačních procesů, tj. např. Penningovské ionizace molekul N_2 heliovými atomy v metastabilních stavech $2s^1S$, $2s^3S$. Molekuly N_2 jsou přítomny v malých koncentracích jako nečistoty v nosném plynu.

Difúzní dielektrický bariérový výboj v dusíku, jak prokázali např. Gherardi *et al.* [2000] a Kozlov *et al.* [2005], je od difúzního DB výboje v heliu značně odlišný. Ve výboji nedochází k tvorbě prostorového náboje a k vytvoření katodového spádu a maximum koncentrace aktivních částic (tj. např. elektronů a excitovaných molekul) je jako u Townsendova výboje v blízkosti anody.

Difúzní dielektrický bariérový výboj v neonu popsal Trunec *et al.* [2001]. Výboj budil v nečerpateľné výbojové komůrce střídavým napětím o frekvenci 8 – 20 kHz a pouze vyšší průtok plynu (0,7 – 1,2 $l \text{ min}^{-1}$) bránil většímu průniku vzduchu do výbojového

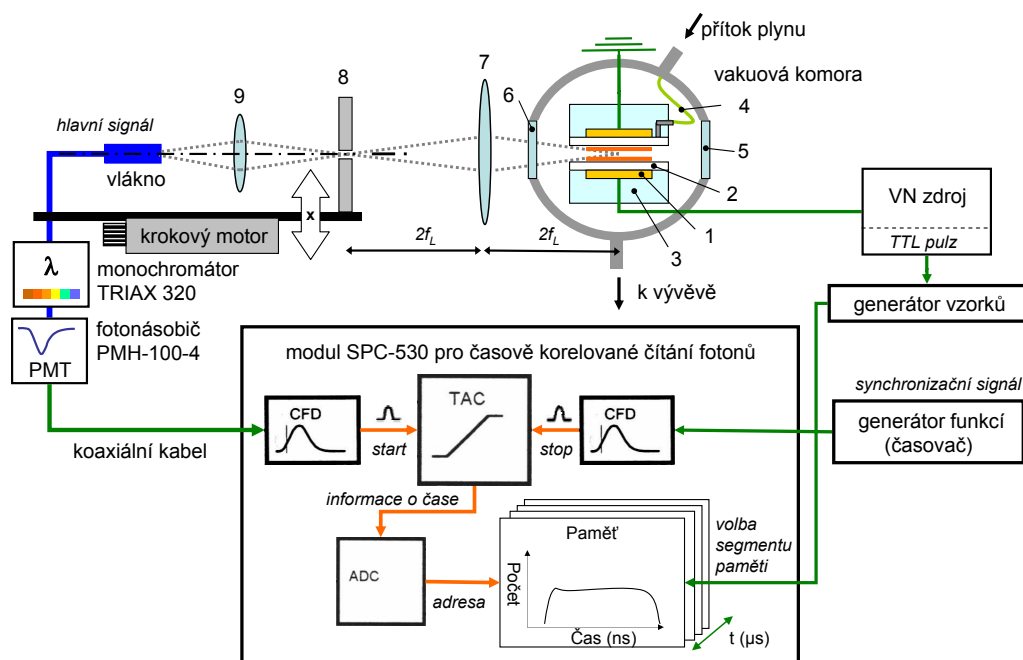
2.2. EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ

prostoru. V práci byly naměřeny elektrické charakteristiky difúzního DB výboje v neonu, které spolu se snímky výboje ukazovaly na blízkost výbojů buzených v heliu a neonu. Nicméně charakter výboje (tj. je-li výboj skutečně doutnavý nebo Townsendův, dochází-li k formování prostorového náboje a katodového spádu, je-li přítomen pozitivní sloupec apod.) zůstal neznámý. Předkládaná práce se proto zaměřila na důkladnější studium difúzního DB výboje v neonu a na jeho srovnání s více známým výbojem v heliu. Zatímco k rozlišení mezi difúzním a filamentním výbojem postačují elektrická měření přiloženého elektrického napětí a proudu, pro rozlišení struktury výboje a pro studium jeho vývoje v čase jsou zapotřebí složitější optické metody jako je snímkování rychlou kamerou nebo emisní spektroskopie s časovým a prostorovým rozlišením. Velká část experimentální práce byla proto prováděna na pracovišti Institutu pro fyziku Univerzity Ernsta Moritze Arnda v Greifswaldu vybaveném potřebným zařízením. Popis používané aparatury je náplní kapitoly 2.2. Výsledky elektrických měření difúzních DB výbojů v neonu a heliu jsou prezentovány v kapitole 2.3, optická měření v kapitole 2.4, ve které jsou postupně vyhodnocována přehledová (2.4.1), časově rozlišená (2.4.2) a časově a prostorově rozlišená spektra (2.4.3).

2.2 Experimentální uspořádání

Na obrázku 2.2 je schematicky znázorněno používané experimentální uspořádání. V základě vychází z uspořádání popsaného v práci Kozlov *et al.* [2001], neboť zařízení bylo původně určeno ke studiu dielektrických bariérových mikrovýbojů metodou CC spektroskopie (*Cross-Correlation Spectroscopy*). Výboj byl generován v objemovém planoparalelním uspořádání výbojových elektrod. Výbojová komůrka z organického skla (viz obr. 2.3) obsahovala dvě mosazné elektrody (1), obě pokryté 0,7 mm tlustou vrstvou korundové (Al_2O_3) keramiky (2) s relativní permitivitou $\epsilon_r = 9,4 \pm 0,3$. Dielektrická vrstva svým rozměrem 30 mm \times 36 mm přesahovala vlastní elektrodu o rozměrech 20 mm \times 20 mm. Zatímco upevnění elektrod v bloku organického skla (3) zajistilo pevnou vzdálenost elektrod během experimentů, nemožnost změny polohy elektrod byla kompenzována vyrobáním několika stejných komůrek s různými vzdálenostmi elektrod. V této práci jsou popsány výsledky dosažené s komůrkami o vzdálenostech elektrod (resp. šířce výbojového prostoru) 2,2 a 5,0 mm. V dalším textu budou komůrky stručně označovány termíny „2,2mm výbojová komůrka“ a „5mm výbojová komůrka“.

Výbojová komůrka byla umístěna do vakuové komory z nerezavějící oceli. Komora byla vždy nejprve evakuována na tlak cca 10 Pa rotační pumpou ILMVAC PK 4D a následně naplněna neonem či heliem nad atmosférický tlak (s čistotou 99,999 obj.%)

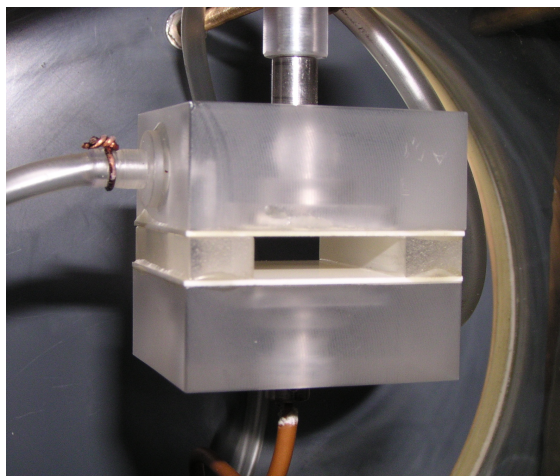


Obrázek 2.2: Schéma experimentálního uspořádání. (1) mosazná elektroda, (2) dielektrická vrstva, (3) blok organického skla, (4) hadička pro přívod plynu, (5) a (6) křemenná okénka, (7) a (9) křemenné optické čočky, (8) štěrbinu.

neonu + 2 ppm H_2O + 1 ppm O_2 + 4 ppm N_2 + 2 ppm H_2 + méně než 30 ppm He, obdobně pro helium). Poté byl výtok plynu otevřen do atmosféry a výboj byl udržován v průtokovém režimu. Těsnicí kroužek s otvorem a k němu připevňovaná hadička (4) zajistily přímý přívod plynu do prostoru elektrod. Do nosného plynu mohla být v případě potřeby přidávána příměs jiného plynu (dusíku). Celkový průtok plynu byl udržován pomocí průtokoměru MKS 1259 CC a vícekanálové kontrolní jednotky MKS 647C na 450 sccm. Tlak v komoře byl měřen membránovým tlakoměrem ILMVAC Piza 2000.

Výboj byl buzen střídavým napětím o frekvenci 10 kHz. Harmonický napěťový signál z generátoru funkcí Voltcraft MXG-9802 byl po zesílení zesilovačem Conrad Skyline-Storm 400 W transformován na vysoké napětí s amplitudou $U_{a0} = 0,5 - 2 \text{ kV}$ přiložené na výbojové elektrody. Časový průběh tohoto napětí U_a a výbojového proudu I byl zaznamenáván digitálním osciloskopem Tektronics TDS 380 (šířka pásma 400 MHz, 2 GSa s^{-1}). Přiložené napětí U_a bylo měřeno pomocí napěťového děliče 1000:1; výbojový proud I byl měřen jako úbytek napětí na 100Ω rezistoru zapojeném v sérii s výbojovou komůrkou. Napětí na výbojovém prostoru U_g a tzv. paměťové napětí na dielektriku U_m

2.2. EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘADÁNÍ



Obrázek 2.3: 5mm výbojová komůrka. Na snímku je patrný přívod plynu přímo do výbojového prostoru.

bylo stanoveno výpočtem z přiloženého napětí U_a a výbojového proudu I rovnicemi (2.1) a (2.2) [Massines *et al.* 1998]:

$$U_a(t) = U_g(t) + U_m(t), \quad (2.1)$$

$$U_m(t) = U_m(t_0) + \frac{1}{C_d} \int_{t_0}^t I(t') dt', \quad (2.2)$$

kde $C_d \approx 24$ pF je kapacita dielektrika a $U_m(t_0)$ je počáteční paměťové napětí na dielektriku, které bylo nastaveno s cílem získat symetrický vývoj napětí na výbojovém prostoru (tj. $\langle U_g \rangle = 0$).

Vakuová komora byla vybavena dvěma křemennými okénky pro diagnostiku. Zatímco okénko (5) sloužilo pouze pro přímá pozorování, druhé okénko (6) bylo používáno pro prostorově a časově rozlišená měření optických emisních spekter. Čočka (7), umístěná ve vzdálenosti dvojnásobku ohniskové délky $2f_L$ od středu výbojové komůrky, zobrazovala výboj v měřítku 1:(-1) na optickou štěrbinu. Optická štěrbinu (8), 0,3 mm široká, se pohybovala v obraze a sbírala světlo pouze z úzké části výboje, realizující tak jednorozměrné prostorové rozlišení výboje napříč výbojovým prostorem. Štěrbina s další křemennou čočkou (9) a zakončením optického vlákna byla umístěna na optickém stole, vertikálně stavitelném pomocí krokového motoru řízeného počítačem. Čočka (9) promítala štěrbinu na aperturu vlákna.

Druhý konec optického vlákna byl připojen na vstup spektrometru Jobin Yvon TRIAX 320 vybaveného třemi holograficky leptanými difrakčními mřížkami s různou

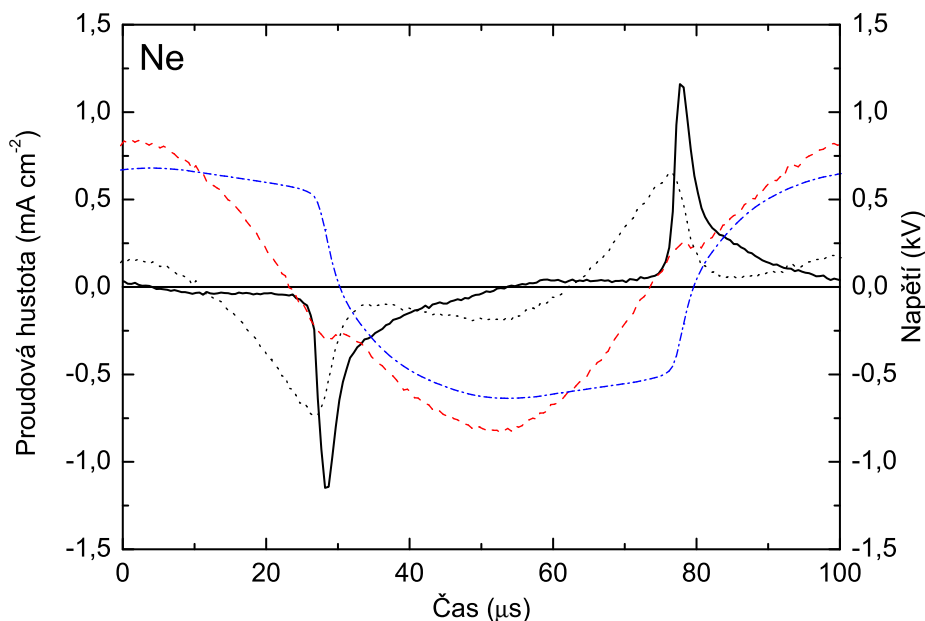
hustotou vrypů (1200 vrypů mm^{-1} a 2400 vrypů mm^{-1}) a různým odleskovým úhlem. Přehledová spektra byla snímána fotonásobičem Hamamatsu R 928 (na obrázku není zobrazen). Časově rozlišená spektra byla měřena vodou chlazeným vysoce citlivým fotonásobičem Hamamatsu PMH-100-4 a analyzována modulem SPC-530 firmy Becker a Hickl pro časově korelované čítání jednotlivých fotonů. Modul SPC-530 byl původně určen pro studium záření produkovaného dielektrickými bariérovými mikrovýboji. Protože tyto mikrovýboje vznikají náhodně v čase, pro získání časového vývoje intenzity mikrovýbojem produkovaného záření je zapotřebí statisticky korelované měření intenzity pomocí dvou fotonásobičů. Hlavní spektrálně i prostorově rozlišený signál, tvořený napěťovými pulzy z fotonásobiče pracujícího v režimu čítání fotonů, je porovnáván s přítomností druhého synchronizačního signálu, který je spektrálně i prostorově nerozlišen. Ten je vůči hlavnímu signálu uměle zpožděn prodloužením kabeláže mezi fotonásobičem a modulem SPC-530, a toto zpoždění definuje rámeček, ve kterém jsou registrovány jednotlivé fotony. V případě difúzního dielektrického bariérového výboje, který produkuje světelné pulzy s délkou trvání několik mikrosekund, je zpoždění tímto způsobem nerealizovatelné. Místo druhého fotonásobiče byl proto jako nezávislý zdroj synchronizačního signálu použit generátor funkcí v časovacím režimu. Časové rozlišení čítání fotonů bylo řešeno pomocí generátoru vzorků, který určoval segment paměti modulu SPC-530, jejíž obsah se inkrementuje při registraci fotonu. Protože výboj byl periodický, generátor vzorků mohl být spouštěn napěťovým zdrojem. Maximální časové rozlišení v tomto uspořádání bylo $0,4 \mu\text{s}$.

2.3 Elektrická měření

Typické průběhy elektrického proudu a napětí difúzního DB výboje hořícího v 5mm výbojové komůrce v čistém neonu a heliu jsou vykresleny na obrázcích 2.4 a 2.5. Přiložené napětí bylo s výjimkou poklesu napětí v čase zapálení výboje přibližně harmonické. Pokles přiloženého napětí byl způsoben omezeným výkonem zdroje. Zápalné napětí bylo u obou plynů zřetelně odlišné. Přiložené napětí před průrazem dosahovalo hodnot $0,3 \text{ kV}$ u neonu a $0,7 \text{ kV}$ v případě helia. Napětí na výbojovém prostoru proto dosáhlo po řadě $0,7 \text{ kV}$ a $1,3 \text{ kV}$. Tento rozdíl může být způsoben rozdílnými závislostmi ionizačních účinných průřezů v neonu a v heliu na počáteční energii ionizujícího elektronu (viz obrázek 2.6). Ionizační účinný průřez má u neonu nižší prahovou energii a dosahuje dále vyšších hodnot než u helia, což v případě neonu představuje vyšší ionizační rychlost i při nižším elektrickém poli.

Převyšovalo-li přiložené napětí hodnotu zápalného napětí pouze mírně, bylo za půl periody registrováno pouze jedno proudové maximum a výboj byl v tzv. módu jednoho

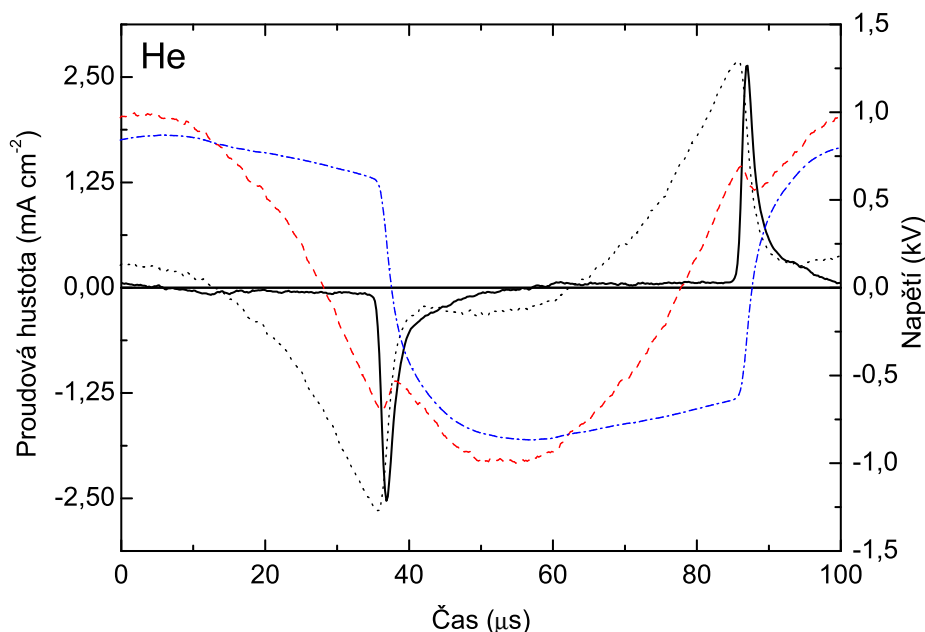
2.3. ELEKTRICKÁ MĚŘENÍ



Obrázek 2.4: Časový vývoj elektrického proudu (—), přiloženého napětí (- - -), napětí na výbojovém prostoru (· · · · ·) a paměťového napětí (— · —) difúzního DB výboje v neonu v režimu jednoho maxima (SPM).

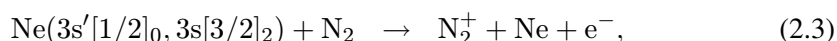
maxima (*Single Peak Mode*, SPM). Proudová maxima výboje v neonu a heliu jsou velmi podobná. V obou případech je zpočátku pozorován prudký nárůst proudu. Tento proud vybíjí a znovu nabíjí dielektrikum (viz průběh paměťového napětí U_m). Změna paměťového napětí a pokles přiloženého napětí má za následek pokles napětí na výbojovém prostoru a i výbojového proudu.

Zvýšení přiloženého napětí nebo přidávání malého množství dusíku (v rozsahu 100–800 ppm) způsobilo vznik dalších proudových maxim na půl periody. Nejvýše byla na půl periody pozorována čtyři proudová maxima. Průběhy elektrických veličin módu dvou maxim (*Double Peak Mode*, DPM) jsou zachyceny na obrázku 2.7. Při poklesu proudu na konci předešlého maxima přiložené napětí i napětí na výbojovém prostoru opět vzrůstá a může dojít k novému zapálení výboje. Režim více proudových maxim popsal už Bartnikas [1968], který ho označuje jako režim „*pseudoglow*“, nebo Mangolini *et al.* [2002] či např. Radu *et al.* [2003], který se zabýval vlivem frekvence a přiloženého napětí na počet pulzů výbojového proudu. Při zvýšené koncentraci dusíku je více elektronů a iontů N_2^+ produkováno Penningovskou ionizací (rovnice (2.3), (2.4) a obdobně pro helium), která



Obrázek 2.5: Časový vývoj elektrického proudu (—), přiloženého napětí (- - - -), napětí na výbojovém prostoru (· · · · ·) a paměťového napětí (— · —) difúzního DB výboje v heliu v režimu jednoho maxima (SPM).

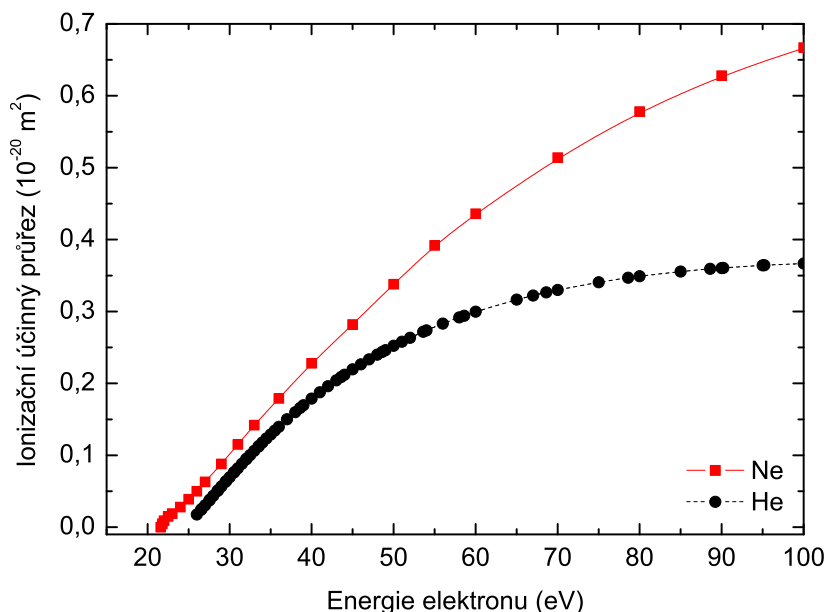
je dominantním procesem v době, kdy výbojový proud klesá [Mangolini *et al.* 2004]:



Produkce volných elektronů Penningovskou ionizací má za následek snížení zápalného napětí. Další výboj tak může být zapálen již při nižší hodnotě napětí na výbojovém prostoru (viz obrázek 2.7), což je v souladu s výsledky prací Mangolini *et al.* [2002]; Radu *et al.* [2003].

Cílem práce bylo též vyšetřit přítomnost „reziduálního proudového pulzu“ v neonu. Podle Massines *et al.* [1998] je v heliu tento pulz projevem homogenizace náboje ve výbojovém prostoru, která znesnadňuje tvorbu mikrovýbojů. V prováděných experimentech byl obdobný proudový pulz, s magnitudou jako u Massines *et al.* [1998], skutečně zaznamenán (viz obrázek 2.8). Bylo však pozorováno, že přítomnost reziduálního proudového pulzu je u 5mm výbojové komůrky spojena se vznikem malého parazitního výboje hořícího na okraji dielektrika, jenž se objevoval pouze v úzkém rozsahu frekvencí okolo 10 kHz. U 2,2mm komůrky mohl být difúzní dielektrický bariérový výboj

2.4. OPTICKÁ MĚŘENÍ



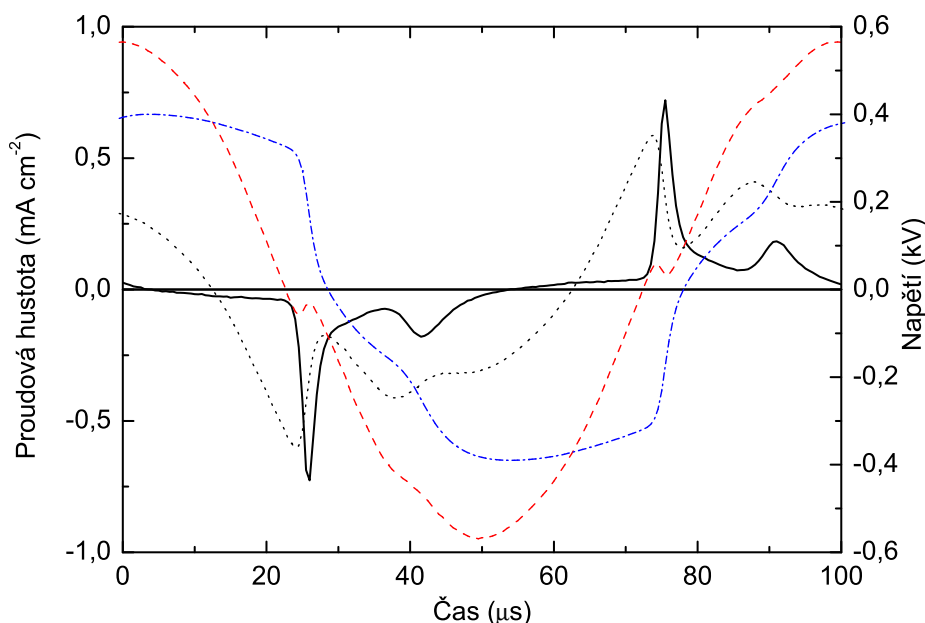
Obrázek 2.6: Celkový ionizační účinný průřez neonu [Wetzel *et al.* 1987] a helia [Kim & Rudd 1994]. Ionizační energie je po řadě 21,6 a 24,6 eV.

rovněž buzen, ale reziduální proudový pulz nebyl pozorován. Lze proto usuzovat, že volné elektrony z předcházejícího výboje se v prostoru kladného sloupce do nového zapálení výboje neudrží. Stěžejní pro generování difúzního výboje proto musí být procesy nepřímé ionizace, ve kterých se uplatňují metastabilní a excimerní částice s dlouhou dobou života. K podobnému závěru dospěl Mangolini *et al.* [2004], který modeloval difúzní výboj v heliu. Podle něj většina elektronů opustí výbojový prostor po skončení proudového pulzu a dominantním zdrojem elektronů je do nového zapálení výboje Penningovská ionizace molekul dusíku.

2.4 Optická měření

2.4.1 Přehledová spektra

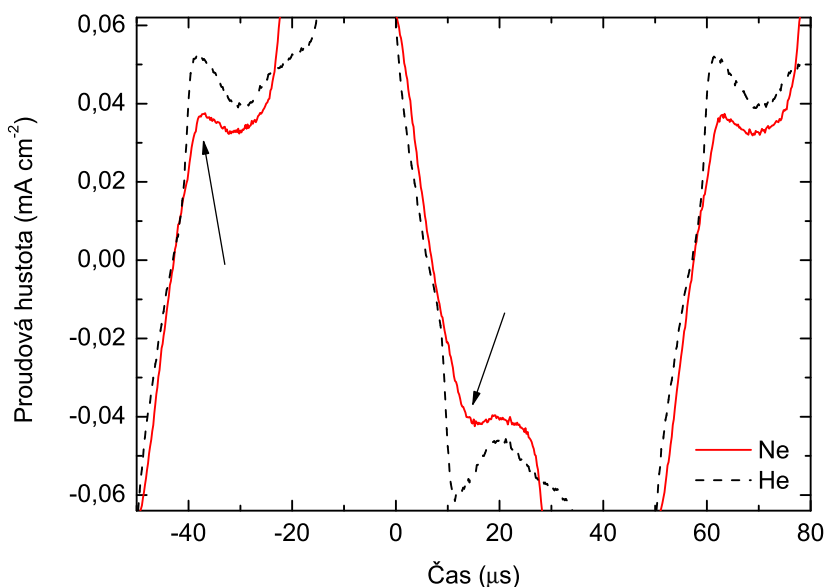
Přehledová spektra světla emitovaného výbojem v neonu a heliu v režimu SPM jsou na obrázcích 2.9 a 2.10. V obou případech spektra obsahují kromě atomových čar pracovního plynu (neonu, helia) také atomové čáry a molekulové pásy nečistot (dusíku, vodíku, kyslíku a radikálu OH). Nečistoty pochází ze zbytkových příměsí pracovního plynu, mohou být však také desorbovány ze stěn komory a dielektrika. V případě neonu



Obrázek 2.7: Časový vývoj elektrického proudu (—), přiloženého napětí (- - - -), napětí na výbojovém prostoru (·····) a paměťového napětí (— · —) difúzního DB výboje v neonu v režimu dvou maxim (DPM).

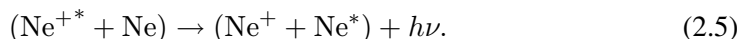
byly nejintenzivnější atomové čáry, které přísluší přechodům mezi atomovými stavy neonu $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ ($2p_i \rightarrow 1s_i$ v Paschenově značení, viz část 3.2.1). Ačkoliv optický systém byl optimalizován pro měření v blízké UV oblasti, atomové čáry ze stavů $2p^5 4p$ s vlnovými délkami 335–370 nm nebyly zaznamenány. Protože některé účinné průřezy pro excitaci ze základního stavu do stavů $2p^5 3p$ ($E_{exc} \approx 18,7$ eV) a $2p^5 4p$ ($E_{exc} \approx 20,3$ eV) jsou přibližně stejně velké nad excitačním prahem [Meneses *et al.* 2002], je nepřítomnost čar způsobena prudkým poklesem rozdělovací funkce elektronů při vyšších energiích. Vedle atomových čar neonu byly registrovány též atomové čáry vodíku H_α a H_β na 656,3 nm a 486,1 nm, kyslíkový triplet na 777 nm ($3p^5 P \rightarrow 3s^5 S^o$), druhý pozitivní systém N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) a molekulární systém OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$). Při nízkých koncentracích nečistot (tzn. při málo intenzivních pásech dusíku) bylo zaznamenáno spojité spektrum v rozsahu vlnových délek 220–450 nm. Jeho původ je však nejasný. Zatímco jeho tvar připomíná brzdné záření elektronů na neutrálních atomech [Lissovski & Treshchalov 2003; Rutscher & Pfau 1976], numerické simulace nepotvrdily tento původ (viz též část 2.4.3). Velmi podobné kontinuum popsal také Bojčenko *et al.* [1993], který jeho původ připisuje přechodům z vysoce excitovaných

2.4. OPTICKÁ MĚŘENÍ



Obrázek 2.8: Reziduální proudový pulz difúzního DB výboje v neonu a heliu. Proud výboje v heliu byl posunut v čase pro snadnější porovnání obou reziduálních pulzů.

Rydbergovských stavů molekuly Ne_2^{R} do některého ze stavů Ne_2^* , nebo přechodům mezi stavy

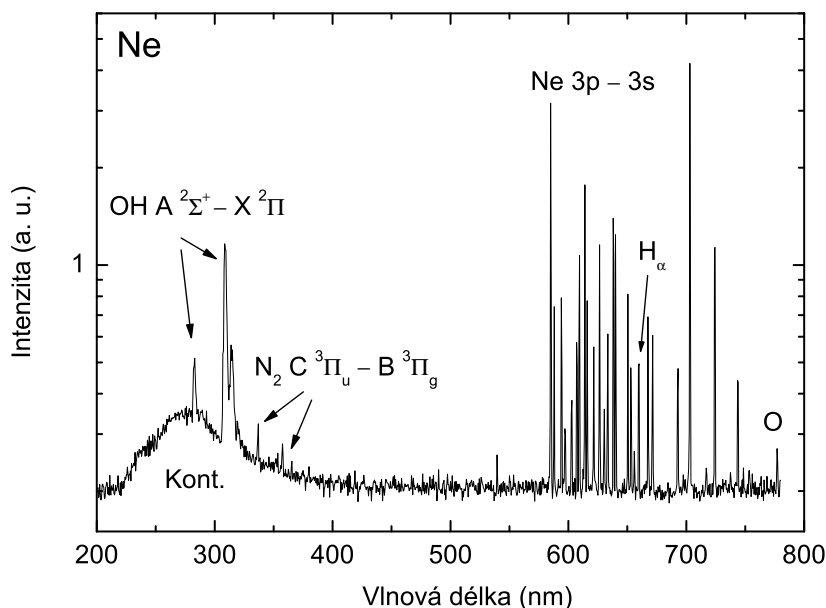


Přehled pozorovaných kontinuí v neonu je součástí práce Lomaev *et al.* [1999]. Z ní plyne, že původ kontinua s vlnovou délkou v rozsahu 300–500 nm není zatím dostatečně objasněn.

V případě helia byly nejintenzivnější atomové čáry helia na 706,5 nm ($3s\ ^3S_1 \rightarrow 2p\ ^3P$), 587,6 nm ($3d\ ^3D \rightarrow 2p\ ^3P$) a 667,8 nm ($3d\ ^1D_2 \rightarrow 2p\ ^1P_1$). Také atomové čáry kyslíku a vodíku a molekulární pásy OH byly zaznamenány, avšak díky efektivní Penningovské ionizaci molekul dusíku metastabilními atomy helia $2s\ ^3S$ a $2s\ ^1S$ [Golubovskii *et al.* 2003] byl dominantním dusíkovým systémem první negativní systém N_2^+ ($\text{B}\ ^2\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X}\ ^2\Sigma_g^+$). Při vysoké čistotě plynu bylo rovněž pozorováno slabé kontinuum v rozsahu vlnových délek 250–800 nm (není zobrazeno).

2.4.2 Časově rozlišená spektra

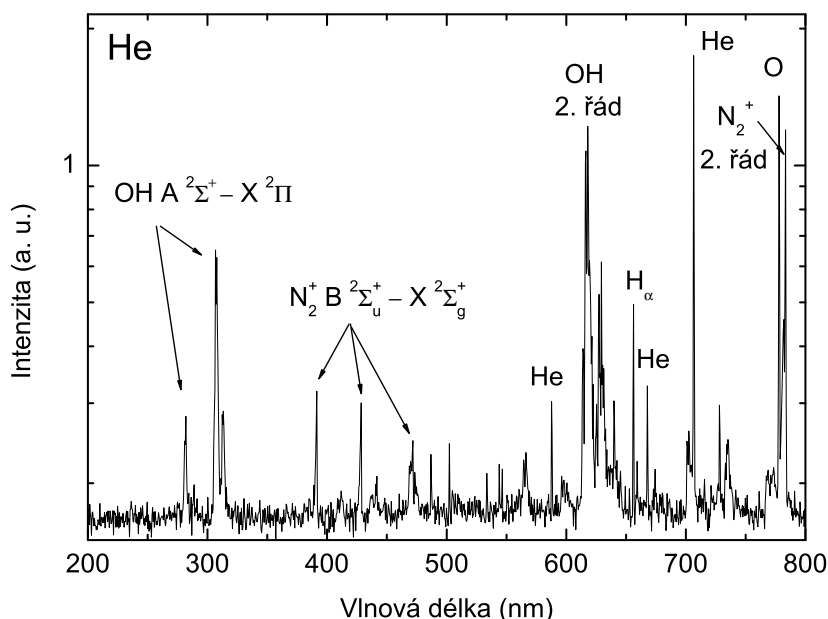
Intenzivní čáry a pásy v přehledových spektrech byly dále analyzovány časově a prostoro-
ově rozlišenou optickou emisní spektroskopií. Časový vývoj intenzity vyšetřovaných



Obrázek 2.9: Typické přehledové spektrum difúzního DB výboje v neonu v režimu SPM.

čar byl vždy měřen ve 24 pozicích napříč výbojovým prostorem. Tato časově a prostorově rozlišená měření jsou popsána v části 2.4.3. Pouze časově rozlišená data byla získána sumací intenzit ze všech 24 pozic. Získaná data byla pro účely vzájemného srovnání normalizována, aby maximální hodnota odpovídala 100 %. Výsledky tohoto postupu jsou zobrazeny na obrázcích 2.11 a 2.12.

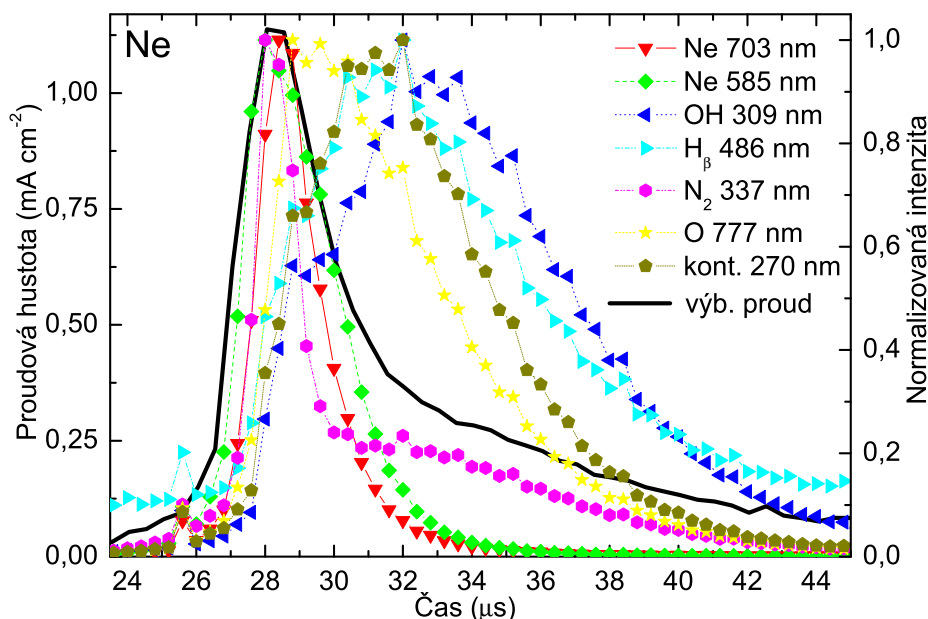
Časový vývoj intenzity emise světla může sloužit k odhadu mechanismu excitace radiačních stavů. Zatímco přímá excitace energetickými elektrony nastává zejména při vyšším elektrickém poli a vyšší koncentraci elektronů během maxima výbojového proudu, nepřímé ionizační procesy zahrnující např. vliv metastabilních částic (přenos excitace, Penningovská ionizace, rekombinace atd.) mohou produkovat atomy a molekuly v excitovaných stavech také v čase mimo proudové maximum. V případě neonu (obrázek 2.11) je nejprve vykreslen vývoj intenzit dvou atomových čar neonu vznikajících při přechodech z různých hladin. Jejich časový vývoj je přibližně stejný a zprvu rychle sleduje průběh proudu, avšak jejich pokles je ještě rychlejší (ve srovnání s proudem). Jejich horní stavy jsou proto populovány primárně excitačními srážkami s elektrony. Průběh proudu nejlépe reprodukuje intenzita druhého pozitivního systému N_2 . Nejprve jako čáry neonu rychle dosahuje maxima, potom však klesá pomaleji. Pomalejší pokles ale může být způsoben růstem intenzity kontinua (viz obě křivky), které pro pásy dusíku představuje proměnlivé pozadí. Časový vývoj intenzity dusíku může mít proto rovněž



Obrázek 2.10: Typické přehledové spektrum difúzního DB výboje v heliu v režimu SPM.

ostré maximum. Emise kyslíku, vodíku a OH jsou zřetelně zpožděny vůči proudovému maximu, což je způsobeno nutností předcházející disociace a ionizace nečistot a také možnou účastí metastabilních atomů či molekul v těchto procesech. Excitační mechanismus radikálu OH, jenž je nejvíce zpožděn, je podrobněji rozebrán v části 2.4.3. Zpoždění kontinua pravděpodobně vylučuje možnost, že by kontinuum bylo brzdným zářením na neutrálech, neboť intenzita brzdného záření přímo závisí na koncentraci elektronů, a navíc elektrony k tomuto procesu potřebují energii několika elektronvoltů. Naopak podporuje teorii, že spojité záření vzniká při deexcitaci molekul Ne_2^* , které jsou samy produkovány v trojných srážkách atomu neonu v metastabilním stavu s atomy neonu v základním stavu.

Na rozdíl od časově rozlišené spektroskopie s detektorem ICCD, který dovoluje současné měření některých spektrálních čar, je s použitým zařízením, vybaveným fotonásobičem, nutné měřit jednotlivé čáry postupně, přičemž měření každé čáry trvá asi 30–45 minut. Je proto účelné otestovat stabilitu výboje, a tedy i reprodukovatelnost získaných výsledků. V případě helia (viz obrázek 2.12) byla proto stejná atomová čára na 707 nm měřena dvakrát – jako první měřená čára a poté znovu jako poslední po změření emise ostatních částic (N_2^+ , OH a H). Jak je patrné z obrázku, oba časové průběhy se liší pouze mírně. Jejich maxima jsou ostrá jako v případě čar neonu. Atomy helia jsou

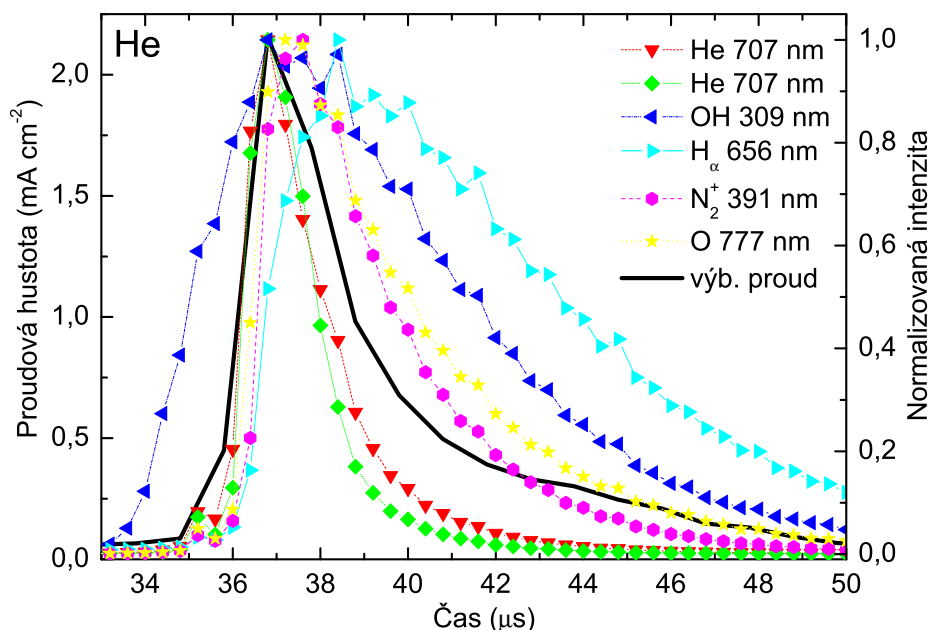


Obrázek 2.11: Časový vývoj intenzity záření s různým původem ve výboji v neonu porovnaný s výbojovým proudem (silná plná čára).

tedy také excitovány srážkami s elektrony. Vývoj intenzit emisí nečistot opět naznačuje nutnost disociace a vliv metastabilních částic. Zvláštní je vývoj emise radikálu OH, jehož intenzita dokonce předbíhá nárůst výbojového proudu.

2.4.3 Časově a prostorově rozlišená spektra

Časově a prostorově rozlišené rozdělení intenzit difúzního DB výboje v 5mm výbojové komůrce v režimu SPM v neonu a heliu jsou zobrazena na obrázcích 2.13 až 2.22. Tyto obrázky ukazují vývoj intenzity zvolené atomové čáry nebo molekulového pásu v různých místech výboje a v rámci téměř celé periody napětového signálu ($T = 100 \mu\text{s}$). Poloha je hodnota souřadnice napříč výbojovým prostorem od jedné elektrody k druhé. Protože intenzita byla měřena i mimo výbojový prostor, nulová hodnota neudává polohu elektrody. Pozice elektrod jsou proto na obrázcích vyznačeny čárkovanou čarou. Kladné či záporné znaménko v místě elektrody udává polaritu elektrody. Na všech obrázcích, které zobrazují celou periodu napětového signálu, je katoda nejprve v dolní a anoda v horní části grafu (pro $t < 62 \mu\text{s}$) a posléze naopak. Konečně barvou je vykreslena hodnota normalizované intenzity v daném místě a čase. Zatímco černá barva přibližně odpovídá hodnotě pozadí, použité logaritmické měřítko dovoluje detailně mapovat vývoj intenzity i při řádových rozdílech hodnot intenzity.

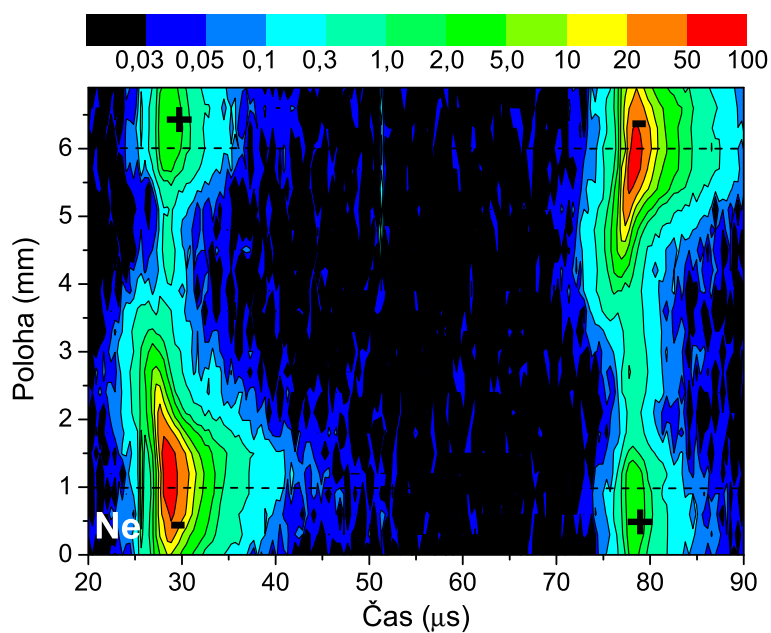


Obrázek 2.12: Časový vývoj intenzity záření s různým původem ve výboji v heliu porovnaný s výbojovým proudem (silná plná čára).

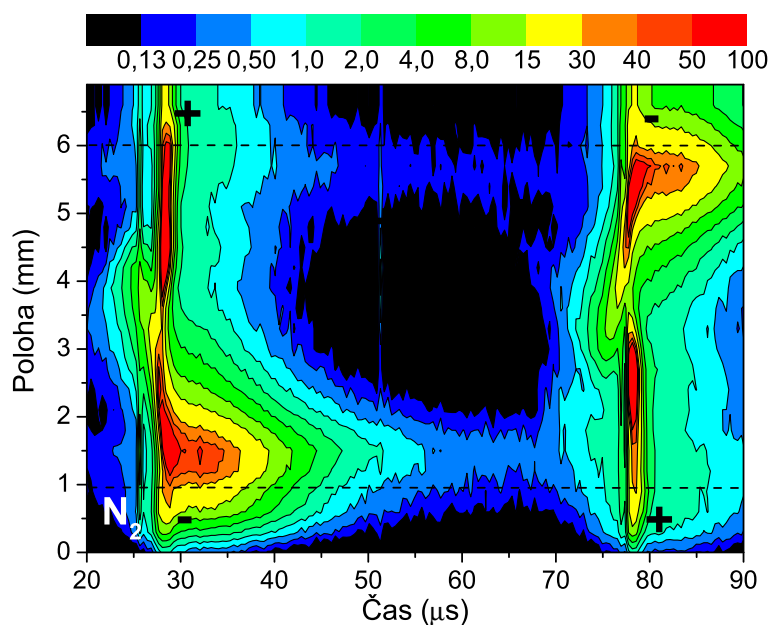
V případě neonu (obr. 2.13–2.18) je takto vykreslen vývoj čáry neonu na 703,2 nm, druhého pozitivního systému N_2 na 337,1 nm, systému OH na 309,0 nm, kontinua na 270,0 nm, atomové čáry vodíku H_β na 486,1 nm a atomového tripletu O na 777 nm. Vlnová délka 270 nm, na které bylo měřeno kontinuum, byla zvolena tak, aby měřená intenzita neobsahovala příspěvek intenzity systému OH. V případě helia (obr. 2.19–2.22) byl měřen vývoj atomové čáry helia na 706,5 nm, prvního negativního systému N_2^+ na 391,4 nm, systému OH na 309,0 nm a atomové čáry vodíku H_α na 656,3 nm.

Společnou vlastností výše uvedených rozdělání intenzit je přítomnost dvou intenzitních maxim na jednu periodu napěťového signálu. Tato intenzitní maxima mohou být nepochybně přiřazena ke dvěma proudovým maximům na periodu, neboť se objevují přibližně ve stejnou dobu (s případným malým časovým posunem v závislosti na původci záření). Mezi oběma maximy však dochází ke změně polaroty napětí, a proto se elektrody v obrázcích vyměňují. Protože absolutní velikosti kladného a záporného maxima proudu jsou přibližně stejné, systém elektrod byl symetrický a optický systém byl pečlivě vyladěn, mezi oběma polaritami není patrný žádný podstatný rozdíl – intenzitní maxima jsou zrcadlově symetrická vůči rovině procházející středem výbojového prostoru.

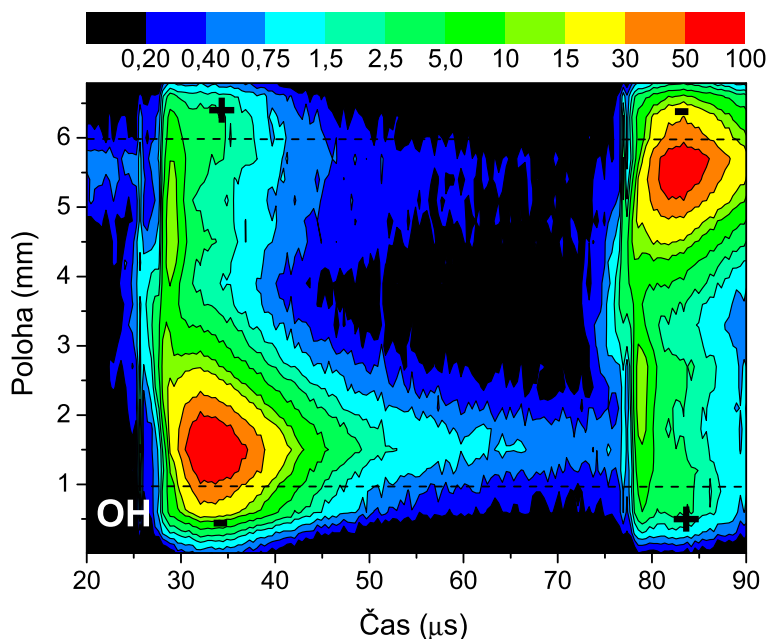
Rozdělání intenzity atomových čar neonu a helia (viz obrázky 2.13 a 2.19) jsou velmi



Obrázek 2.13: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry neonu na 703,2 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

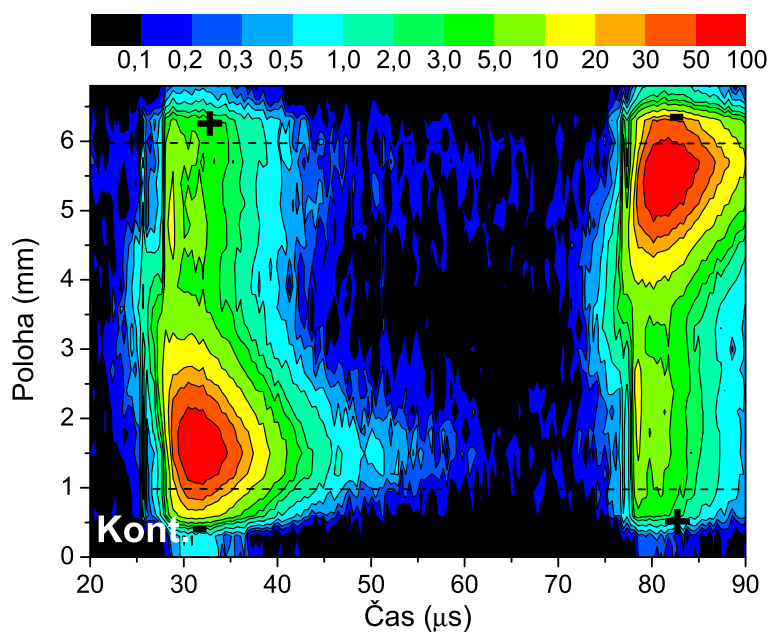


Obrázek 2.14: Časové a prostorové rozdělení intenzity druhého pozitivního systému N₂ na 337,1 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

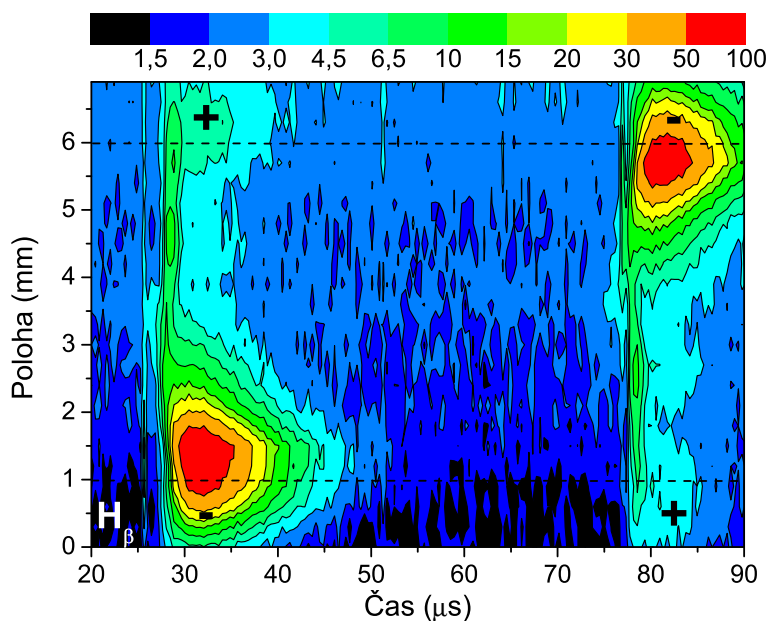


Obrázek 2.15: Časové a prostorové rozdělení intenzity molekulárního systému OH na 309,0 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

podobná. Světlo se nejdříve objevuje ve středu výbojového prostoru a jeho intenzita v následujících $2 \mu\text{s}$ dále vzrůstá směrem ke katodě. Poté se objevuje i druhé maximum intenzity v blízkosti anody, které je však méně intenzivní. Vzniklé rozdělení připomíná strukturu stejnosměrného nízkotlakého doutnavého výboje s intenzivním katodovým světlem, pozitivním sloupcem a anodovým spádem. Malý prostor nižší intenzity mezi katodovým světlem a pozitivním sloupcem, jež je patrný obzvláště u atomových čar neonu a kyslíku v neonovém výboji, evokuje Faradayův temný prostor. Intenzita však pravděpodobně díky rozptýlenému světlu neklesá zcela k nule. Katodové a záporné světlo nemůže být rozlišeno, neboť tyto oblasti jsou za atmosférického tlaku velmi blízko u sebe [Massines *et al.* 1998; Raizer 1991]. Pozorovaný vývoj intenzity je ve shodě s Townsendovým mechanismem zapálení výboje, jenž předpokládá udržení výboje sekundárními elektrony, vyraženými z katody kladnými ionty, a fotoionizací. Shoduje se také s pozorováním a numerickými simulacemi jiných autorů [Massines *et al.* 1998; Golubovskii *et al.* 2003]. Kupř. diagram rychlosti ionizace ve fázi zapálení výboje publikovaný v práci Golubovskii *et al.* [2003] (viz obrázek 2.23) je, i přes jeho platnost pro mírně odlišné podmínky, velmi podobný rozdělení intenzity záření, které bylo naměřeno v této práci.

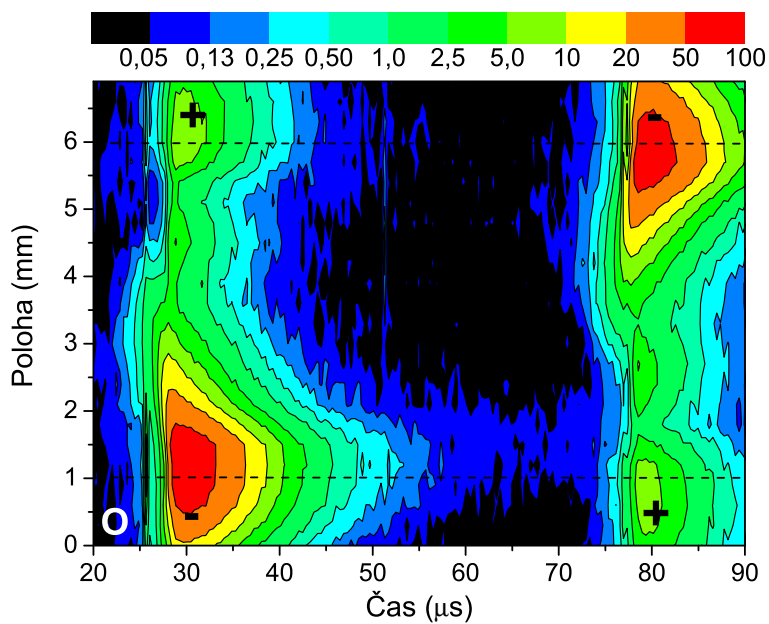


Obrázek 2.16: Časové a prostorové rozdělení intenzity kontinua na 270,0 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

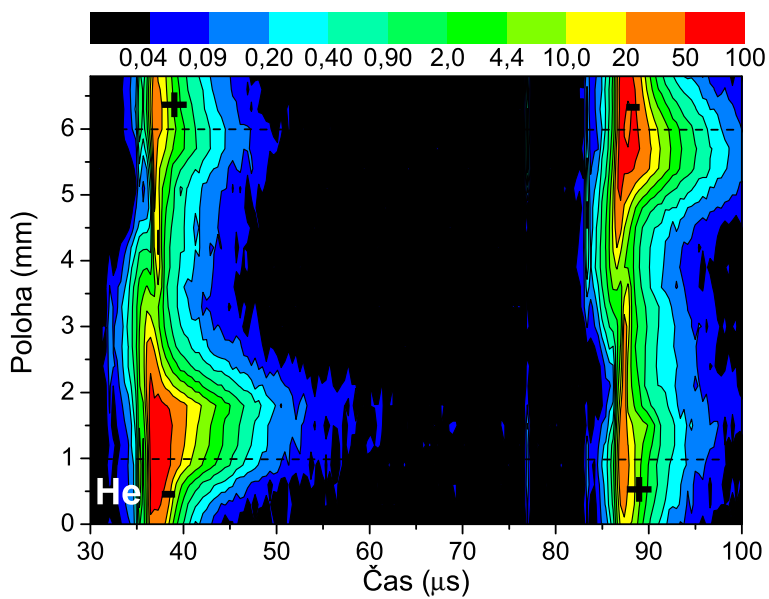


Obrázek 2.17: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry vodíku H_β na 486,1 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

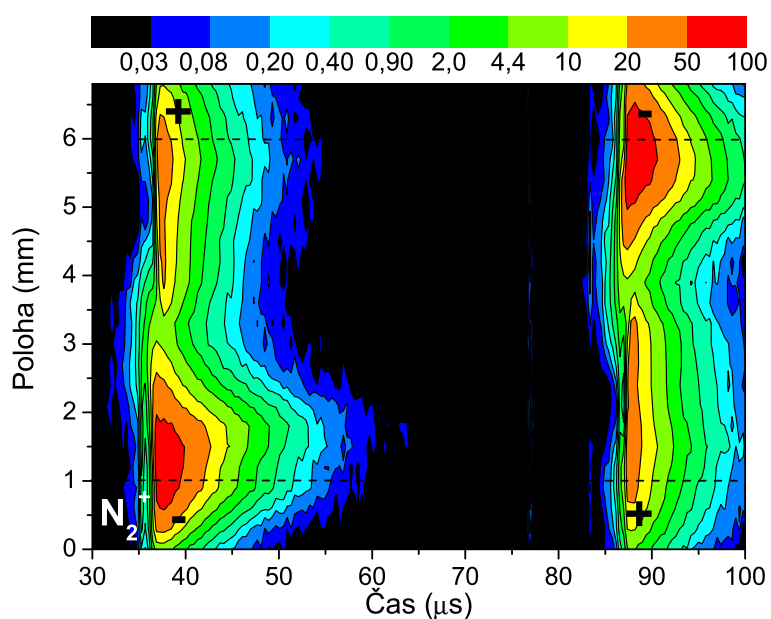
2.4. OPTICKÁ MĚŘENÍ



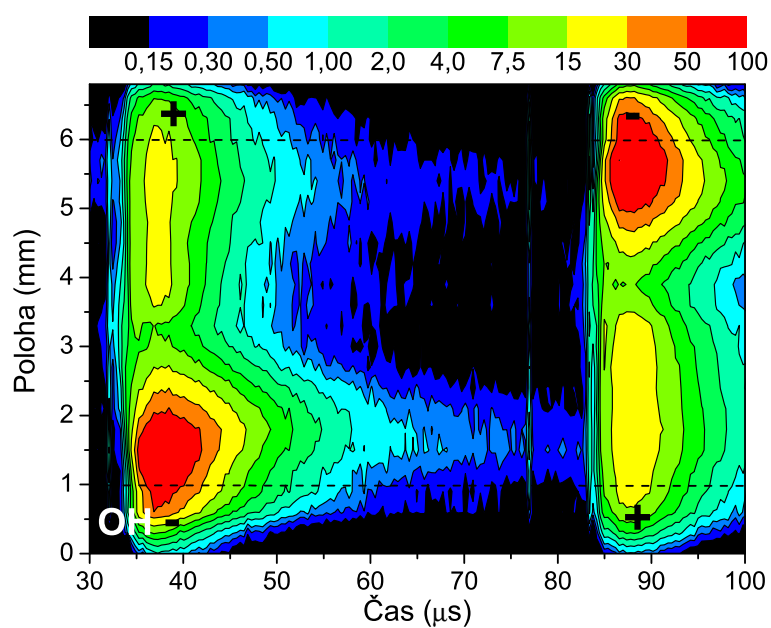
Obrázek 2.18: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomového tripletu kyslíku na 777 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.



Obrázek 2.19: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry helia na 706,5 nm difúzního výboje v heliu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

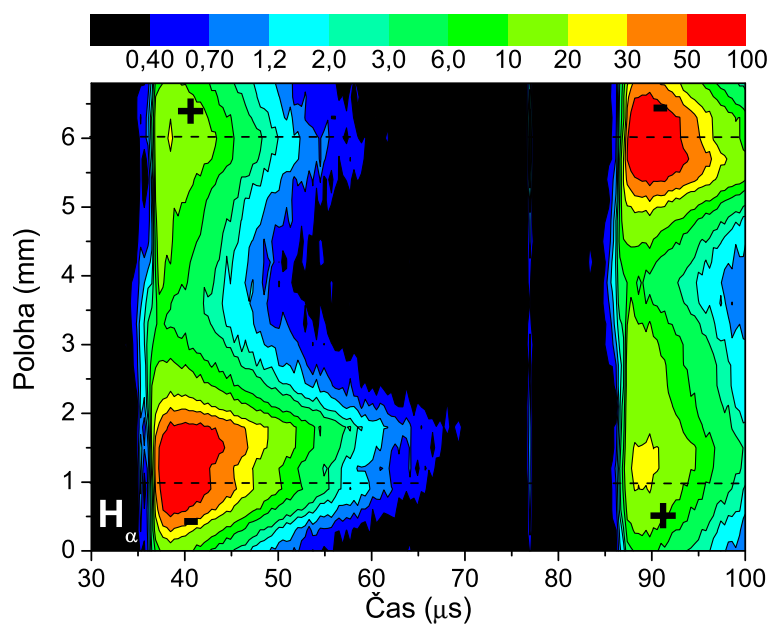


Obrázek 2.20: Časové a prostorové rozdělení intenzity prvního negativního systému N_2^+ na 391,4 nm difúzního výboje v heliu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

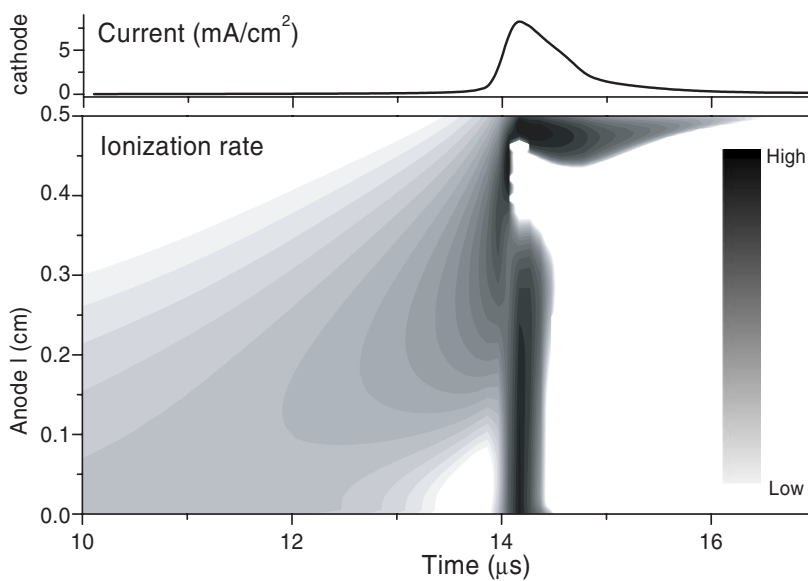


Obrázek 2.21: Časové a prostorové rozdělení intenzity molekulárního systému OH na 309,0 nm difúzního výboje v heliu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

2.4. OPTICKÁ MĚŘENÍ



Obrázek 2.22: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry vodíku H_{α} na 656,3 nm difúzního výboje v heliu v režimu SPM v 5mm výbojové komůrce.

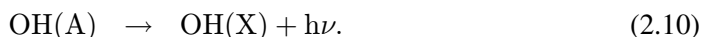
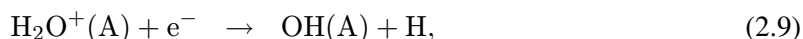
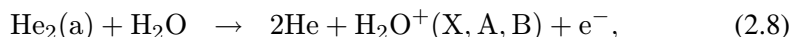
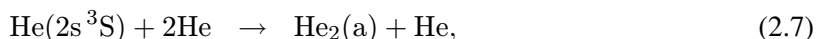
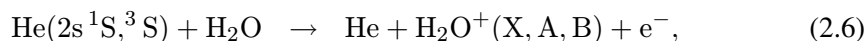


Obrázek 2.23: Diagram rychlosti ionizace difúzního výboje v heliu + 140 ppm N_2 pro vzdálenost dielektrik elektrod 5 mm, napětí 2 kV, frekvenci 10 kHz a tloušťku dielektrických vrstev 0.2 mm. Převzato z Golubovskii *et al.* [2003].

Úzká (tj. krátce trvající) intenzitní maxima čar neonu a helia jsou důsledkem přímé excitace atomů srážkami s elektrony. Jediným podstatným rozdílem mezi intenzitním rozdělením čar neonu a helia v obou výbojích tak je časové posunutí intenzitních maxim čáry helia k časům s vyšší hodnotou intenzity elektrického pole.

Intenzitní maxima většiny nečistot (OH, O a H) jsou širší a jsou vůči výbojovému proudu posunuta k vyšším časům. Zpoždění je způsobeno minimálním časem potřebným k disociaci a ionizaci přítomných nečistot na vytvoření excitovaných radikálů H a OH a také účastí atomů či molekul v metastabilních stavech ve zmíněných procesech. Avšak rozdělení intenzity světla emitovaného nečistotami prakticky odpovídá struktuře pozorované u čar pracovního plynu s intenzivním katodovým světlem a méně intenzivním světlem anodovým. Jedinou výjimkou je záření druhého pozitivního systému N₂ (viz obrázek 2.14), jehož intenzita u anody je srovnatelná s intenzitou u katody a dokonce přetrvává (obdobně jako záření u katody) po dobu celé periody. Silné intenzitní maximum u anody připomíná Townsendův výboj bez prostorového náboje v čistém dusíku Brandenburg *et al.* [2002]. Tato podobnost je navíc umocněna faktem, že do intenzity zobrazené v grafu – zejména u katodového světla – přispívá relativně silné pozadí kontinua.

Kromě záření molekuly N₂ (ve výboji v neonu) přetrvává v obou výbojích během celé napěťové periody také záření radikálu OH. Tento jev je opět v souladu s prací Massines *et al.* [1998], která pomocí rychlé kamery studovala difúzní výboj v heliu za podobných podmínek a pozorovala u elektrod blíže neurčené stále trvající záření. Záření radikálu OH v době mezi výboji (2.10) je vysvětlováno v heliu [Ricard *et al.* 1999] tvorbou radiačních excitovaných stavů OH(A) při rekombinaci iontů H₂O⁺(A) (radiační doba života ≈ 10 μs) – reakce (2.9), které vznikají z molekul vody ve srážkách s metastabilními atomy helia (2.6) nebo s metastabilními heliovými dimery He₂(a) – reakce (2.8). Heliové excimery jsou produkovány v trojných srážkách metastabilních atomů helia se dvěma atomy helia v základním stavu – reakce (2.7).



Tvorba excitovaných stavů OH(A) v neonu bude, vzhledem k velké podobnosti vývoje intenzit OH v neonu a v heliu, zřejmě shodná. Protože produkce atomů v metastabilních

2.4. OPTICKÁ MĚŘENÍ

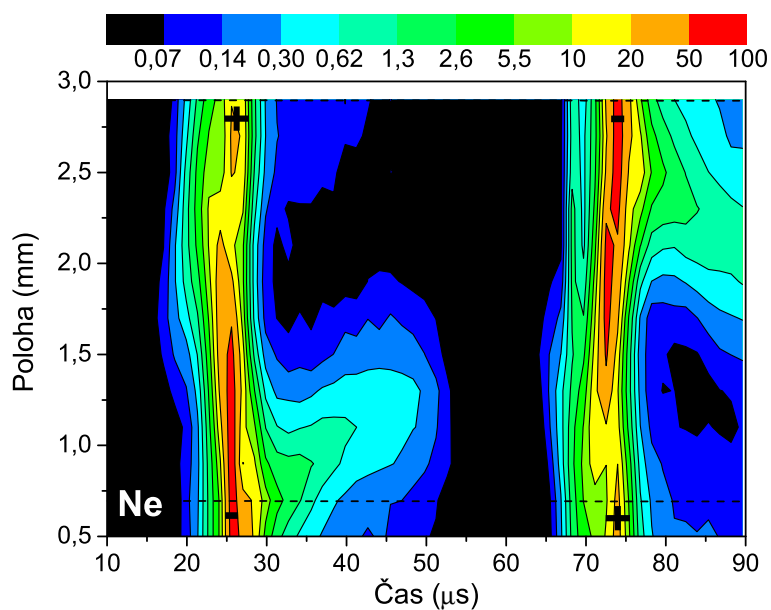
stavech je prostorově nehomogenní a má své maximum u katody (a druhé menší maximum u anody) [viz Mangolini *et al.* 2004, obrázek 6], dvě prostorově omezené intenzitně rozdílné světelné stopy emise OH se objevují mezi hlavními intenzitními maximy. Dlouhotrvající záření radikálu OH je zároveň důkazem existence elektronů v blízkosti anody po změně polaritě elektrod. Tyto částice však nemají vliv na zapálení nového výboje, neboť jak je patrné z obrázků 2.15 a 2.25, výboj startuje ve středu výbojového prostoru a nikoliv u anody.

V některých grafech (obrázky 2.19–2.22) se v čase $77 \mu\text{s}$ objevuje krátké intenzitní maximum, které velmi rychle překračuje celý výbojový prostor. Zpočátku bylo toto maximum považováno za produkt dříve zmiňovaného reziduálního proudového pulzu. Avšak protože pro získání věrohodných výsledků byly intenzity měřeny vždy ve čtyřech periodách napětového signálu a poloha tohoto „rychlého maxima“ se vůči hlavním maximům během těchto period měnila, je toto maximum pravděpodobně důsledkem chyby měřicího zařízení.

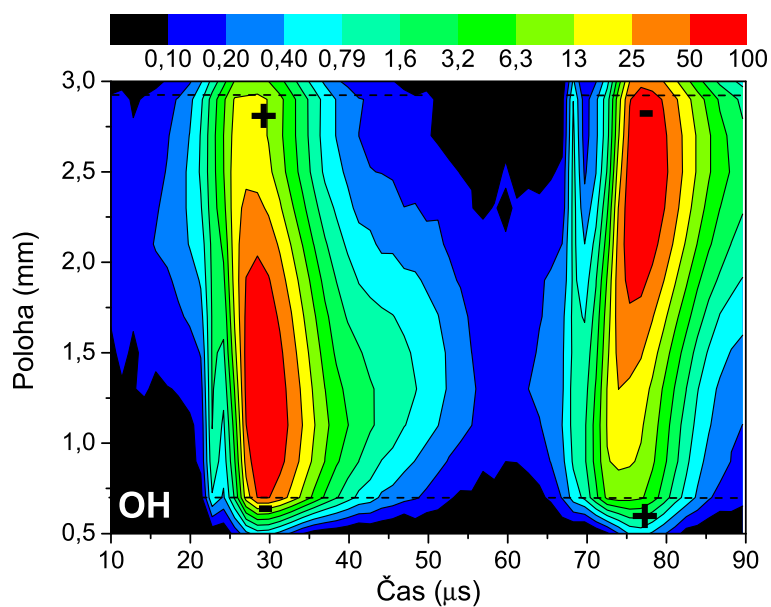
Difúzní výboj v neonu a heliu byl také studován ve výbojové komůrce s výbojovým prostorem o šířce 2,2 mm. Na obrázcích 2.24 a 2.25 jsou zobrazena časová a prostorová rozdělení intenzit atomové čáry neonu na 703,2 nm a systému OH na 309,0 nm, naměřená v režimu SPM. Časové rozlišení v těchto měřeních bylo $1,4 \mu\text{s}$, spektra jsou tedy méně detailní. Vývoj intenzit je podobný jako u výboje v 5 mm výbojové komůrce s intenzivním katodovým světlem a méně intenzivním anodovým prostorem, na rozdíl od výboje v 5 mm komůrce však chybí pozitivní sloupec. Přítomnost pozitivního sloupce tedy není pro udržení difúzního výboje nezbytná. Lze proto předpokládat, že mechanismus udržení elektronů a iontů v pozitivním sloupci [Massines *et al.* 1998], dovolující zapálení výboje při nižším elektrickém poli, není příčinou existence difúzního výboje.

Jinou rozdílnou vlastností je ve srovnání s výbojem v 5 mm širokém výbojovém prostoru déletrvající maximum intenzity atomové čáry neonu. Tento fakt je příznakem přechodu z režimu SPM do režimu DPM (viz též spektra výboje v režimu DPM 2.26). Shodné je naopak přetrvávání emise radikálu OH během celé periody napětového signálu. Jeho prostorové rozložení jasně určuje výbojový prostor, což po srovnání s obrázkem 2.15 opět ukazuje na nepřítomnost pozitivního sloupce ve 2,2 mm výbojovém prostoru.

Pro poznání mechanismu vzniku difúzního režimu je důležité, že za podmínek zde popisovaných je v argonu generován pouze filamentní výboj. Srovnání excitačních energií metastabilních stavů helia, neonu a argonu a ionizační energie molekul dusíku opět ukazuje na význam nepřímých ionizačních procesů. Zatímco atomy helia a neonu v metastabilních stavech (s excitačními energiemi po řadě $\approx 20 \text{ eV}$ a 17 eV) a excimery mají dostatek energie k ionizaci molekul dusíku (s ionizační energií $15,6 \text{ eV}$), metasta-



Obrázek 2.24: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry neonu na 703,2 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 2,2mm výbojové komůrce.



Obrázek 2.25: Časové a prostorové rozdělení intenzity molekulového systému OH na 309,0 nm difúzního výboje v neonu v režimu SPM v 2,2mm výbojové komůrce.

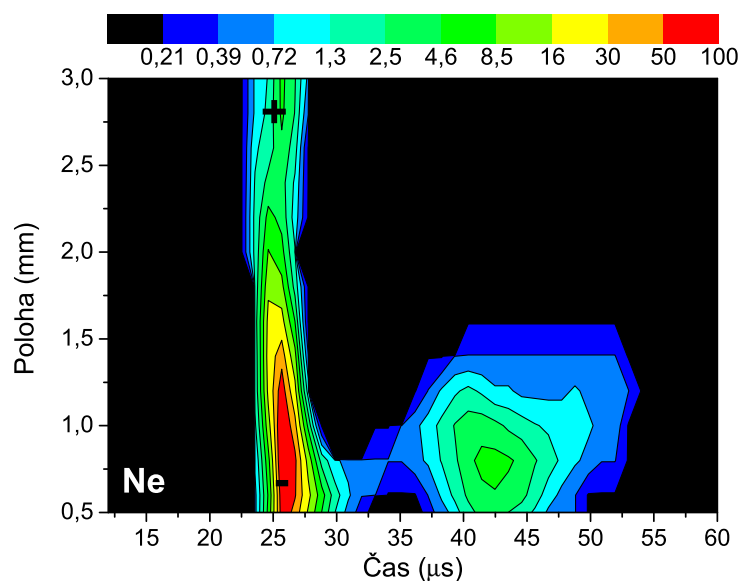
2.5. ZÁVĚR

bilní atomy argonu tuto vlastnost nemají (excitační energie 11,6 eV). V neonu a v heliu tedy Penningovská ionizace může udržovat preionizaci na úrovni, která je dostatečná pro překrývání elektronových lavin. Toto srůstání lavin, které navrhl už Palmer [1974] a Levatter & Lin [1980], vede k potlačení vzniku mikrovýbojů, a tedy ke generování difúzního režimu dielektrického bariérového výboje.

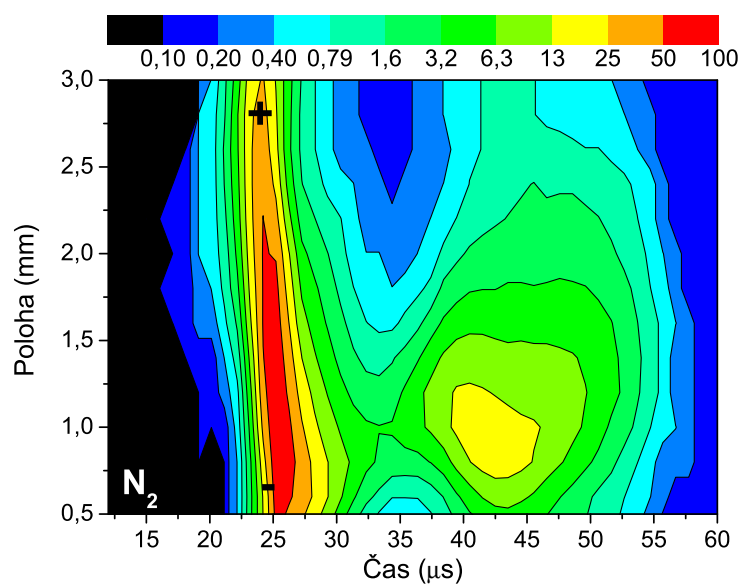
Výsledky studia difúzního výboje v neonu v 2,2mm výbojové komůrce v režimu DPM (dvě proudová maxima na půl periody) jsou na obrázcích 2.26 a 2.27. Na rozdíl od předchozích měření je zobrazena pouze první polovina periody napětového signálu. Katoda je v dolní části grafu. Opět jsou pozorována dvě intenzitní maxima, která ale odpovídají proudovým pulzům téže polaroty (viz obrázek 2.7). První maximum má strukturu velmi podobnou struktuře jediného maxima režimu SPM (obrázek 2.24). Následuje oblast mezi oběma maximy, kde se udržuje nenulová hodnota intenzity záření. Druhé maximum je vlivem nižší hodnoty výbojového proudu méně intenzivní a má i jiné relativní zastoupení intenzit jednotlivých původců záření. Poměr intenzity druhého maxima vůči intenzitě prvního je největší v případě druhého pozitivního systému N_2 , následuje záření kyslíku a neonu. Tyto výsledky jsou v dobré shodě se spektrálně integrovanými, avšak časově a radiálně rozlišenými měřeními intenzity difúzního výboje generovaného v heliu, která publikoval Mangolini *et al.* [2002]. Tato měření ukázala, že další výboje v téže polovině periody jsou generovány vždy vně prostoru zasaženého předcházejícím výbojem. Tento jev je způsoben nehomogenním ukládáním náboje na povrchu dielektrika, které snižuje elektrické pole ve střední části výbojového prostoru (myšleno radiálně). Tento radiální vývoj výboje nebyl ověřen, neboť vlastní měření byla rozlišena pouze axiálně napříč výbojovým prostorem.

2.5 Závěr

Difúzní dielektrické bariérové výboje v neonu a heliu byly studovány pomocí elektrických měření a časově a prostorově rozlišené optické emisní spektroskopie. Provedené experimenty odhalily podobné chování obou výbojů. Ačkoliv k zapálení výboje dochází při odlišném elektrickém poli, výbojový proud se vyvíjí téměř shodně a liší se pouze v absolutní velikosti proudové hustoty. Časově a prostorově rozlišená měření intenzity produkovaného záření prokázala velmi podobnou strukturu difúzního výboje v neonu a v heliu. Ve shodě s ostatními autory, kteří studovali výboj v heliu v 5 mm výbojovém prostoru, byla pozorována struktura doutnavého výboje skládající se z katodového spádu a pozitivního sloupce. Časová a prostorová rozdělení intenzity byla u 2,2mm výbojového prostoru podobná, pozitivní sloupec však nebyl pozorován.



Obrázek 2.26: Časové a prostorové rozdělení intenzity atomové čáry neonu na 703,2 nm difúzního výboje v neonu v režimu DPM v 2,2mm výbojové komůrce. Graf ukazuje pouze první polovinu periody napětového signálu.



Obrázek 2.27: Časové a prostorové rozdělení intenzity druhého pozitivního systému dusíku na 337,1 nm difúzního výboje v neonu v režimu DPM v 2,2mm výbojové komůrce. Graf ukazuje pouze první polovinu periody napětového signálu.

2.5. ZÁVĚR

V obou plynech byly vyšetřovány rozdílné režimy činnosti. Standardním režimem je režim jednoho maxima (*Single Peak Mode*, SPM), při kterém je na jednu polovinu periody registrováno pouze jedno proudové i intenzitní maximum. Kromě režimu SPM může být zvýšením přiloženého napětí nebo přidáním příměsi dusíku vybuzen režim dvou a více proudových maxim na jednu polovinu periody. Toto zvýšení proudu během následujících proudových maxim se projevuje i v časovém a prostorovém rozložení intenzity výbojem produkovaného záření.

Protože pozitivní sloupec ani reziduální proudový pulz není vždy přítomen a původ reziduálního proudového pulzu je nejistý, mechanismus udržení elektronů v pozitivním sloupci v době mezi výboji a následná homogenizace výbojového prostoru zřejmě nejsou příčinou existence difúzního režimu. Naproti tomu rozdíl mezi argonem, ve kterém je generován pouze filamentní výboj, a neonem či heliem je v možnosti Penningovské ionizace molekul dusíku metastabilními nebo excimerními částicemi plynu. Pro generování difúzního výboje jsou proto zřejmě stěžejní nepřímé ionizační procesy, které způsobují preionizaci, jež je dostatečná pro překrývání elektronových lavin a pro potlačení vzniku mikrovýbojů.

Toto vysvětlení existence difúzního režimu úzce souvisí s koncentrací nečistot v pracovním plynu. Ve „zcela čistém“ plynu by DB výboj měl být filamentní, neboť Penningovská ionizace bude v tomto případě neúčinná. Tento fakt potvrzují numerické simulace, které provedl Golubovskii *et al.* [2003]. Pro experimentální výzkum to znamená, že pro skutečně věrohodné studium difúzních výbojů za atmosférického tlaku je kromě plynu vysoké čistoty paradoxně zapotřebí i aparatur pro vysoké vakuum. V případě příliš vysoké koncentrace nečistot jsou naopak metastabilní stavy depopulovány Penningovskou ionizací natolik efektivně, že v době možného zapálení difúzního výboje je Penningovská ionizace již opět neúčinná. DB výboj je proto opět filamentní. Tento jev je jedním z problémů využití difúzních dielektrických bariérových výbojů v průmyslových aplikacích.

Kapitola 3

Srážkově-radiační model pro výboje v neonu

3.1 Úvod

Nevýhodou difúzního dielektrického bariérového výboje (DDB výboje), studovaného v předešlé kapitole, je nestabilita difúzního režimu při přítomnosti nečistot nebo cizích objektů ve výbojovém prostoru. Možnosti experimentálního studia parametrů plazmatu DDB výboje jsou proto omezeny na neinvazivní diagnostické techniky, jako je např. snímkování rychlou kamerou, optická emisní spektroskopie, laserově indukovaná fluorescenční spektroskopie atd.

Bez porovnání výsledků experimentů s teoretickými předpověďmi poskytuje experimentální studium pouze empirické poznatky. Důležitou roli ve výzkumu DDB výboje proto hraje modelování, které na základě studia elementárních procesů dovoluje poznat příčiny časového a prostorového vývoje makroskopických parametrů plazmatu (např. elektronové teploty, koncentrace elektronů, redukované intenzity elektrického pole apod.), které jsou navíc kvůli uvedeným vlastnostem výboje obtížně měřitelné.

Při modelování je obvykle nutná dobrá znalost fyzikálních vlastností atomů či molekul plynu a elementárních procesů probíhajících ve výboji. Vlastnosti atomu neonu jsou v současnosti většinou dobře známy [Martin *et al.* 2004]. Pokročilá je i znalost účinných průřezů (resp. rychlostních konstant) excitačních procesů. Výjimkou jsou modely založené na předpokladu ustavení lokální termodynamické rovnováhy (LTR, viz např. Griem [1963]; Thorne *et al.* [1999]), při které depopulace excitovaných stavů probíhá především kolizními procesy než spontánní emisí [Griem 1963]. Ve stavu termodynamické rovnováhy je díky detailní rovnováze mezi opačnými kolizními procesy

3.1. ÚVOD

zajištěna nezávislost populace excitovaných stavů na účinných průřezích a obsazení excitovaných stavů může být jednoduše popsáno Boltzmannovým rozdělením [Boffard *et al.* 2004]. Nutnou podmínkou pro převahu kolizních procesů je dostatečně vysoká koncentrace elektronů. LTR mezi dvěma hladinami lze předpokládat při platnosti relace [Thorne *et al.* 1999, s. 221]

$$n_e \gg 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} (\mathcal{E}_{ij})^3 \quad (\text{cm}^{-3}),$$

ve kterém \mathcal{E}_{ij} je energiový rozdíl hladin v elektronvoltech a T_e teplota elektronů v Kelvinech. Kritérium je u nízkoteplotního plazmatu obtížně splnitelné zejména v případě nejnižších excitovaných elektronových stavů, mezi nimiž energiové rozdíly činí i několik elektronvoltů. Tyto stavy se nacházejí ve stavu koronové rovnováhy, při kterém je populace excitovaných stavů srážkami atomu s elektrony kompenzována zářivými přechody do nižších stavů. Pro správný popis těchto stavů je proto nutné sestavit srážkově-radiační model, který stanovuje koncentrace excitovaných stavů z rovnováhy mezi populačními a depopulačními procesy.

V této práci byl vytvořen lokální srážkově-radiační model výboje v neonu. K popisu modelu je zapotřebí dobrá orientace ve struktuře excitovaných stavů atomu neonu, jako i v používaných značeních stavů. K tomuto účelu byl zařazen oddíl 3.2. V následující části 3.3 jsou zavedeny základní radiometrické veličiny, důležité při výpočtu optického emisního spektra. Nejpodstatnější při tvorbě srážkově-radiačního modelu je však detailní znalost elementárních srážkových procesů a zářivých přechodů, které ovlivňují koncentrace excitovaných stavů. Tyto procesy jsou diskutovány v části 3.4. Zvláštní pozornost je věnována excitačním účinným průřezům. Znalost způsobu jejich měření, resp. výpočtu, může být užitečná při odhadu jejich chyby a tedy i výsledků modelu. Proto byla do práce ve formě přílohy A zařazena literární rešerše „Účinné průřezy pro excitaci atomu neonu elektrony“.

Vlastní model je představen v části 3.5 a 3.6. Ačkoliv model byl vytvořen pro diagnostiku difúzního objemového dielektrického bariérového výboje v neonu (výsledky jsou prezentovány v části 3.8), byl nejprve testován při studiu kladného sloupce nízkotlakého stejnosměrného výboje v neonu (viz oddíl 3.7).

S výjimkou měření optických spekter a intenzity elektrického pole DC výboje je uvedená práce dílem autora. Zmíněná měření provedl Kaňka [2004].

3.2 Excitované stavy atomu neonu

3.2.1 Používaná značení excitovaných stavů

Pro popis excitovaných stavů atomu neonu (a i dalších vzácných plynů) se užívá Paschenovo, Racahovo a Russellovo-Saundersovo (LS) značení. Konfigurace atomu vzácného plynu v základním stavu je (s výjimkou helia $1s^2$) $1s^2 2s^2 \dots np^6$, kde $n = \{2 \dots 5\}$. Valenční p -slupka je plně obsazena, stav je tedy v LS notaci popsán termem 1S_0 . Pro excitované stavy je Russellova-Saundersova aproximace nevhodná, neboť spin-orbitální interakce elektronů v np^5 slupce (tzv. jádra) je větší než necentrální elektrostatická interakce a naopak u vnějšího elektronu, zatímco aproximace LS předpokládá převahu necentrální interakce nad spin-orbitální u obou [Thorne *et al.* 1999]. Např. aplikací vazby LS pro konfiguraci $np^5(n+1)s$ bychom dostali čtyři termy 1P_1 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , které však nepopisují skutečné atomové stavy neonu. Stavy se shodným celkovým momentem hybnosti ($J = 1$) jsou jen lineární kombinací stavů 1P_1 a 3P_1 . Rovněž schéma jj není vhodné, neboť u jádra i vnějšího elektronu předpokládá převahu spin-orbitální interakce nad necentrální elektrostatickou interakcí. Pro popis excitovaných stavů se proto v článcích většinou setkáme s Paschenovým nebo Racahovým značením.

Paschenovo značení je čistě empirické [Moore 1949; Boffard *et al.* 2004]. Nejnižší excitované stavy s (např. stavy $3s$ u atomu neonu) jsou popsány symboly $1s_2 \dots 1s_5$, nejvyšší p stavy $2p_1 \dots 2p_{10}$ atd. Stavy konfigurace d však mohou být popsány kromě symboly $3d$ i symboly $3s$ vícekrát čárkovanými. Stavy jsou číslovány od vyšší energie k energii nižší, a tak si značení mezi jednotlivými vzácnými plyny nemusí odpovídat. Značení stavů atomu neonu je uvedeno na obr. 3.1.

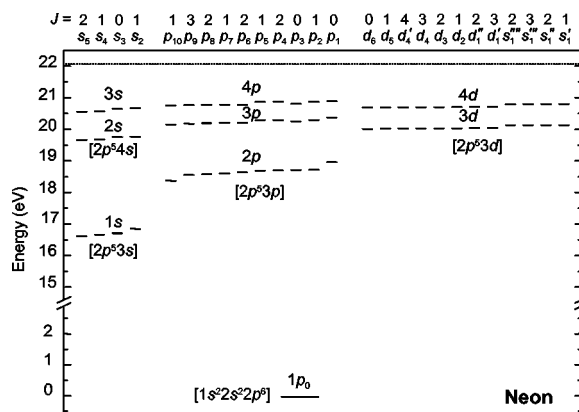
Racahovo značení používá přechodové vazebné schéma jK [Racah 1942]. Nejprve se sčítají momenty hybnosti stejných druhů \vec{l}_i , \vec{s}_i pouze od elektronů jádra se vznikem celkového orbitálního \vec{L} , spinového \vec{S} a výsledného \vec{J}_c momentu hybnosti jádra. Vektor \vec{J}_c se následně skládá s orbitálním momentem hybnosti vnějšího elektronu \vec{l}_{ext} za vzniku přechodového vektoru \vec{K} a přičtením spinového momentu hybnosti vnějšího elektronu \vec{s}_{ext} vznikne celkový moment hybnosti \vec{J} . V běžném způsobu zápisu skládání momentů hybnosti

$$\{[(l_1, \dots, l_5)L, (s_1, \dots, s_5)S]J_c, l_{\text{ext}}\}K, s_{\text{ext}}\}J. \quad (3.1)$$

Excitovaný stav je v Racahově značení potom popsán výrazem

$$np^5(2S+1L_{J_c})n'l_{\text{ext}}[K]J. \quad (3.2)$$

3.2. EXCITOVANÉ STAVY ATOMU NEONU



Obrázek 3.1: Schéma energiových hladin atomu neonu v Paschenově značení. Konfigurace jsou uvedeny v závorkách. Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].

Část popisující slupku se někdy vynechává. Stavů s hodnotou $J_c = 1/2$ tvoří tzv. čárkovaný systém, stavů s $J_c = 3/2$ systém nečárkovaný.

***nlpqr* značení** se používá k jednoduchému (ale jednoznačnému) popisu excitovaných stavů. Je jen jiným zápisem Racahova značení, neboť platí $n = n_{ext}$, $l = l_{ext}$ – hlavní a vedlejší kvantové číslo vnějšího elektronu, $p = 2J_c$, $q = 2K$, $r = J$.

3.2.2 Výběr množiny stavů

Výběr množiny excitovaných stavů byl do značné míry určen znalostí excitačních účinných průřezů. Současná nejdoporučovanější měření účinných průřezů do stavů 3p, 4s a 3d jsou obsažena v pracích Chilton *et al.* [2000]; Stewart *et al.* [2002] (viz oddíl 3.4.1). Měření přímých účinných průřezů do stavů vyšších než 3p nebyla dosud provedena [Lin 2003]. Práce proto studovala celkem 31 skutečných stavů atomu neonu, z nichž dvě dvojice stavů (z konfigurace 3d) byly sdruženy do efektivních hladin (26 a 27). Excitované stavy atomu neonu zahrnuté v srážkově-radiačním modelu včetně jejich identifikace v modelu (efektivního čísla), značení, statistické váhy a excitační energie udává tabulka 3.1. Přehledně je struktura stavů vykreslena na obrázku 3.2. Struktura není kompletní jako u některých prací [např. Vlček 1989; Richeboeuf *et al.* 1998; Bogaerts *et al.* 1998], neboť u APG výboje lze předpokládat zanedbatelnost kaskádních příspěvků z vysoce excitovaných stavů. Tento přístup je použit např. v práci Bezanahary *et al.* [2003], kde je atom vzácného plynu popisován 14 nejnižšími hladinami. S ohledem na

tvrzení o korektním studiu populace hladiny, které požaduje uvažování přibližně stejného počtu hladin (či skupin) nad hladinou jako pod ní [van der Sijde *et al.* 1984], je pro korektní stanovení intenzity přechodu z nejvyššího stavu $3p$ ($15, 2p_1$) uvažovaných 29 hladin dostatečný počet.

3.3 Intenzita záření

Pojmu intenzity záření se v literatuře často používá k označení různých fyzikálních veličin. V případě tvorby srážkově-radiačního modelu je důležité mít veličiny jednoznačně definovány. Zavedme proto základní radiometrické veličiny podle v současnosti přijímané terminologie [Howarth 2003; Thorne *et al.* 1999].

Zářivý tok je energie záření, kterou vyzáří zářič nebo která dopadá na myšlenou či skutečnou plochu za jednotku času

$$\Phi = \frac{d\mathcal{E}}{dt}, \quad \text{W.} \quad (3.3)$$

Hustota zářivého toku (intenzita vyzařování, ozařování, angl. *irradiance*) je definována jako zářivý tok dopadající na plochu nebo tok vyzářený z plochy o jednotkovém obsahu

$$I = \frac{d\Phi}{dS} = \frac{d^2\mathcal{E}}{dt dS}, \quad \text{W m}^{-2}. \quad (3.4)$$

Stejně velká, ale vůči dopadajícímu toku různě skloněná plocha je ozařována rozdílným zářivým tokem. Hustota zářivého toku dopadajícího na danou plochu závisí na sklonu plochy tzv. kosinovým zákonem

$$I(\theta) = I(0) \cos \theta, \quad (3.5)$$

kde θ je úhel od normály plošky dS , pod kterým záření na plošku dopadá.

Zář (angl. *radiance*) je definována jako zářivý tok vztažený na jednotkovou kolmou plochu a jednotkový prostorový úhel

$$L = \frac{d^2\Phi}{dS \cos \theta d\Omega} = \frac{d^3\mathcal{E}}{dt dS \cos \theta d\Omega}, \quad \text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}, \quad (3.6)$$

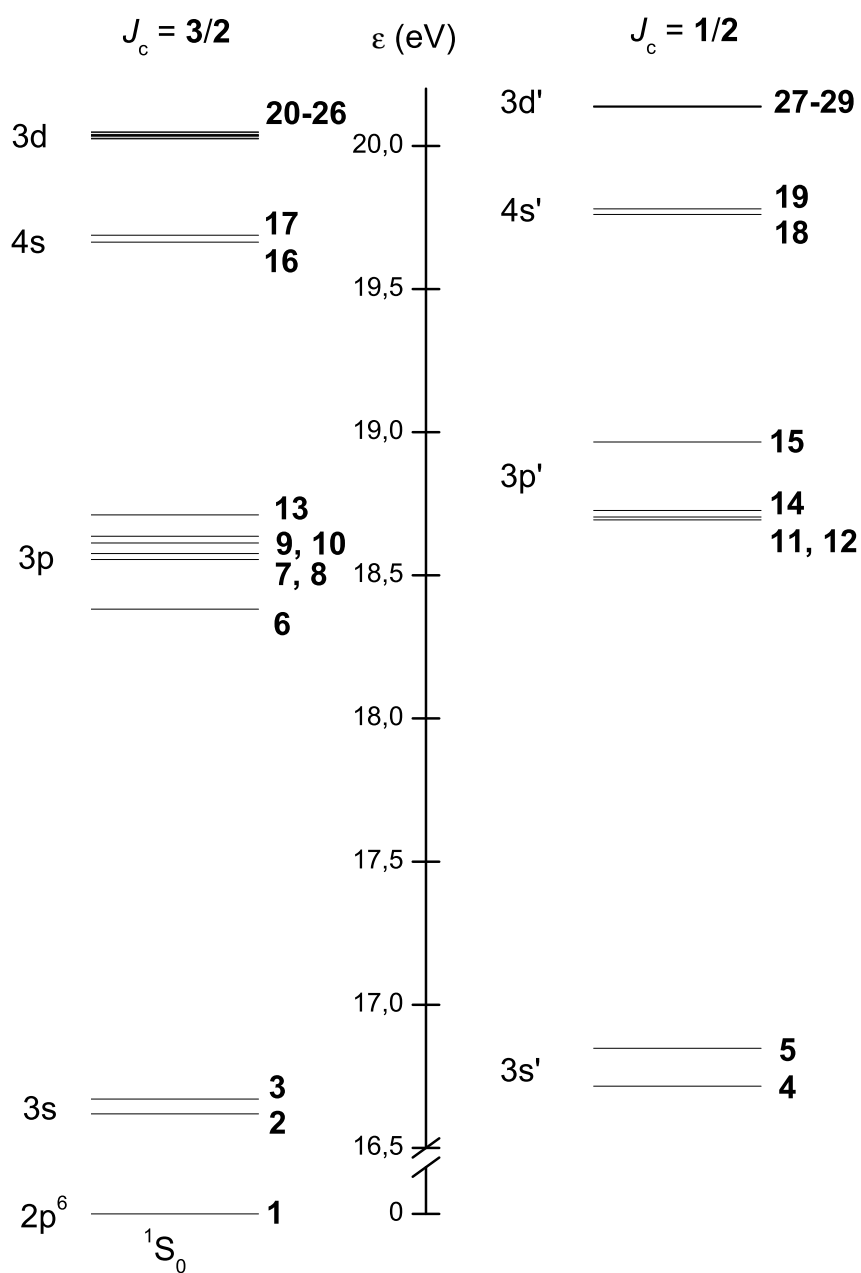
kde θ je opět úhel, pod kterým záření na plošku dS dopadá (viz obr. 3.3). Platí tedy

$$I = \int_{\Omega} L(\theta) \cos \theta d\Omega. \quad (3.7)$$

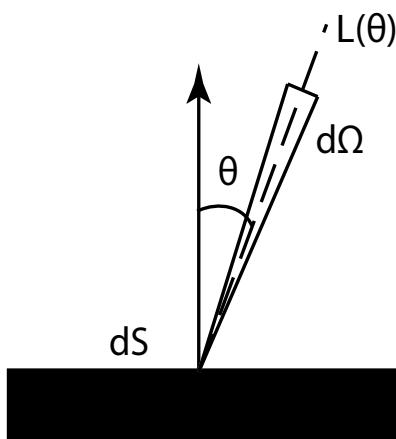
3.3. INTENZITA ZÁŘENÍ

Hladina i	Značení			g_i	$\mathcal{E}_i^{\text{excit}}$ (eV)
	$nlpqr$	Racahovo	Paschenovo		
1	21000	$2p^6$	$1p_0$	1	0,00000
2	30332	$3s [3/2]_2^o$	$1s_5$	5	16,61907
3	30331	$3s [3/2]_1^o$	$1s_4$	3	16,67083
4	30110	$3s' [1/2]_0^o$	$1s_3$	1	16,71538
5	30111	$3s' [1/2]_1^o$	$1s_2$	3	16,84805
6	31311	$3p [1/2]_1$	$2p_{10}$	3	18,38162
7	31353	$3p [5/2]_3$	$2p_9$	7	18,55511
8	31352	$3p [5/2]_2$	$2p_8$	5	18,57584
9	31331	$3p [3/2]_1$	$2p_7$	3	18,61271
10	31332	$3p [3/2]_2$	$2p_6$	5	18,63679
11	31131	$3p' [3/2]_1$	$2p_5$	3	18,69336
12	31132	$3p' [3/2]_2$	$2p_4$	5	18,70407
13	31310	$3p [1/2]_0$	$2p_3$	1	18,71138
14	31111	$3p' [1/2]_1$	$2p_2$	3	18,72638
15	31110	$3p' [1/2]_0$	$2p_1$	1	18,96596
16	40332	$4s [3/2]_2^o$	$2s_5$	5	19,66403
17	40331	$4s [3/2]_1^o$	$2s_4$	3	19,68820
18	40110	$4s' [1/2]_0^o$	$2s_3$	1	19,76060
19	40111	$4s' [1/2]_1^o$	$2s_2$	3	19,77977
20	32310	$3d [1/2]_0^o$	$3d_6$	1	20,02464
21	32311	$3d [1/2]_1^o$	$3d_5$	5	20,02645
22	32374	$3d [7/2]_4^o$	$3d'_4$	9	20,03465
23	32373	$3d [7/2]_3^o$	$3d_4$	7	20,03487
24	32332	$3d [3/2]_2^o$	$3d_3$	5	20,03675
25	32331	$3d [3/2]_1^o$	$3d_2$	3	20,04039
26	32352	$3d [5/2]_2^o$	$3d''_1$	5	20,04821
	32353	$3d [5/2]_3^o$	$3d'_1$	7	20,04843
27	32152	$3d' [5/2]_2^o$	$3s''''_1$	5	20,13611
	32153	$3d' [5/2]_3^o$	$3s''''_1$	7	20,13630
28	32132	$3d' [3/2]_2^o$	$3s''_1$	5	20,13751
29	32131	$3d' [3/2]_1^o$	$3s'_1$	3	20,13946

Tabulka 3.1: Excitované stavy atomu neonu zahrnuté v srážkově-radiačním modelu. Jednotlivé sloupce udávají číslo hladiny i , její symbol v $nlpqr$, Racahově a Paschenově značení, statistickou váhu g_i a excitační energii $\mathcal{E}_i^{\text{excit}}$. Hladiny 26 a 27 jsou efektivní, neboť se obě skládají ze dvou hladin, nerozlišených v experimentech stanovujících excitační účinné průřezy.



Obrázek 3.2: Schéma excitovaných stavů atomu neonu zahrnutých v srážkově-radiačním modelu. Efektivní čísla (viz tabulka 3.1) jsou vtištěna tučně. Svislá osa, udávající excitační energii stavu, odděluje stavy s různou hodnotou J_c .



Obrázek 3.3: K definici záře.

Pro zářiče vyzařující izotropně s konstantní září L v různých směrech je

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L \cos \theta \sin \theta d\phi d\theta = \pi L. \quad (3.8)$$

Zářič s touto vlastností se nazývá Lambertovým zářičem.

Zářivost je definována jako zářivý tok, vyzařovaný zdrojem v daném směru do jednotkového prostorového úhlu

$$L_t = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{d^2\mathcal{E}}{dt d\Omega}, \quad \text{W sr}^{-1}. \quad (3.9)$$

Více tedy charakterizuje celý zdroj než povrch zdroje.

Hustota energie záření je energie elektromagnetického pole vztažená na jednotkový objem

$$\varrho = \frac{d\mathcal{E}}{dV}, \quad \text{J m}^{-3}. \quad (3.10)$$

Z teorie elektromagnetického pole plyne pro hustotu energie nepolarizované vlny vztah

$$\varrho = \epsilon_0 E_0^2, \quad (3.11)$$

kde E_0 je amplituda intenzity elektrického pole, zatímco hustota toku energie přes plochu kolmou na směr šíření vlny je dána Poyntingovým vektorem

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}, \quad (3.12)$$

kde \vec{E} a \vec{H} jsou po řadě intenzita elektrického a magnetického pole. Jeho časová střední hodnota je pro nepolarizovanou vlnu rovna

$$\langle S \rangle = \epsilon_0 E_0^2 c. \quad (3.13)$$

Mezi hustotou zářivého toku I a hustotou energie záření ρ nerozbíhavého svazku platí tedy jednoduchý vztah

$$I = \rho c. \quad (3.14)$$

Naopak pro izotropní záření dostaneme

$$L = \frac{1}{4\pi} \rho c. \quad (3.15)$$

Spektrální hustoty. Výše uvedené veličiny neobsahují informaci o rozdělení zářivé energie ve spektru. Tuto vlastnost však mají jejich spektrální hustoty, u kterých je produkovaný zářivý výkon navíc vztažen na interval frekvencí ($d\nu$ či $d\omega$) nebo vlnových délek $d\lambda$. Např. spektrální hustota hustoty zářivé energie je rovna

$$\rho(\omega) = \frac{d\rho}{d\omega}. \quad (3.16)$$

Jak je patrné, přesná terminologie je poněkud krkolomná. Termín „spektrální hustota“ bude proto v dalším textu často vynecháván a spektrální hustota bude od své integrální veličiny odlišena zvýrazněním své závislosti na frekvenci – např. $I \times I(\omega)$.

Koeficient emise (ang. *emissivity*) je definovaný jako zářivý výkon emitovaný jednotkou objemu do jednotkového prostorového úhlu vztažený na jednotkový interval frekvencí

$$j(\omega) = \frac{d^4 \mathcal{E}}{dt dV d\Omega d\omega}. \quad (3.17)$$

Spektrálně rozlišené veličiny se mění s profilem spektrální čáry. V případě Dopplerova rozšíření je profil popsán Gaussovou funkcí

$$f^D(\omega) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta\omega^D} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega^D}\right)^2}, \quad (3.18)$$

kde ω_0 je úhlová frekvence ve středu čáry a $\Delta\omega^D$ pološířka čáry ve smyslu plné šířky křivky v polovině její výšky (FWHM). V případě přirozeného nebo srážkového rozšíření je spektrální čára popsána Lorentzovým profilem

$$f^L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega^L}{2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{2}\Delta\omega^L{}^2}, \quad (3.19)$$

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

kde $\Delta\omega^L$ je opět pološířka čáry. Konvolucí obou profilů je Voigtův profil

$$f^V(\omega) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta\omega^D} H(x, a). \quad (3.20)$$

Voigtova funkce $H(x, a)$ je dána vztahem

$$H(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{(x-y)^2 + a^2} dy, \quad (3.21)$$

kde proměnná x udává vzdálenost od středu čáry v jednotkách pološířky Dopplerova rozdělení $\Delta\omega^D$

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega^D} 2\sqrt{\ln 2} \quad (3.22)$$

a parametr a (*damping constant*) je dán vztahem

$$a = \frac{\Delta\omega^L}{\Delta\omega^D} \sqrt{\ln 2}. \quad (3.23)$$

Protože profil čáry je normován podmínkou

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1, \quad (3.24)$$

je spektrální hustota se svou integrální veličinou spojena vztahem (např. pro hustotu energie)

$$\varrho(\omega) = \varrho f(\omega). \quad (3.25)$$

3.4 Elementární procesy

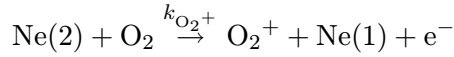
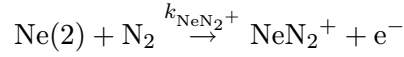
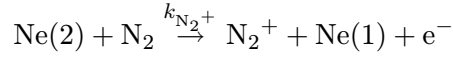
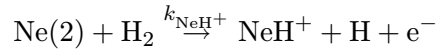
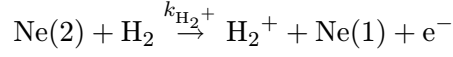
Model vytvořený v této práci vychází z předpokladu platnosti koronové rovnováhy. Za podstatné jsou proto považovány excitační srážky elektronů s atomy v základním stavu a spontánní zářivé přechody z excitovaných stavů. Pro dosažení přesnějších výsledků jsou započítány další procesy jako excitační srážky z některých excitovaných stavů, de-excitační srážky s elektrony, tvorba a zánik molekulárních iontů a dimerů nebo absorpce záření. Uvažované procesy jsou podrobně popsány v následujícím textu, přehledně je shrnují tabulky 3.2 a 3.3. Excitované stavy atomu neonu jsou v nich (a i dále v textu) rozlišovány číslem i z tabulky 3.1, uvedeným v závorce za značkou prvku. Excitační stavy dimerů jsou označeny hvězdičkou, metastabilní písmenem m . Rychlostní konstanty procesů s odkazy na původ konstant udává tabulka 3.4.

Srážková excitace elektrony ze základního stavu	$\text{Ne}(1) + e^- \xrightarrow{k_{1i}} \text{Ne}(i) + e^-, \quad i = 2, \dots, 29$
Srážková excitace elektrony ze stavů 3s	$\text{Ne}(j) + e^- \xrightarrow{k_{ji}} \text{Ne}(i) + e^-, \quad j = 2 \dots 5, i = 6 \dots 15$
Srážková deexcitace excitovaných stavů elektrony	$\text{Ne}(i) + e^- \xrightarrow{k_{ij}} \text{Ne}(j) + e^-, \quad i = 2, \dots, 29, j = 1, \dots, 5$
Ionizace elektrony	$\text{Ne}(1) + e^- \xrightarrow{k_{\text{ion}}} \text{Ne}^+ + e^- + e^-$
	$\text{Ne}(2, 4) + e^- \xrightarrow{k_{\text{ionmet}}} \text{Ne}^+ + e^- + e^-$
Tříčásticová konverze iontů	$\text{Ne}^+ + \text{Ne}(1) + \text{Ne}(1) \xrightarrow{k_{\text{ct}}} \text{Ne}_2^+ + \text{Ne}(1)$
Tříčásticová tvorba dimerů	$\text{Ne}(2, 4) + \text{Ne}(1) + \text{Ne}(1) \xrightarrow{k_{3b_m}} \text{Ne}_2^* + \text{Ne}(1)$
	$\text{Ne}(3) + \text{Ne}(1) + \text{Ne}(1) \xrightarrow{k_{3b_3}} \text{Ne}_2^m + \text{Ne}(1)$
	$\text{Ne}(5) + \text{Ne}(1) + \text{Ne}(1) \xrightarrow{k_{3b_5}} \text{Ne}_2^m + \text{Ne}(1)$
Chemoionizace	$\text{Ne}(2, 4) + \text{Ne}(2, 4) \xrightarrow{k_{\text{met}}} \text{Ne}(1) + \text{Ne}^+ + e^-$
Asociativní ionizace	$\text{Ne}(2, 4) + \text{Ne}(2, 4) \xrightarrow{k_{\text{met}}} \text{Ne}_2^+ + e^-$
Konverze metastabilních dimerů	$\text{Ne}_2^m + \text{Ne}(1) (+\text{Ne}(1)) \xrightarrow{k_{\text{m}}} \text{Ne}_2^* + \text{Ne}(1) (+\text{Ne}(1))$

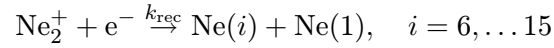
Tabulka 3.2: Uvažované elementární procesy (pokračuje tabulkou 3.3).

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

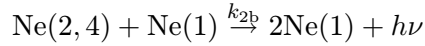
Penningovská ionizace nečistot atomy v metastabilním stavu



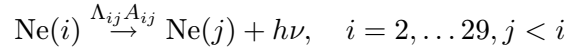
Rekombinace molekulárních iontů



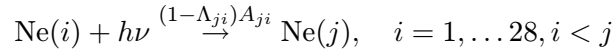
Srážkami indukované záření



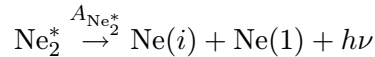
Spontánní emise záření atomu



Absorpce záření atomu



Spojité záření molekuly



Tabulka 3.3: Uvažované elementární procesy (pokračování tabulky 3.2). Symboly A_{ij} a Λ_{ij} označují po řadě Einsteinův koeficient spontánní emise a *escape* faktor (viz část 3.4.2).

KAPITOLA 3. SRÁŽKOVĚ-RADIAČNÍ MODEL PRO VÝBOJE V NEONU

Značení	Hodnota	Literatura
k_{1i}	počítáno z (3.32)	Tsurubuchi <i>et al.</i> [2000]; Tsurubuchi [2003]
k_{ji}	počítáno z (3.32)	Puech [2001]; Chilton <i>et al.</i> [2000]
k_{ij}	počítáno z (3.44)	Boffard <i>et al.</i> [2001]
k_{ion}	počítáno z (3.32)	Puech [2001]
k_{ionmet}	počítáno z (3.32)	Johnston <i>et al.</i> [1996]
k_{ct}	$6,50 \cdot 10^{-44} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$	Richeboeuf <i>et al.</i> [1998]
k_{rec3p}	$k_{\text{rec0}} = 4,25 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, \chi = 0,43$	Richeboeuf <i>et al.</i> [1998]
$k_{\text{rec4s,3d}}$	$k_{\text{rec0}} = 1,275 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, \chi = 0,43$	Richeboeuf <i>et al.</i> [1998]
k_{2b}	$1,55 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Bogaerts & Gijbels [1997]
k_{3b_m}	$5,00 \cdot 10^{-46} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ (2, 4)	Phelps [1959]
	$6,04 \cdot 10^{-46} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ (2)	Phelps [1959]
k_{3b_3}	$7,04 \cdot 10^{-45} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ (3)	Leichner [1973]
k_{3b_5}	$6,45 \cdot 10^{-46} \text{ m}^6 \text{ s}^{-1}$ (5)	Leichner [1973]
$k_{\text{H}_2^+}$	$1,79 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ricard [1996]
k_{NeH^+}	$0,51 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ricard [1996]
$k_{\text{N}_2^+}$	$7,52 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ricard [1996]
$k_{\text{NeN}_2^+}$	$0,48 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ricard [1996]
$k_{\text{O}_2^+}$	$2,50 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ricard [1996]
k_{met}	$6,40 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Bogaerts & Gijbels [1997]
	$6,8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Bezanahary <i>et al.</i> [2003]
k_{mr}	$0,38 \{p\} + 3,1 \cdot 10^{-5} \{p\}^2 \text{ s}^{-1}, [p] = \text{Pa}$	Leichner [1973]
A_{ij}		Martin <i>et al.</i> [2004]; Seaton [1998]
B_{ij}	počítáno z (3.70)	Martin <i>et al.</i> [2004]; Seaton [1998]
$A_{\text{Ne}_2^*}$	$0,197 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	Leichner [1973]
D_2N	$5,1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (300 K)	Phelps [1959]
D_4N	$5,8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (300 K)	Phelps [1959]

Tabulka 3.4: Rychlostní konstanty uvažovaných procesů s citacemi zdrojů. Případné číslo v závorce udává hladinu, pro kterou konstanta platí. Konstanty k_{3b_3} a k_{3b_5} a k_{3b_m} byly stanoveny z tlakových závislostí pro $T_n = 300 \text{ K}$. Význam konstant k_{rec0} a χ je vysvětlen v odstavci 3.4.3 rovnicí (3.110).

3.4.1 Excitační, deexcitační a ionizační srážky

Řešení Boltzmannovy kinetické rovnice

Elementární procesy, v nichž dochází ke srážkám atomů s elektrony (excitace, deexcitace, ionizace atd.), jsou obvykle popsány pomocí srážkových účinných průřezů. Ke stanovení rychlostní konstanty procesu je nutná znalost rozdělovací funkce elektronů. V této práci byla rozdělovací funkce elektronů stanovena řešením Boltzmannovy kinetické rovnice za předpokladu působení pouze elektrického pole a pro stacionární stav. V případě rotační symetrie rozdělovací funkce v rychlostním prostoru kolem směru intenzity elektrického pole je pro řešení výhodný rozvoj do Legendreových polynomů P_n v proměnné $\cos \theta$

$$f(z, v, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(z, v) P_n(\cos \theta), \quad (3.26)$$

kde θ je úhel, který svírá rychlost elektronu \vec{v} se směrem intenzity elektrického pole \vec{E} (položeného do osy z). Z rozvoje obvykle stačí vzít dva členy, vztah (3.26) se potom v energiovém vyjádření rozdělovací funkce redukuje na

$$f(z, \varepsilon, \theta) = f_0(z, \varepsilon) + f_1(z, \varepsilon) \cos \theta, \quad (3.27)$$

kde ε je energie v elektronvoltech.

Pro případ homogenního plazmatu lze pro izotropní část rozdělovací funkce $f_0(\varepsilon)$ odvodit rovnici [Trunec 1993]

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \left(\frac{E}{N} \right)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon}{\sigma_m(\varepsilon)} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) + \frac{2m_e}{M} \frac{d}{d\varepsilon} \left(\varepsilon^2 \sigma_m(\varepsilon) f_0(\varepsilon) \right) + \\ & + \sum_{i,j} \frac{n_i}{N} [(\varepsilon \pm \varepsilon_{ij}) f_0(\varepsilon \pm \varepsilon_{ij}) \sigma_{ij}(\varepsilon \pm \varepsilon_{ij}) - \varepsilon f_0(\varepsilon) \sigma_{ij}(\varepsilon)] = 0, \end{aligned} \quad (3.28)$$

kde $E = |\vec{E}|$, N je koncentrace neutrálních částic plynu, M jejich hmotnost a σ_m účinný průřez pro přenos hybnosti. ε_{ij} je kladný energiový rozdíl počátečního a koncového stavu atomu a σ_{ij} je účinný průřez nepružných srážek elektronů s částicemi o koncentraci n_i . Symbol \pm má význam $+$ při excitaci/ionizaci částic elektrony a $-$ při deexcitaci (tj. při superelastických srážkách elektronů).

Rovnici (3.28) lze řešit numericky metodou konečných diferencí v proměnné ε a stanovit tak rozdělovací funkci $f_0(\varepsilon)$. Anizotropní část rozdělovací funkce $f_1(\varepsilon)$ je v homogenním stacionárním případě rovna

$$f_1(\varepsilon) = \frac{1}{\sigma_m} \left(\frac{E}{N} \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (3.29)$$

Z hlediska srovnání výsledků s experimentem jsou důležité zejména momenty rozdělovací funkce. Normujeme-li rozdělovací funkci $f(\varepsilon)$ podle vztahu

$$\int_0^{\infty} f_0(\varepsilon)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = 1, \quad (3.30)$$

ve kterém se díky ortogonálnosti Legendreových polynomů neuplatňuje anizotropní část f_1 , pak střední energie elektronů $\langle\varepsilon\rangle$ je rovna

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^{\infty} f_0(\varepsilon)\varepsilon^{3/2}d\varepsilon, \quad (3.31)$$

rychlostní konstanta procesu k s účinným průřezem σ

$$k = \int_0^{\infty} \sigma(v)v f(v)v^2dv = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon)f_0(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon, \quad (3.32)$$

driftová rychlost elektronů

$$v_d = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} v^3 f_1(v)dv = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \left(\frac{E}{N}\right) \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma_m(\varepsilon)} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon d\varepsilon, \quad (3.33)$$

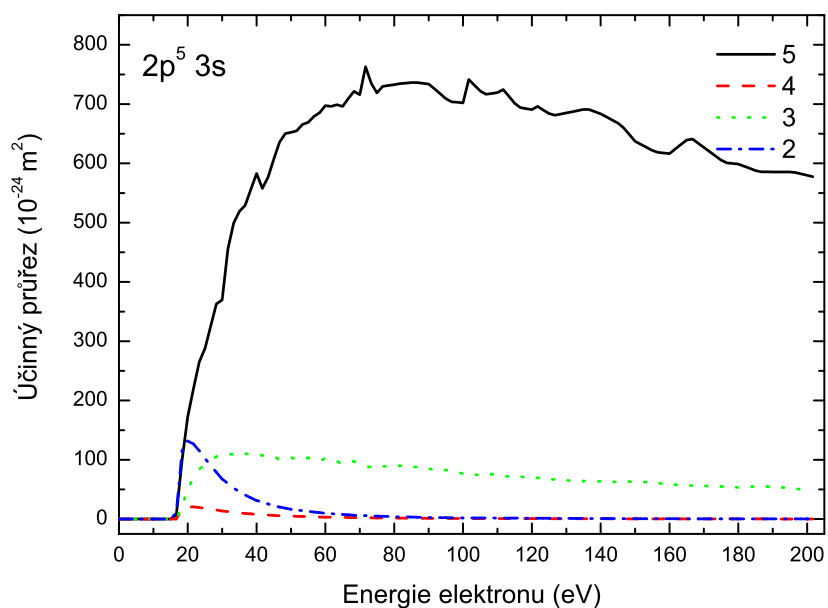
a koeficient difúze

$$D = \frac{1}{3N} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma_m(\varepsilon)} f_0(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon. \quad (3.34)$$

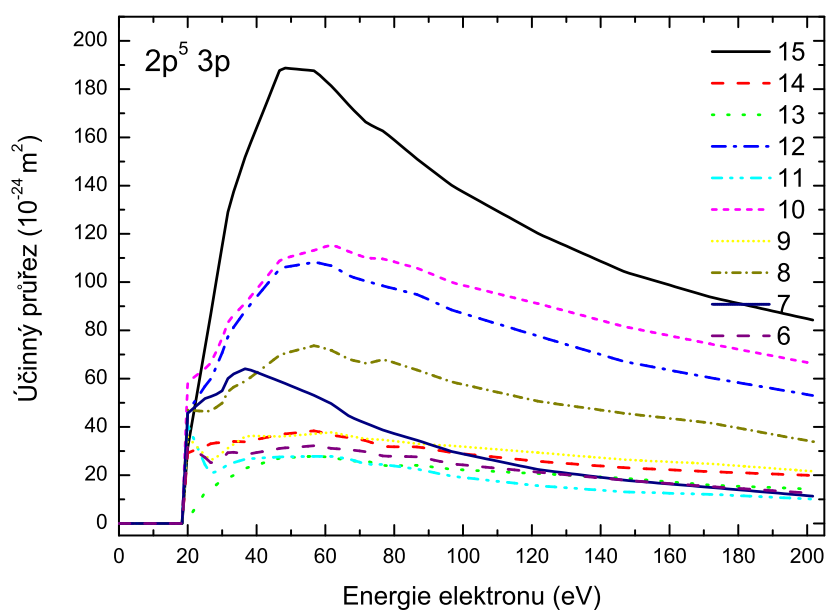
Jako nepružné srážky v rovnici (3.28) byly započteny binární excitační a ionizační srážky elektronů s neutrálními atomy v základním stavu, binární excitační, deexcitační a ionizační srážky elektronů s atomy v excitovaných stavech $2p^5 3s$ a deexcitační srážky s atomy ve vyšších stavech. Účinné průřezy excitačních srážek ze základního stavu byly převzaty z několika zdrojů. Nejprve byla testována sada účinných průřezů z prací Puech & Mizzi [1991]; Puech [2001]. Tyto účinné průřezy byly získány fitováním poloempirických závislostí účinných průřezů na správné hodnoty svazkových parametrů a měly by proto být vzájemně konzistentní. Později však byla využita nová měření excitačních účinných průřezů Tsurubuchi [2003] (dva radiační stavy $3s$), Chilton *et al.* [2000]; Stewart *et al.* [2002] (stavy $3p$, $4s$, $3d$), kterými byly nahrazeny původní účinné průřezy. Výsledná sada je na obrázcích 3.4, 3.5, 3.6 a 3.7. Účinné průřezy pro excitaci ze stavů $2p^5 3s$ byly stanoveny podle práce Boffard *et al.* [2001] (viz odstavec věnovaný rychlostním konstantám těchto srážek).

Účinné průřezy deexcitačních (tj. superelastických) srážek byly stanoveny z principu detailní rovnováhy. Tento princip požaduje, aby navzájem inverzní procesy byly stejně pravděpodobné, neboť v opačném případě by nebyla dodržena symetrie vůči inverzi času

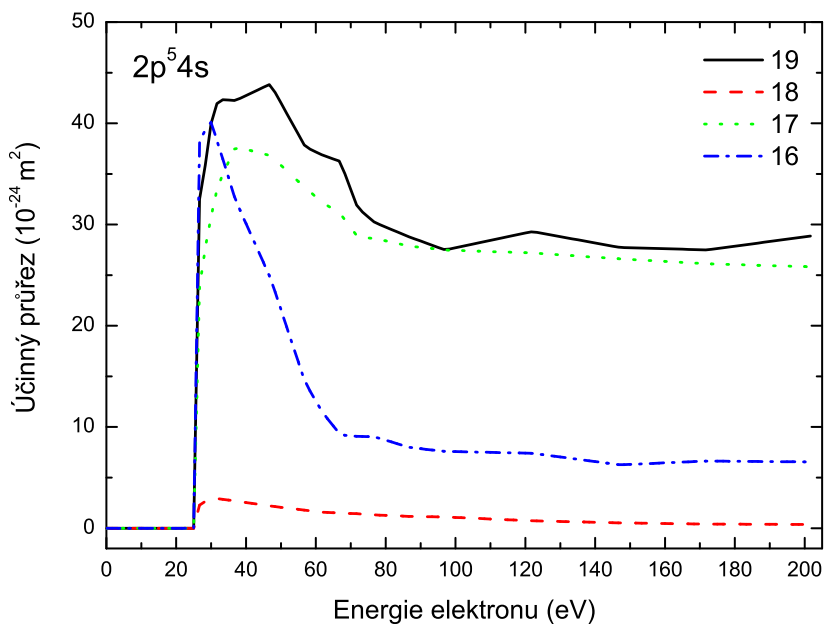
3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



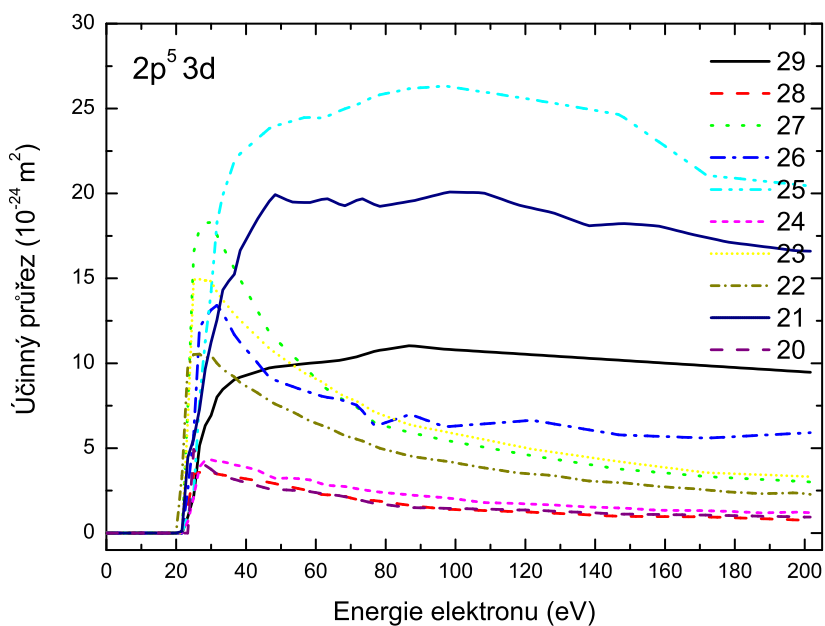
Obrázek 3.4: Excitační účinné průřezy ze základního stavu do stavů 3s. Číslo udává pořadí hladiny (viz tabulka 3.1). Převzato z prací Puech [2001]; Tsurubuchi [2003].



Obrázek 3.5: Excitační účinné průřezy ze základního stavu do stavů 3p. Číslo udává pořadí hladiny (viz tabulka 3.1). Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].

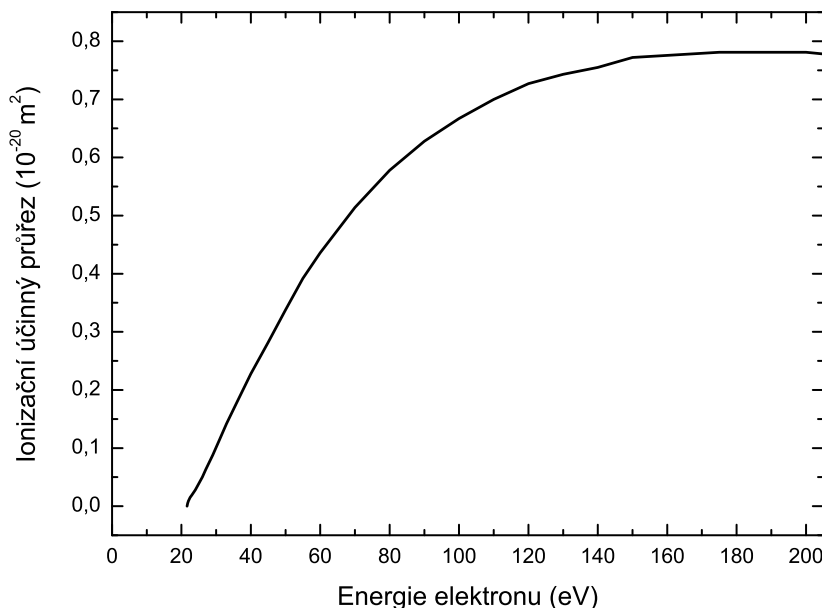


Obrázek 3.6: Excitační účinné průřezy ze základního stavu do stavů 4s. Číslo udává pořadí hladiny (viz tabulka 3.1). Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].



Obrázek 3.7: Excitační účinné průřezy ze základního stavu do stavů 3d. Číslo udává pořadí hladiny (viz tabulka 3.1). Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



Obrázek 3.8: Účinný průřez ionizačních srážek z práce Puech [2001] podle měření Rapp & Englander-Golden [1965] a Wetzl *et al.* [1987].

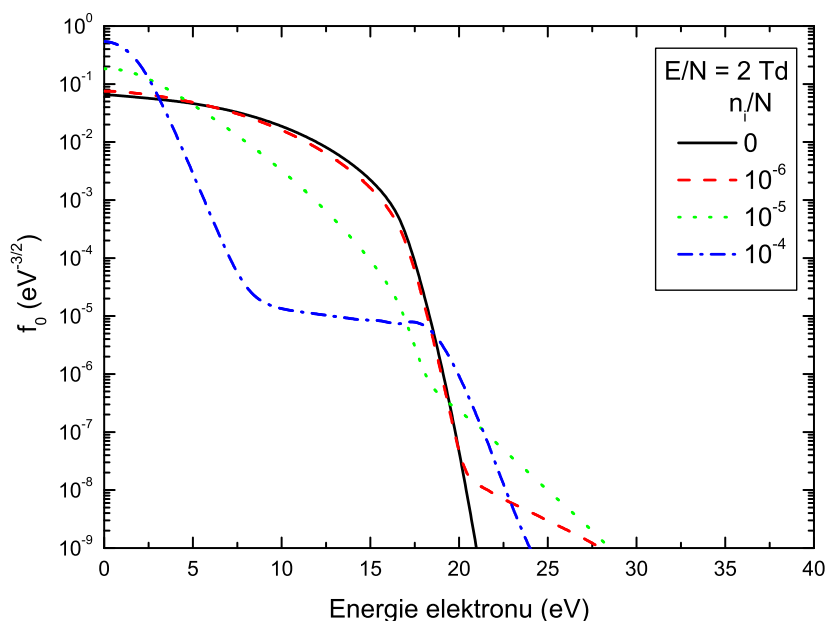
(viz např. Landau & Lifšic [1982]). Mezi deexcitačním $\sigma_{i \rightarrow j}$ a excitačním $\sigma_{j \rightarrow i}$ účinným průřezem lze potom odvodit vztah

$$\sigma_{i \rightarrow j}(\varepsilon') = \frac{g_j}{g_i} \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \sigma_{j \rightarrow i}(\varepsilon), \quad (3.35)$$

ve kterém ε a ε' je po řadě energie elektronu před a po excitační srážce způsobující v atomu přechod $j \rightarrow i$ a g_i , g_j jsou statistické váhy horního a dolního stavu.

Účinný průřez ionizačních srážek ze základního stavu (viz obrázek 3.8) byl převzat z práce Puech [2001], kde byly zkombinovány výsledky dřívějších měření Rapp & Englander-Golden [1965]; Wetzl *et al.* [1987]. Účinný průřez ionizace metastabilních stavů $2p^5 3s$ elektrony byl získán z práce Johnston *et al.* [1996]. Autor v této práci předpokládal stejný účinný průřez u obou metastabilních stavů.

Vliv srážkových procesů, jichž se účastní atomy neonu v excitovaných stavech, na tvar rozdělovací funkce elektronů lze dokumentovat obrázky 3.9 a 3.10, které zobrazují izotropní část rozdělovací funkce f_0 pro dvě hodnoty redukované intenzity elektrického pole E/N 2 a 12 Td a různé relativní koncentrace stavů $2p^5 3s$. Z obrázků je patrné, že tvar rozdělovací funkce se výrazněji mění až při relativních koncentracích $10^{-5} - 10^{-4}$ a je významný při nižších hodnotách redukované intenzity elektrického pole. Zatímco deexcitační (superelastické) srážky způsobují akceleraci elektronů, což se projevuje pře-



Obrázek 3.9: Rozdělovací funkce elektronů pro redukovanou intenzitu elektrického pole $E/N = 2 \text{ Td}$ a různou relativní koncentraci stavů $2p^5 3s$.

sunem části elektronů do energetického konce rozdělovací funkce, excitačních srážky ze stavů $2p^5 3s$ do stavů $2p^5 3p$ (s velkými účinnými průřezy) a ionizace metastabilních stavů mají za následek zvýšení podílu elektronů s nízkou hodnotou kinetické energie. Tyto poznatky jsou ve shodě s výsledky práce Hagelaar & Pitchford [2005] (pro argon). Vliv deexcitace vyšších stavů ($2p^5 3p$, $4s$, ...), jejichž koncentrace byla udržována na 10^{-6} koncentrace stavů $2p^5 3s$, byl shledán zanedbatelným.

Správnost výpočtu rozdělovací funkce byla ověřena srovnáním vypočtených parametrů s experimentálně stanovenými hodnotami. Na obrázku 3.11 je zobrazena závislost driftové rychlosti v_d na redukované intenzitě elektrického pole E/N pro dvě sady účinných průřezů. Výsledek v obou případech velmi dobře souhlasí s experimentálně stanovenými daty. Malé rozdíly mezi oběma sadami však spíše potvrzují, že driftová rychlost není příliš závislá na excitačních účinných průřezích [Puech & Mizzi 1991].

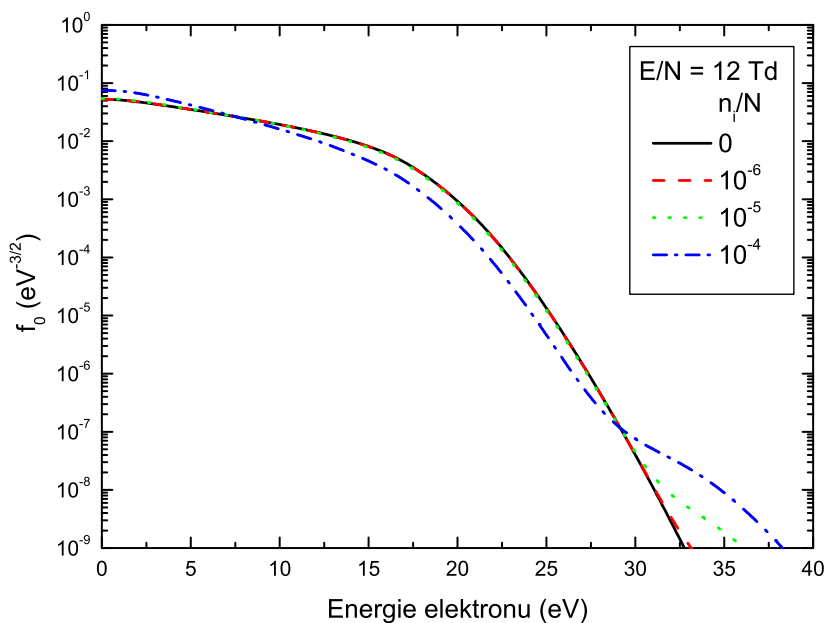
Na obrázku 3.12 je obdobné srovnání redukovaného Townsendova ionizačního koeficientu

$$\alpha/N = \frac{k_{\text{ion}}}{v_d}, \quad (3.36)$$

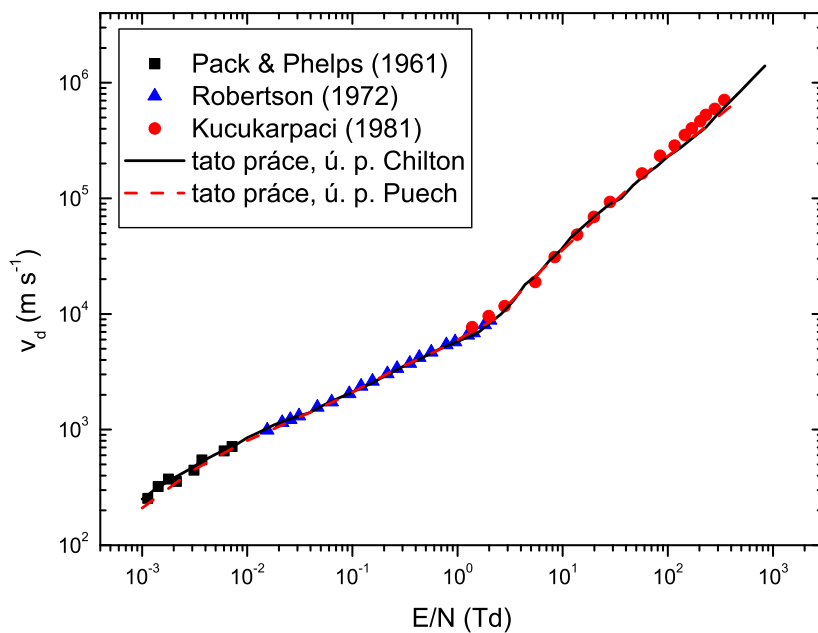
kde k_{ion} je rychlostní konstanta ionizace ze základního stavu

$$k_{\text{ion}} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{\text{ion}}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (3.37)$$

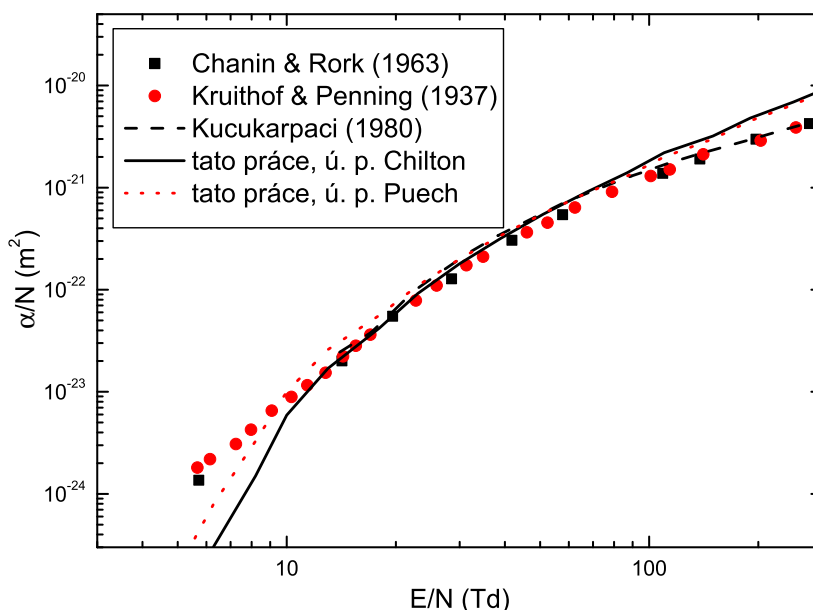
3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



Obrázek 3.10: Rozdělovací funkce elektronů pro redukovanou intenzitu elektrického pole $E/N = 12 \text{ Td}$ a různou relativní koncentraci stavů $2p^5 3s$.



Obrázek 3.11: Vypočtená závislost driftové rychlosti v_d na redukované intenzitě elektrického pole E/N pro dvě sady účinných průřezů (—, - - -) ve srovnání s výsledkem experimentu ■ Pack & Phelps [1961], \triangle Robertson [1972], \bullet Küçükarpaci *et al.* [1981].

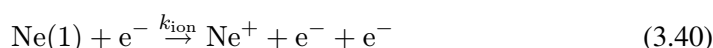
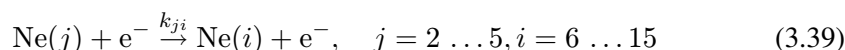
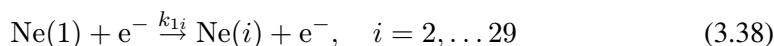


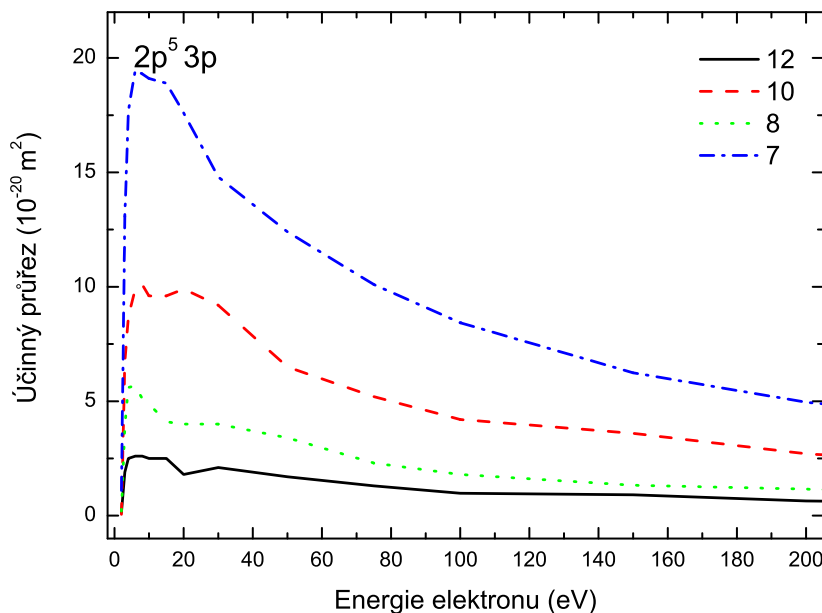
Obrázek 3.12: Závislost Townsendova ionizačního koeficientu α/N na redukované intenzitě elektrického pole E/N pro dvě sady účinných průřezů (—, ·····). Body jsou vynesena měření ■ Chanin & Rork [1963], ● Kruithof & Penning [1937] a simulace Monte-Carlo --- [Küçükarpaci *et al.* 1981].

Výpočet je uspokojivý zejména pro redukované intenzity elektrického pole v rozsahu 10–100 Td. Odlišnost měřených a vypočtených hodnot při vyšších elektrických polích lze vysvětlit omezenou znalostí měřených účinných průřezů pro vyšší energie elektronů. Naopak, podhodnocení Townsendova koeficientu při nižších elektrických polích je dáno nezapočtením příspěvků ionizací z excitovaných stavů, které však při nízkých polích, kdy je nízká střední kinetická energie elektronů, mohou hrát podstatnou roli. K naměřeným datům se pak lépe přibližuje výsledek výpočtu se starší sadou účinných průřezů z práce Puech [2001]. Tento výsledek není překvapující, neboť excitační průřez v této práci byly upravovány vzhledem k měřením Townsendova ionizačního koeficientu.

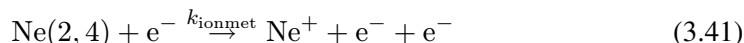
Rychlostní konstanty

Rychlostní konstanty excitačních a ionizačních srážek





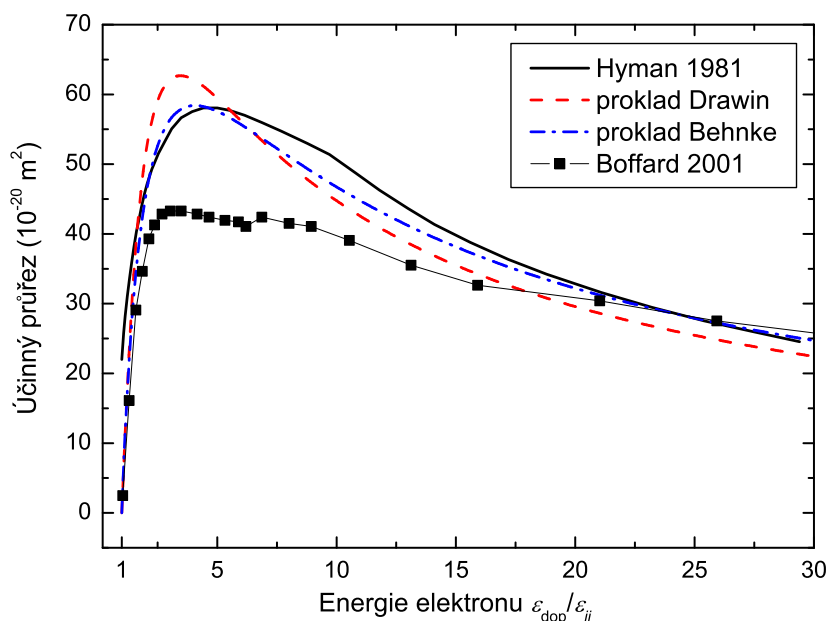
Obrázek 3.13: Excitační účinné průřezy z metastabilního stavu 2 ($1s_5$). Číslo udává cílový stav (viz tabulka 3.1). Převzato z práce Boffard *et al.* [2001].



byly stanoveny ze vztahu (3.32). Pro výpočet rychlostních konstant byly vzaty stejné účinné průřezy jako pro výpočet rozdělovací funkce v části 3.4.1.

Na populaci stavů 3p se kromě přímé excitace ze základního stavu podílí i stupňovitá excitace přes stavy 3s. Její příspěvek nelze zanedbávat, neboť její účinné průřezy jsou vlivem povolených přechodů mezi stavy 3s a 3p ve srovnání s přímými excitačními průřezy ze základního stavu až o několik řádů vyšší (srovnej obrázky 3.5 a 3.13). Naopak, při velmi nízké hodnotě redukované intenzity elektrického pole jsou stavy 3p stupňovitou excitací populovány natolik, že někteří autoři zanedbávají příspěvky přímé excitace [viz např. Behnke *et al.* 1985]. Díky reabsorpci rezonančních čar se na stupňovité excitaci mohou více podílet nejen metastabilní stavy $1s_3$ a $1s_5$, ale i radiační stavy $1s_2$ a $1s_4$.

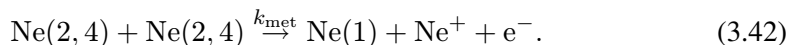
Účinné průřezy pro excitaci ze stavů 3s, publikované různými autory, jsou značně rozdílné. Některé výsledky se liší i faktorem 3. Navíc naprostá většina publikovaných výsledků se omezuje jen na účinné průřezy opticky povolených přechodů. Jako základ byly vybrány měřené průřezy pro excitaci z metastabilního stavu 2 ($1s_5$) do stavů 7 ($2p_9$), 8 ($2p_8$), 10 ($2p_6$) a 12 ($2p_4$), které v nedávné době publikoval Boffard *et al.* [2001]. Maximální hodnoty těchto průřezů většinou dobře souhlasí s výsledky starších prací Leveau *et al.* [1977]; Hyman [1981]. Ostatní účinné průřezy byly stanoveny škálováním



Obrázek 3.14: Celkový účinný průřez z práce Hyman [1981] ve srovnání s vypočteným celkovým průřezem z průřezu $1s_5-2p_9$ z práce Boffard *et al.* [2001]. Další křivky ukazují proklad Hymanova průřezu závislostmi navrženými Drawinem a Behnkem.

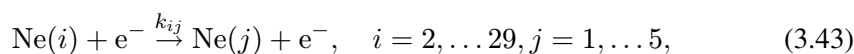
účinného průřezu pro excitaci $1s_5-2p_9$. Podle práce Boffard [2005] se účinné průřezy i při nízkých energiích elektronů, kdy již neplatí Bornova-Betheova aproximace, velmi dobře škálují se silou oscilátoru. Výsledky tohoto postupu souhlasí i s výpočty učiněnými na základě poměru obsazení obou metastabilních stavů $3s$ při experimentech. Škálování Hymanova průměrného průřezu pro přechody $3s-3p$ [Hyman 1981] (viz obrázek 3.14) vedlo k rozdílnému účinnému průřezu excitace $1s_5-2p_9$, a tedy i k rozdílným rychlostním konstantám. Pro získání konzistentní množiny byl proto škálován Boffardův účinný průřez $1s_5-2p_9$. Srovnání výsledků obou škálování ukazuje obrázek 3.15.

Ke vzniku iontů Ne^+ dochází kromě ionizačních srážek s elektrony chemoionizací při dvojných srážkách těžkých částic v excitovaných stavech

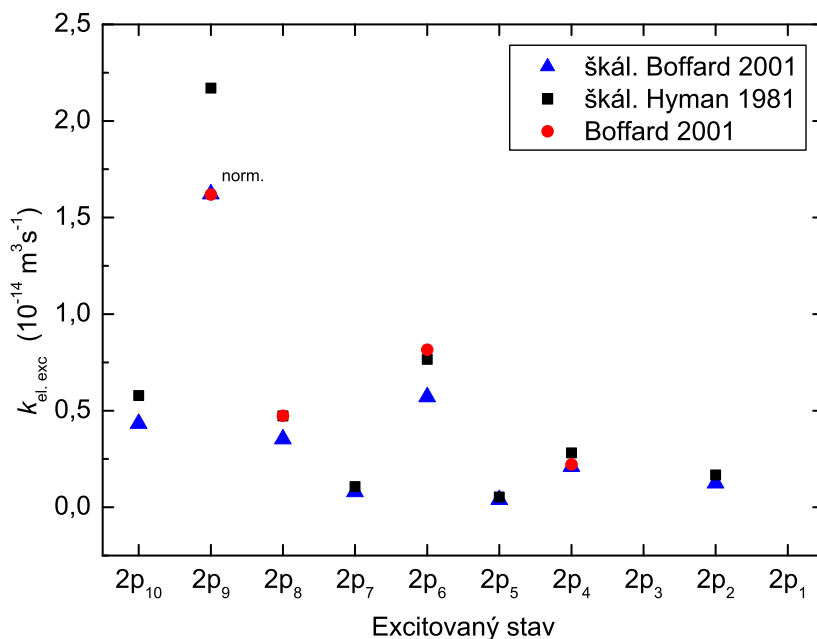


Chemoionizace je pravděpodobným procesem v případě metastabilních částic, za atmosférického tlaku se však opět vlivem reabsorbce mohou uplatňovat i částice v rezonančních stavech.

Rychlostní konstanty deexcitačních srážek



3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



Obrázek 3.15: Rychlostní konstanty stupňovité excitace vypočtené ze dvou sad účinných průřezů, stanovených škálováním různého účinného průřezu.

při nichž excitovaný atom přechází do základního, resp. nižšího excitovaného stavu, byly stanoveny z principu detailní rovnováhy (3.35). Je-li ε a ε' po řadě energie elektronu před a po excitační srážce $j \rightarrow i$ s účinným průřezem $\sigma_{j \rightarrow i}$, pak pro rychlostní konstantu opačného deexcitačního procesu dostaneme

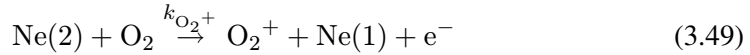
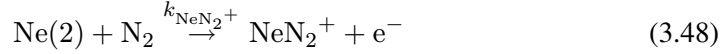
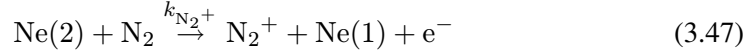
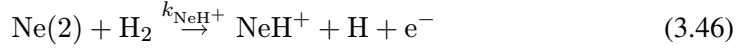
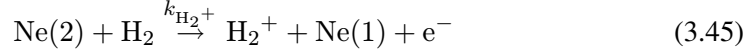
$$k_{i \rightarrow j} = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{i \rightarrow j}(\varepsilon') f_0(\varepsilon') \varepsilon' d\varepsilon' = \sqrt{\frac{2e}{m_e} \frac{g_j}{g_i}} \int_{\varepsilon_{ij}}^\infty \sigma_{j \rightarrow i}(\varepsilon) f_0(\varepsilon - \varepsilon_{ij}) \varepsilon d\varepsilon, \quad (3.44)$$

v němž $\varepsilon_{ij} = \varepsilon - \varepsilon'$ je zisk energie elektronu při deexcitační srážce a g_i, g_j jsou statistické váhy horního a dolního stavu.

Penningovská ionizace

Další příčinou depopulace excitovaných stavů je Penningovská ionizace, při které je částice příměsi plynu ionizována a případně disociována ve srážce s metastabilním atomem vzácného plynu. Vznikne-li pouze iont a elektron, mluvíme spíše o asociativní ionizaci. Protože v difúzním DB výboji je Penningovská ionizace považována za velmi důležitou pro udržení difúzního režimu (viz kapitola 2), je v modelu rovněž zahrnuta. Ve výboji je předpokládána přítomnost molekul vodíku, dusíku a kyslíku, které představují

nečistoty v nosném plynu. Uvažovány jsou následující procesy [Ricard 1996]:



Rychlostní konstanty jsou uvedeny v tabulce 3.4.

3.4.2 Zářivé procesy

Pravděpodobnost přechodu

Pro odvození pravděpodobnosti přechodu mezi dvěma atomovými stavy se využívá poruchové teorie [Thorne *et al.* 1999; Davydov 1978]. Systém, popsáný časově nezávislým hamiltoniánem \hat{H}_0 , interaguje v čase $0 \leq t' \leq t$ s elektromagnetickým polem, které je v celkovém hamiltoniánu \hat{H} popsáno časově závislým operátorem poruchy $\hat{W}(t')$:

$$\hat{H} = \begin{cases} \hat{H}_0 + \hat{W}(t'), & 0 \leq t' \leq t \\ \hat{H}_0, & t' < 0, t' > t. \end{cases} \quad (3.50)$$

Řešení časové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t'} \quad (3.51)$$

Lze vyjádřit ve formě lineární kombinace stacionárních stavů $\phi_k(\vec{r})$ neporušeného hamiltoniánu \hat{H}_0 :

$$\psi(\vec{r}, t') = \sum_k c_k(t') \phi_k(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t'}. \quad (3.52)$$

Stačí tedy nalézt koeficienty $c_k(t')$ měnící se s působením poruchy. Jestliže $|c_k(t')|^2$ má význam pravděpodobnosti nalezení systému ve stavu $\phi_k(\vec{r})$ v čase t' a systém byl na počátku (v čase $t' = 0$) ve stavu ϕ_i , potom $|c_f(t)|^2$ má význam pravděpodobnosti přechodu systému ze stavu ϕ_i do stavu ϕ_f .

Dosazením (3.50), (3.52) do (3.51) po úpravách dostaneme pro $c_f(t')$ v prvním přiblížení rovnici

$$i\hbar \frac{dc_f(t')}{dt'} = \langle f | \hat{W} | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) t'}. \quad (3.53)$$

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

V prvním přiblížení, aplikovatelném při slabém působení pole, má rovnice (3.53) řešení

$$c_{fi}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{W}(t') | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'} dt' \quad (3.54)$$

a pravděpodobnost přechodu systému ze stavu ϕ_i do stavu ϕ_f je pak

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle f | \hat{W}(t') | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'} dt' \right|^2. \quad (3.55)$$

Operátor poruchy má v případě interakce jediného elektronu v atomu s elektromagnetickým polem tvar

$$\hat{W}(t) = \frac{e}{m_e} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2, \quad (3.56)$$

kde $\hat{\vec{A}}$ je operátor vektorového potenciálu pole, $\hat{\vec{p}}$ operátor hybnosti elektronu a m_e jeho hmotnost. V našem případě je zajímavý pouze jeho první člen odpovídající jednofotonovým procesům. Vektorový potenciál \vec{A} rovinné elektromagnetické vlny o frekvenci ω má tvar

$$\vec{A}(t) = \frac{\vec{A}_0}{2} [e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} + e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})}], \quad (3.57)$$

kde \vec{q} je vlnový vektor. S ohledem na malý rozměr atomu vůči vlnové délce optického záření lze zanedbat závislost \vec{A} na prostorové souřadnici

$$e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 1 - i\vec{q} \cdot \vec{r} - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{2} \approx 1, \quad |\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (3.58)$$

což odpovídá aproximaci dipólového záření. Dosazením (3.56), (3.57) a (3.58) do (3.55) a vyjádřením vektorového potenciálu pomocí hustoty energie vlny (lineárně polarizované ve směru jednotkového vektoru \vec{e}^0)

$$\vec{A}_0 = \sqrt{\frac{2\rho}{\epsilon_0\omega^2}} \vec{e}^0 \quad (3.59)$$

po integraci přes t' dostaneme pro $t \gg 1/\omega_0$ vztah

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{\epsilon_0\hbar^2\omega_0^2} |\langle f | \frac{e}{m_e} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{e}^0 | i \rangle|^2 \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}, \quad (3.60)$$

$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)$. Po vyjádření operátoru $\hat{\vec{p}}$ a rozšíření vztahu (3.60) na nepolarizované záření je pravděpodobnost přechodu rovna

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{3\epsilon_0\hbar^2} |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2 \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (3.61)$$

Kvadrát absolutní hodnoty maticového elementu

$$S_{if} = |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2 = |\langle f | ex | i \rangle|^2 + |\langle f | ey | i \rangle|^2 + |\langle f | ez | i \rangle|^2 \quad (3.62)$$

se nazývá silou čáry (resp. dipólového přechodu). V případě degenerace koncového stavu je třeba sečíst přechody do různých koncových stavů. Definujeme-li sílu čáry symetricky

$$S = S_{if} = S_{fi} = \sum_{m_f} \sum_{m_i} |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2, \quad (3.63)$$

musíme výsledek dělit degenerací počátečního stavu

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{3\epsilon_0 \hbar^2 g_i} S_{if} \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (3.64)$$

Einsteinův koeficient B

Jestliže energie záření je spojitě rozdělena mezi určitý rozsah frekvencí $\Delta\omega$, je pravděpodobnost přechodu dána integrací přes možné frekvence

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2S_{if}}{3\epsilon_0 \hbar^2 g_i} \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2} d\omega. \quad (3.65)$$

Pokud $t \gg 1/\Delta\omega$, lze zlomek v integrandu nahradit Diracovou delta-funkcí

$$\delta(\omega - \omega_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2}{\pi} \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2 t}. \quad (3.66)$$

Dostaneme tak výraz

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \frac{S_{if}}{g_i} t \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} \rho(\omega) \delta(\omega - \omega_0) d\omega, \quad (3.67)$$

který je po integraci roven

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} \frac{S_{if}}{g_i} t \rho(\omega_0). \quad (3.68)$$

Rovnice (3.68) ukazuje, že v rámci platnosti výše použitých předpokladů pravděpodobnost přechodu roste s dobou trvání poruchy. Konstantní podíl $|c_{fi}(t)|^2/t$ určující počet

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

přechodů za jednotku času se nazývá Einsteinovým koeficientem B . V případě absorpce záření ($i = 1, f = 2$)¹² je

$$B_{12} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} \frac{S_{12}}{g_1}, \quad [B] = \text{m}^3 \text{Hz J}^{-1} \text{s}^{-1}. \quad (3.69)$$

Při stimulované emisi

$$B_{21} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} \frac{S_{21}}{g_2}. \quad (3.70)$$

Protože $S_{12} = S_{21}$ (3.63), mezi Einsteinovými koeficienty B platí vztah

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}. \quad (3.71)$$

Rychlost absorpčního procesu lze tedy stanovit z Einsteinova koeficientu B_{12} a z hustoty záření ve středu spektrální čáry:

$$B_{12} \rho f(\omega_0). \quad (3.72)$$

Einsteinův koeficient A

Na rozdíl od absorpce či stimulované emise je spontánní emise charakteristická zářivým přechodem, který nastává samovolně bez nutné přítomnosti elektrického pole (viz obr. 3.16). Počet takovýchto přechodů za jednotku času je udáván Einsteinovým koeficientem spontánní emise A . Výše uvedená teorie však jev spontánní emise nezahrnuje, neboť dosadíme-li za $\rho(\omega) = 0$, dostaneme nulovou pravděpodobnost přechodu do dolního stavu.

Pro stanovení koeficientu A lze aplikovat Einsteinovu teorii pravděpodobností přechodů na případ termodynamické rovnováhy, při které jsou procesy emise a absorpce vzájemně vyváženy. Hustota $\rho(\omega)$ v Einsteinově teorii je však zároveň dána Planckovým vyzařovacím zákonem. Srovnáním obou dostaneme následující vztahy mezi koeficienty [Loudon 2000]:

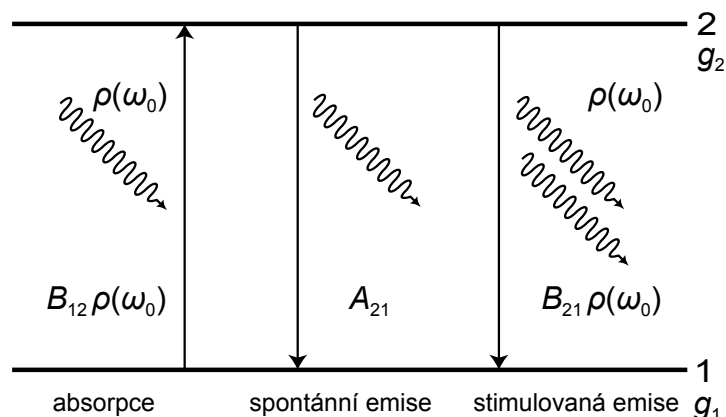
$$A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{21} \quad (3.73)$$

a již dříve uvedený vztah (3.71)

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}. \quad (3.74)$$

¹V následujících vztazích je pro lepší čitelnost použito značení dvouhladinového atomu: 1 – dolní stav, 2 – horní stav.

²Zatímco indexy v maticových prvcích se obvykle píší v pořadí X_{fi} s počátečním stavem na konci, u Einsteinových koeficientů je index počátečního stavu na prvním místě.



Obrázek 3.16: Radiační procesy v modelu dvouhladinového atomu. Přidružené výrazy udávají počty přechodů za sekundu.

Činitel

$$\rho_s(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \quad (3.75)$$

v rovnici (3.70) má význam saturační hustoty záření, při které jsou vyrovnány rychlosti deexcitace horního stavu spontánní a stimulovanou emisí záření. Po dosazení (3.70) do (3.73) dostaneme

$$A_{21} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \frac{S}{g_2}. \quad (3.76)$$

Absorpční koeficient $k(\omega)$

Zatímco Einsteinův koeficient B určuje vliv absorpce na časovou závislost hustoty energie záření, vývoj intenzity záření vlivem absorpce v prostoru je popisován pomocí absorpčního koeficientu (resp. koeficientu zeslabení). V případě záření o hustotě $\rho(\omega) \ll \rho_s(\omega)$ (deexcitace probíhá především spontánní emisí) je úbytek intenzity záření $I(\omega)$ šířícího se podél osy z po průchodu absorbujícím médiem jednotkové tloušťky roven

$$\frac{\partial I(\omega)}{\partial z} = -k(\omega)I(\omega), \quad (3.77)$$

kde $k(\omega)$ je absorpční koeficient média pro frekvenci ω . Integrací přes homogenní vrstvu o tloušťce l dostaneme

$$I_l(\omega) = I_0(\omega)e^{-k(\omega)l}, \quad (3.78)$$

kde $I_0(\omega)$ je intenzita záření vstupujícího do vrstvy.

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

Rychlost prostorové změny intenzity záření v rovnici (3.77) musí odpovídat časové změně hustoty záření

$$\frac{\partial I(\omega)}{\partial z} = \frac{\partial I(\omega)}{c \partial t} = \frac{\partial \varrho(\omega)}{\partial t}. \quad (3.79)$$

Tu lze ovšem (bez uvážení vlivu stimulované emise) stanovit z Einsteinovy teorie jako

$$\frac{\partial \varrho(\omega)}{\partial t} = -n_1 B_{12} \varrho(\omega_0) \hbar \omega f(\omega) \quad (3.80)$$

kde $f(\omega)$ je spektrální profil. Srovnáním (3.77) a (3.80) s $I(\omega) = I(\omega_0)$ dostaneme vztah

$$k(\omega) = n_1 B_{12} \frac{\hbar \omega}{c} f(\omega), \quad (3.81)$$

ze kterého lze na základě znalosti Einsteinova koeficientu B stanovit koeficient absorpce $k(\omega)$. Tabelován je ale obvykle Einsteinův koeficient A , aplikací vztahů (3.70) a (3.69) lze potom dospět ke konečnému výsledku

$$k(\omega) = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} n_1 \frac{g_2}{g_1} A_{21} f(\omega). \quad (3.82)$$

Experimentálně se ale Einsteinův koeficient B stanovuje právě naopak z měření absorpčního koeficientu. Integrací rovnice (3.81) s přihlédnutím k (3.24) dostaneme

$$\int \frac{k(\omega)}{\hbar \omega} c d\omega = n_1 B_{12}. \quad (3.83)$$

U atomových čar je Einsteinův koeficient B jednoduše úměrný celkové ploše pod křivkou absorpčního koeficientu

$$\int_{\text{profil}} k(\omega) d\omega = n_1 B_{12} \frac{\hbar \omega_0}{c}. \quad (3.84)$$

Síla oscilátoru f

Další stále používanou veličinou z klasické teorie absorpce, alternativní k Einsteinovým koeficientům a často se vyskytující v původních pracích, je síla oscilátoru. Je to bezrozměrné číslo udávající zlomek „atomového oscilátoru“ připadající na rezonanční frekvenci (nebo optický přechod). Její výhodou je jednoduchost posouzení relativní intenzity přechodu v rámci atomu – je blízka jedné pro silné rezonanční přechody. Síla oscilátoru f je implicitně vztažena k absorpci, $f = f_{12}$, pro emisi se používá přepočít

$$f_{21} = -\frac{g_1}{g_2} f_{12}. \quad (3.85)$$

Součin $g_i f_{if}$ je až na znaménko nezávislý na směru přechodu. Je proto (nebo jeho dekadický logaritmus $\log_{10}(gf)$) častým způsobem záznamu síly oscilátoru v databázích [např. Martin *et al.* 2004].

Mezi Einsteinovými koeficienty a silou oscilátoru lze v soustavě SI převádět podle následujících vztahů (platných pro koeficient B vztažený na hustotu záření na jednotkový interval úhlové frekvence):

$$B_{12} = \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0 m_e \hbar \omega} f \quad B_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0 m_e \hbar \omega} f \quad A_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{e^2 \omega^2}{2\pi \epsilon_0 m_e c^3} f. \quad (3.86)$$

Spontánní emise záření

Einsteinův koeficient A_{if} může sloužit ke stanovení intenzity záření vznikajícího při přechodu. Je-li koncentrace horního excitovaného stavu n_i , pak pro koeficient emise přechodu $i \rightarrow f$ dostaneme

$$j_{if}(\omega) = n_i A_{if} \frac{\hbar \omega}{4\pi} f(\omega). \quad (3.87)$$

Spektrální zář sloupce opticky tenkého homogenního plazmatu délky l je potom [Thorne *et al.* 1999]

$$L_{if}(\omega) = \int_0^l j_{if}(\omega) dx = n_i A_{if} \frac{\hbar \omega}{4\pi} f(\omega) l \quad (3.88)$$

a hustota zářivé energie

$$Q_{if}(\omega) = n_i A_{if} \frac{\hbar \omega}{c} f(\omega) l. \quad (3.89)$$

Absorpce záření

Záření emitované výbojem vzniká v různých hloubkách výboje. Během cesty k povrchu mohou být fotony opakovaně absorbovány a vyzařovány okolními atomy. U nehomogenního plazmatu se to projevuje jevy, jako je např. samozvrat čáry. Ale i v případě homogenního plazmatu je reabsorpce záření důležitým jevem, neboť díky ní se snižuje pravděpodobnost radiačních přechodů na silně populované hladiny a naopak roste pravděpodobnost přechodů na hladiny méně populované. Tento efekt je zvláště významný u přechodů z rezonančních hladin 3, 5 (3s) a z dalších rezonančních³ hladin 17, 19 (4s), 21, 25, 29 (3d) atd. Reabsorpce přechodů z rezonančních stavů 3s má na intenzitu přechodů 3p→3s, zkoumaných v této práci, vliv prostřednictvím stupňovité excitace přes tyto stavy. Reabsorpce přechodů ze stavů vyšších než ze stavů 3p pak ovlivňuje intenzitu měřených přechodů 3p→3s prostřednictvím kaskádních příspěvků k excitaci stavů 3p.

³Ve shodě s jinými autory [např. Stewart *et al.* 2002] je termín rezonanční hladina (*resonance level*) vyhrazen pouze pro nejnižší hladiny, depopulované intenzivními zářivými přechody do základního stavu. Pro vyšší hladiny, principiálně také rezonanční, je používán termín rezonanční hladina (*resonant level*).

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

Vliv reabsorpce záření je v srážkově-radiačních modelech obvykle stanoven pomocí tzv. *escape* faktorů. Avšak na základě výše uvedené teorie interakce záření s atomem by absorpci záření mělo být možné započítat jako samostatný elementární proces s pravděpodobností určenou součinem hustoty záření produkovaného výbojem a Einsteinova koeficientu B . Hustota energie záření ve středu čáry s Voigtovým profilem je

$$\varrho^V(\omega_0) = n_i A_{ij} f^V(\omega_0) \frac{\hbar \omega_0}{c} l. \quad (3.90)$$

Počet absorpčních přechodů mezi dvěma stavy i, j (j je dolní stav) v jednotce objemu je potom dán výrazem

$$n_j B_{ji} \varrho^V(\omega_0) = n_i n_j A_{ij} B_{ji} f^V(\omega_0) \frac{\hbar \omega_0}{c} l, \quad (3.91)$$

který je smíšený vzhledem ke koncentracím n_i a n_j . Balanční rovnice se potom řeší iteračně, nebo je nutné jejich řešení převést na hledání stacionárního stavu odpovídající diferenciální rovnice (viz část 3.5).

Testováním však bylo zjištěno, že tento přístup dává ve srovnání s přístupem pomocí *escape* faktorů srovnatelné výsledky pouze v případě velmi nízkých koncentrací excitovaných stavů. Při běžných koncentracích plynoucích z řešení balančních rovnic jsou členy popisující absorpci většiny čar natolik velké, že prakticky dochází k absorpci veškerého záření, což je u přechodů 3p-3s v rozporu s experimentem. Ve výpočtech byla absorpce proto stanovena pomocí *escape* faktorů.

Escape faktor Λ lze pro danou geometrii výboje a rozšíření čar obdržet řešením integrodiferenciální Holsteinovy rovnice pro koncentraci excitovaného stavu $n(\vec{r})$

$$\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial t} = -A n(\vec{r}) + \int n(\vec{r}') G(\vec{r}', \vec{r}) d\vec{r}', \quad (3.92)$$

která vyjadřuje změnu populace excitovaného stavu v místě \vec{r} spontánní emisí v tomto místě (A je pravděpodobnost záření excitovaného stavu za čas) a absorpcí záření v témže místě, které ale bylo původně vyzářené v místě \vec{r}' . Veličina $G(\vec{r}', \vec{r})$ má potom význam pravděpodobnosti druhého jevu [Holstein 1947]. Obecné řešení rovnice (3.92) má tvar řady

$$n(\vec{r}, t) = \sum_j c_j n_j(\vec{r}) e^{-\Lambda_j A t}, \quad (3.93)$$

ve které Λ_j jsou *escape* faktory příslušné k vlastním funkcím n_j a c_j jsou konstanty dané počátečními podmínkami. Často se však pro opravu Einsteinova koeficientu A bere pouze nultý, nejmaleji klesající člen řady a tedy

$$\Lambda = \Lambda_0. \quad (3.94)$$

Escape faktor pro Dopplerovsky rozšířenou čáru opticky hustší vrstvy plazmatu odvodil už Holstein [1947]

$$\Lambda_{\text{vrstva}}^{\text{D}} = \frac{1.06}{k_0 L \sqrt{\ln k_0 L/2}}, \quad (3.95)$$

kde k_0 je hodnota absorpčního koeficientu ve středu čáry a L je tloušťka vrstvy. Pro válcové plazma stačí vzít $R \approx L/2$. *Escape* faktory Lorentzovsky rozšířené čáry jsou pro $\Lambda \ll 1$ přibližně rovny [Griem 1997]

$$\Lambda_{\text{vrstva}}^{\text{L}} = \frac{0.37}{\sqrt{k_0 L}}, \quad \Lambda_{\text{válec}}^{\text{L}} = \frac{0.35}{\sqrt{k_0 R}}. \quad (3.96)$$

Výše uvedené vztahy mohou být při nižších optických hustotách zatíženy velkou chybou. Pro široký rozsah optických hustot platí vztah [Fujimoto 1979]

$$\Lambda_{\text{válec}}^{\text{D}} = \frac{1,92 - \frac{1,3}{1+(k_0 R)^{6/5}}}{(k_0 R + 0,62) \sqrt{\pi \ln(1,375 + k_0 R)}}, \quad (3.97)$$

který však platí pro Dopplerův profil a cylindrickou geometrii výboje. Transmisní koeficient (na kterém závisí *escape* faktor) pro čáry s Dopplerovým a současně srážkovým rozšířením stanovil Walsh [1959]. Praktické vztahy pro stanovení *escape* faktorů pro výboj s rovinnou, cylindrickou a sférickou geometrií a Dopplerův, Lorentzův a Voigtův profil platné pro široký rozsah optických hustot publikovali Molisch *et al.* [1992] a Molisch *et al.* [1993]. Existují i postupy převádějící problém na řešení Schrödingerovy rovnice [např. Bezuglov *et al.* 1998, 1999, 2001].

V této práci byl *escape* faktor započítán podle novějších prací Molisch *et al.* [1992, 1993]. Podle nich je *trapping* faktor spektrální čáry s Dopplerovým profilem g^{D} , Lorentzovým profilem g^{L} a Voigtovým profilem g^{V} dán vztahy (*trapping* faktor je převrácená hodnota *escape* faktoru)

$$\begin{aligned} g^{\text{D}}(k_0 R) &= 1 + \frac{1}{m_j^{\text{D}}} k_0 R \sqrt{\ln\left(\frac{k_0 R}{2} + e\right)} - \frac{c_{0,j}^{\text{D}} k_0 R \ln(k_0 R) + c_{1,j}^{\text{D}} k_0 R + c_{2,j}^{\text{D}} (k_0 R)^2}{1 + c_{3,j}^{\text{D}} k_0 R + c_{4,j}^{\text{D}} (k_0 R)^2} \\ g^{\text{L}}(k_0 R) &= \frac{1}{m_j^{\text{L}}} \sqrt{\pi k_0 R + (m_j^{\text{L}})^2} - \frac{c_{0,j}^{\text{L}} k_0 R \ln k_0 R + c_{1,j}^{\text{L}} k_0 R + c_{2,j}^{\text{L}} (k_0 R)^2}{1 + c_{3,j}^{\text{L}} k_0 R + c_{4,j}^{\text{L}} (k_0 R)^2} \\ g^{\text{m}}(k_0 R) &= 1 - \frac{1,5}{a+1} \left(\frac{k_0 R}{k_0 R + \alpha m_j^{\text{D}}/m_j^{\text{L}}} - \frac{k_0 R}{k_0 R + \beta m_j^{\text{D}}/m_j^{\text{L}}} \right) \\ g^{\text{B}}(k_0 R) &= 1 + \frac{1}{a} \sqrt{\pi \ln(k_0 R + e)} m_j^{\text{L}}/m_j^{\text{D}} \\ g^{\text{A}}(k_0 R) &= g^{\text{L}} \left(\frac{k_0 R}{a\sqrt{\pi}} \right) / g^{\text{B}}(k_0 R) \end{aligned}$$

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

i	0	1	0	3	4
$c_{i,0}^D$	$-4,447 \cdot 10^{-3}$	$2,464 \cdot 10^{-1}$	$-2,139 \cdot 10^{-4}$	$1,650 \cdot 10^{-2}$	$6,570 \cdot 10^{-6}$
$c_{i,0}^L$	$1,204 \cdot 10^{-1}$	$8,738 \cdot 10^{-1}$	$-3,321 \cdot 10^{-3}$	1,877	$1,166 \cdot 10^{-1}$
m_0^D	$8,889 \cdot 10^{-1}$	α	4		
m_0^L	1,1227	β	12		

Tabulka 3.5: Konstanty pro výpočet *trapping* faktoru výboje válcové geometrie. Převzato z Molisch *et al.* [1993].

$$\frac{1}{g^V(k_0R)} = \frac{e^{-g^A(k_0R)}}{g^D(k_0R)} \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{g^A(k_0R)}{(1 + k_0R/m_j^D)^2} \right) + \frac{\text{erf}[g^A(k_0R)]}{g^L[k_0R/(a\sqrt{\pi})]g^m(k_0R)}$$

$$\Lambda^V(k_0R) = \frac{1}{g^V(k_0R)} \quad (3.98)$$

kde $c_{i,j}^X$, m_j^X jsou koeficienty příslušné vlastní funkci n_j . Pro nejnižší řád ($j = 0$) jsou udány v tabulce 3.5. Koeficienty α a β udávají geometrii výboje (viz též 3.5), a je charakteristika Voigtova profilu (3.20), viz (3.23), daná poměrem pološířek Lorentzovského a Dopplerovského rozšíření. Pološířka Dopplerova rozšíření spektrální čáry (FWHM) je rovna

$$\Delta\lambda^D = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2k_b T_n \ln 2}{M}} \lambda, \quad (3.99)$$

kde T_n je teplota neutrálního plynu a M hmotnost atomů. Do pološířky Lorentzova profilu bylo započítáno přirozené a srážkové rozšíření spektrální čáry. Pološířka přirozeného rozšíření čáry mezi stavy i a j je rovna

$$\Delta\lambda^N = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \left(\sum_k A_{ik} + \sum_k A_{jk} \right). \quad (3.100)$$

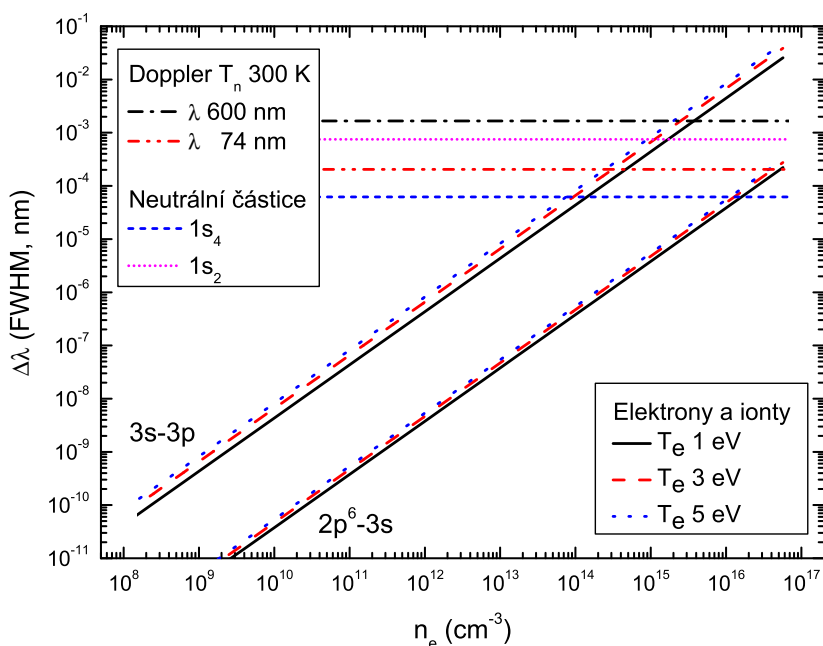
Rozšíření spektrální čáry elektrony a ionty kvadratickým Starkovým jevem bylo stanoveno ze vztahu [Huddleston & Leonard 1967; Kasabov & Eliseev 1973]

$$\Delta\lambda^S = 2 \cdot 10^{-17} w n_e [1 + 1,75 \cdot 10^{-4} \alpha n_e^{1/4} (1 - 0,75R)], \quad (3.101)$$

který udává FWHM Lorentzovské čáry v nanometrech. R je poměr střední vzdálenosti mezi ionty a Debyeova poloměru

$$R = 9,0 \cdot 10^{-2} T_e^{-1/2} n_e^{1/6}, \quad (3.102)$$

koncentrace elektronů n_e je v jednotkách cm^{-3} . Konstanty rozšíření čáry w a α byly získány interpolací v tabulkách Kasabov & Eliseev [1973]. Průměrná závislost pološířky



Obrázek 3.17: Závislost pološířky přechodů $3s \rightarrow 3p$ a $3s \rightarrow 2p^6$ na koncentraci elektronů. w a α byly převzaty z Kasabov & Eliseev [1973]; Griem [1974]. Rezonanční rozšíření bylo vypočteno pro $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa a $T_n = 300$ K.

srážkového rozšíření na koncentraci elektronů ($3 \cdot 10^{11}$) je pro přechody $3s \rightarrow 3p$ a $3s \rightarrow 2p^6$ pro několik hodnot teploty elektronů vynesena na obrázku 3.17. Z obrázku je patrné, že závislost na teplotě elektronů je velmi slabá. Dvě vodorovné čerchované čáry udávají pro teplotu neutrálního plynu $T_n = 300$ K a dvě vlnové délky $\lambda \approx 600$ nm a 74 nm odpovídající pološířku Dopplerova rozšíření. Pro předpokládané koncentrace elektronů v difúzním dielektrickém bariérovém výboji za atmosférického tlaku ($n_e \approx (10^{10} - 10^{12}) \text{ cm}^{-3}$ v případě helia [Massines *et al.* 1998; Golubovskii *et al.* 2003]) je srážkové rozšíření elektrony a ionty ve srovnání s Dopplerovým (ale i přirozeným) rozšířením zanedbatelné. U rezonančních čar v hluboké UV oblasti je Dopplerovo rozšíření vlivem menší vlnové délky asi o řád menší než u čar v optické oblasti, zároveň je však díky větší vzdálenosti okolních hladin výrazně menší (asi o dva řády) rozšíření statistickým Starkovým jevem [Griem 1974].

Ve výbojích za vyššího tlaku a s nízkým stupněm ionizace lze očekávat větší rozšíření spektrálních čar neutrálními částicemi. Tento efekt je důležitý zejména u rezonančních čar (tzv. rezonanční rozšíření), u kterých je vlivem možnosti rezonančního přenosu excitační energie mezi atomy velký účinný průřez těchto srážek. Méně se projevuje u srážek atomů

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY

různého druhu nebo atomů stejného druhu ve stavech nespojených dipólovým přechodem (Van der Waalovo rozšíření) [Sobel'man *et al.* 1995; Griem 1997]. Pološířka (FWHM) rezonačního rozšíření $\Delta\lambda^R$ je rovna [Sobel'man *et al.* 1995]

$$\Delta\lambda^R = A(J_1, J_i) \frac{e^2\lambda^3}{4\pi^2\epsilon_0 m_e c^2} \sqrt{\frac{2J_1 + 1}{2J_i + 1}} n_1 f_{1i}, \quad (3.103)$$

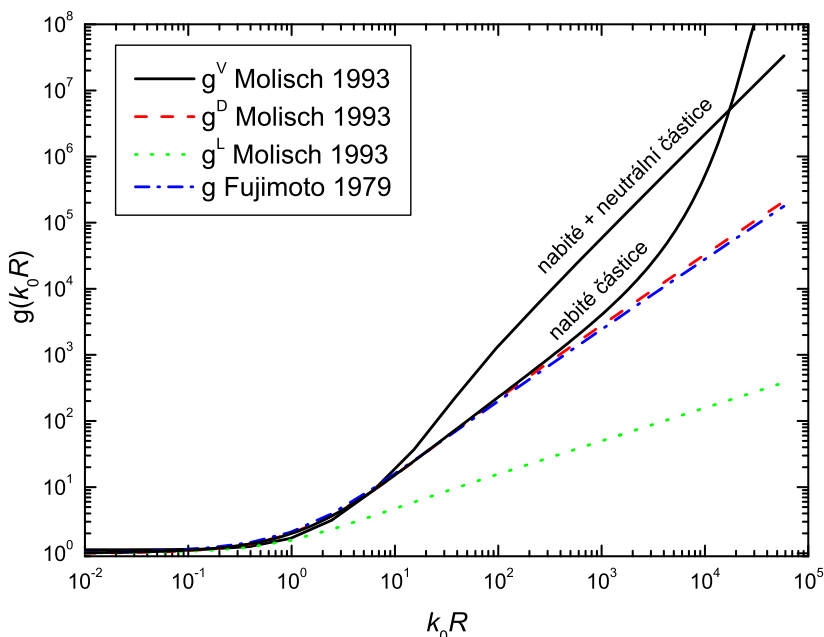
kde J_1 (J_i) udává moment hybnosti základního (resp. excitovaného stavu), n_1 je koncentrace základního stavu a f_{1i} je síla oscilátoru čáry. Parametr $A(J_1, J_i)$ je pro rezonanční čáry neonu roven $A(0, 1) = 1,042$. Vypočtené hodnoty pro rezonanční čáry neonu a podmínky $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T_n = 300$ K jsou vyneseny v grafu na obrázku 3.17 vodorovnou čárkovanou a tečkovanou čarou. Z grafu je patrné, že toto rezonanční rozšíření je ve srovnání s Dopplerovým rozšířením srovnatelné (nebo i větší).

Vliv započtení rezonančního rozšíření čáry neutrálními atomy na hodnotu *trapping* faktoru je dokumentován obrázkem 3.18. Pokud bychom započteli vliv pouze nabitých částic, potom díky velmi malé hodnotě konstanty $a \approx 10^{-5}$ by závislost *trapping* faktoru g^V na součinu $k_0 R$ prakticky byla dána hodnotou g^D , srovnatelnou s výsledkem rovnice (3.97) z práce Fujimoto [1979]. Spektrální čára je však vždy minimálně rozšířena přirozeným rozšířením, proto se závislost g^V od g^D liší. Započtením rezonančního rozšíření se zvýší podíl zářivé energie v křídlech čáry, což zřejmě způsobuje stabilizaci růstu g^V .

Použité Einsteinovy koeficienty

Záznamy o publikacích k pravděpodobnostem přechodů od roku 1914 poskytuje databáze *Atomic Transition Probability Bibliographic Database* [Fuhr *et al.* 2004]. K neonu uvádí 754 prací o pravděpodobnostech přechodu, silách oscilátoru nebo radiačních dobách života excitovaných stavů. V současnosti je nejdoporučovanějším zdrojem těchto dat veřejně přístupná databáze *NIST Atomic Spectra Database* [Martin *et al.* 2004], jež obsahuje data (vlnové délky čar, Einsteinovy koeficienty, síly oscilátoru, hodnoty $\log gf$, energie excitovaných stavů atd.), která prošla kritickým zhodnocením a byla zařazena do kategorií A – E podle chyby dat (pod 1 % až nad 50 %).

Pro výstavbu srážkově-radiačního modelu, postihujícího i kaskádní excitace z vyšších stavů, je důležitá znalost co možná nejkompletnějšího (a současně konzistentního) souboru dat. V případě neonu je takovým zdrojem práce Seaton [1998], která stanovila hodnoty gf pro všechny stavy atomu neonu s hlavním kvantovým číslem $n \leq 5$ výpočtem z kvantové poruchové teorie (*Quantum Defect Theory*, QDT). Metoda QDT používá nerelativistický hamiltonián rozšířený o spinorbitální interakci; vlnové funkce skutečných stavů byly hledány v bázi funkcí konstruovaných v Racahově přechodové reprezentaci.



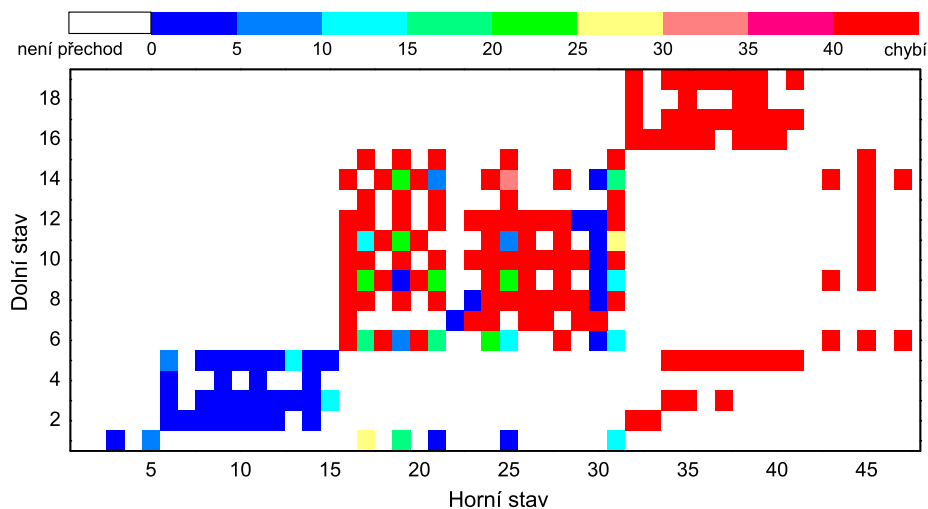
Obrázek 3.18: Srovnání *trapping* faktorů stanovených za předpokladu rozšíření čáry Dopplerovým jevem, přirozeným rozšířením a srážkami s nabitými a neutrálními částicemi pro přechod $1s_2-1p_0$ ($\lambda = 74$ nm) podle vztahů (3.98) a (3.97). $n_e = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $T_e = 1 \text{ eV}$, $T_n = 300 \text{ K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ($a = 3,1$).

Pro dosažení shody s experimentálně zjištěnými hodnotami energií excitovaných stavů byly aplikovány semiempirické postupy vyrovnání parametrů, neboť samotné *ab initio* výpočty nevedly k výsledkům dostatečné přesnosti. Vypočtené hodnoty gf přechodů $2p^5 3s - 2p^5 3p$ se neliší více než o 10 % od hodnot experimentálních, průměrně jsou asi o 3 % vyšší. Chyby pravděpodobností přechodů z vyšších stavů mohou být několik desítek až stovek procent.

Srovnání souboru koeficientů z práce Seaton [1998] s koeficienty získanými z *NIST Atomic Spectra Database* je na obrázku 3.19. Je patrné, že *NIST* poskytuje data jen v omezeném rozsahu, zejména v oblasti přechodů mezi vyššími excitovanými stavy. Uvedená data k přechodům $2p^5 3s - 2p^5 3p$ se ale liší jen o několik procent.

Užitečným zdrojem dat je rovněž práce del Val *et al.* [2000]. Její autoři provedli časové měření relativních pravděpodobností přechodu 28 atomových čar v pulzním výboji ve směsi neonu a helia. Absolutní hodnoty byly získány dodatečně srovnáním s průměrem mezi 27 hodnotami od jiných autorů. Hlavním přínosem je ale přehled výsledků prací zabývajících se pravděpodobnostmi přechodů v atomu neonu, které byly

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



Obrázek 3.19: Srovnání rozdílnosti koeficientů A z prací Martin *et al.* [2004] a Seaton [1998]. Stav je dán číslem i z tabulky 3.1, barva udává v procentech hodnotu výrazu $|A_{\text{NIST}} - A_{\text{Seaton}}| / (A_{\text{NIST}} + A_{\text{Seaton}})$.

publikovány v letech 1966 – 1998.

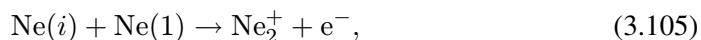
Pro potřeby modelu byly zkombinovány Einsteinovy koeficienty z prací Martin *et al.* [2004] a Seaton [1998]. Pravděpodobnosti přechodů z efektivních hladin 26, 27 byly stanoveny podle pravidla

$$A_{\{i\}j} = \frac{\sum_i g_i A_{ij}}{\sum_i g_i}, \quad i \in \{i\}, \quad (3.104)$$

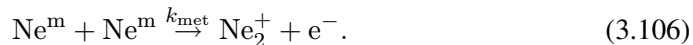
kde index i čísluje hladiny sdružené v efektivní hladinu $\{i\}$.

3.4.3 Tvorba a zánik molekulárních dimerů a iontů

Molekulární ionty jsou ve výboji produkovány asociativní ionizací

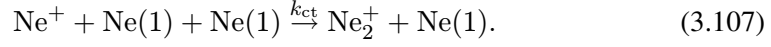


při které je jeden z atomů vysoce excitován [Frommhold & Biondi 1969], nebo jsou oba v metastabilním stavu



Protože v tomto modelu nejsou stavy s excitací vyšší než stavy 3d uvažovány, první proces nemůže být zahrnut. Rychlostní konstanta druhého procesu (3.106) je podle Bezanahary *et al.* [2003] rovna rychlostní konstantě (3.42).

Za vyššího tlaku nabývá na účinnosti tříčásticová konverze iontů

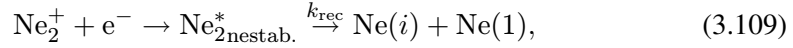


Při atmosférickém tlaku (p_a) a nízké teplotě $T_n \approx 300 \text{ K}$ je doba života iontů Ne^+ daná touto reakcí rovna

$$\tau_{\text{Ne}^+} = \left(k_{\text{ct}} \frac{p_a^2}{k_b^2 T_n^2} \right)^{-1} \approx 0,03 \mu\text{s}. \quad (3.108)$$

V difúzním bariérovém výboji v neonu, trvajícím jednotky až desítky mikrosekund, jsou tedy prakticky všechny ionty Ne^+ konvertovány na ionty Ne_2^+ . Z rekombinačních procesů pak důležitou roli hraje právě rekombinace molekulárních iontů s elektrony, zatímco příspěvky rekombinace atomárních iontů s elektrony mohou být, stejně jako zánik atomárních iontů difúzí a rekombinací na stěnách, víceméně zanedbány.

Zánik molekulárních iontů probíhá disociativní rekombinací



ve které elektron s iontem nejprve vytvoří nestabilní molekulu, která se následně rozpadá. Protože jeden ze vzniklých atomů může být v excitovaném stavu, koncentrace molekulárních iontů tak ovlivňuje populaci excitovaných stavů. Richeboeuf *et al.* [1998] udává rychlost rekombinace do atomových stavů jako funkci střední kinetické energie elektronů

$$k_{\text{rec}} = k_{\text{rec}0} \left(\frac{0,0258}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^x, \quad (3.110)$$

ve které parametr $k_{\text{rec}0}$ má stejnou hodnotu zvláště pro stavy 3p a stavy vyšší a $x = 0,43$ (viz tabulka 3.4). Obecně se ale rekombinační příspěvky k populaci stavů mohou lišit. K odhadu dělicích faktorů proto byla analyzována rekombinační spektra, která publikoval Frommhold & Biondi [1969] (viz obrázek 3.20).

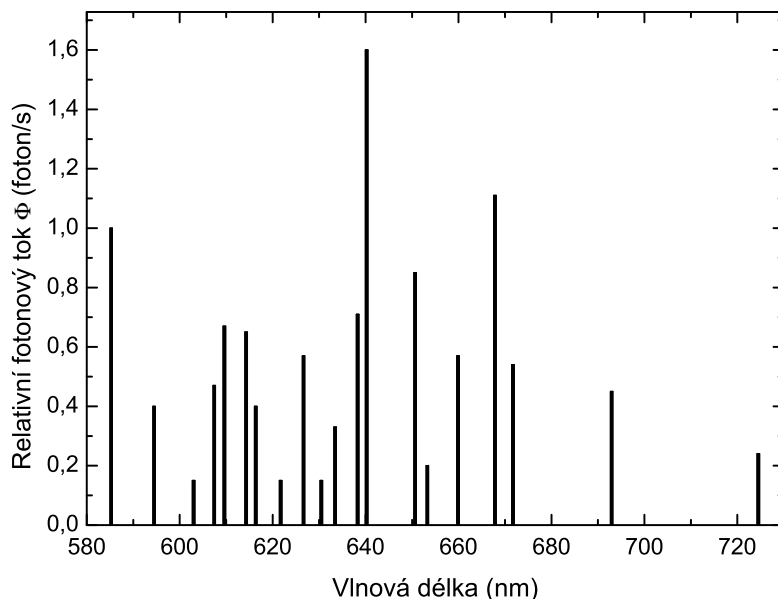
Za předpokladu populace excitovaného stavu i pouze disociativní rekombinací, kvazistacionární rovnováhy populace excitovaného stavu a stejných příspěvků z různých stavů iontu Ne_2^+ platí

$$k_{\text{rec}} = \frac{\sum_k A_{ik} n_i}{[\text{Ne}_2^+] n_e}, \quad (3.111)$$

kde $\sum_k A_{ik}$ je suma Einsteinových koeficientů spontánní emise všech přechodů ze stavu i a $n_i = [\text{Ne}(i)]$. Počet fotonů vyzářených při přechodu ze stavu i do stavu j spontánní emisí z jednotkové plochy za jednotku času je roven

$$\frac{I_{ij}}{\hbar\omega} = n_i A_{ij} l. \quad (3.112)$$

3.4. ELEMENTÁRNÍ PROCESY



Obrázek 3.20: Intenzitně opravené experimentálně stanovené rekombinační spektrum z práce Frommhold & Biondi [1969]. Fotonový tok Φ má význam relativního počtu detekovaných fotonů za jednotku času.

Kombinací (3.111) a (3.112) pro rychlost rekombinace k_{reci} do stavu i dostaneme vztah

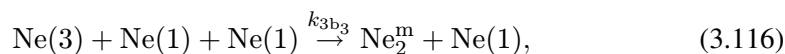
$$k_{reci} = \frac{\sum_k A_{ik} I_{ij}}{A_{ij}} \frac{1}{\hbar\omega [\text{Ne}_2^+] n_e l}, \quad (3.113)$$

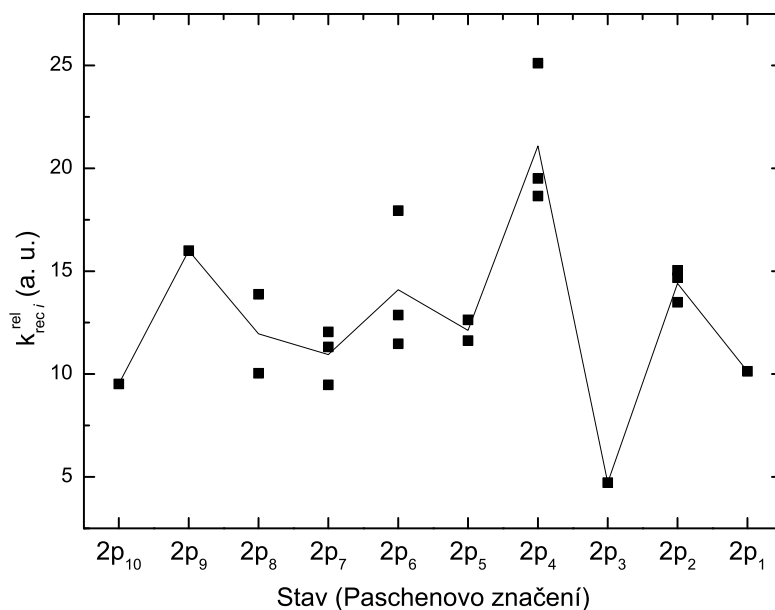
jehož část

$$k_{reci}^{rel} = \frac{\sum_k A_{ik} I_{ij}}{A_{ij}} \frac{1}{\hbar\omega} \quad (3.114)$$

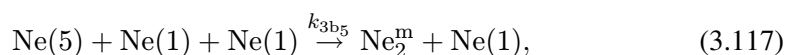
Ize považovat za relativní rychlost rekombinace do jednotlivých stavů 3p. Aplikací (3.114) na rekombinační spektra byl získán graf na obrázku 3.21, který udává relativní rychlost disociativní rekombinace do různých stavů 3p. V grafu není zřejmá žádná závislost a rozptyl hodnot je pravděpodobně způsoben chybami měření a Einsteinových koeficientů. Model proto počítá s rovnoměrným rozdělením excitace mezi stavy 3p (a stejně i mezi vyšší stavy 4s, 3d).

Stabilní neutrální molekuly neonu (dimery) mohou existovat pouze v excitovaných stavech. Za vyššího tlaku získává na účinnosti tvorba excitovaných dimerů (excimerů) v trojných srážkách

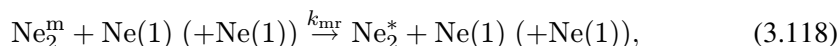




Obrázek 3.21: Relativní rychlost disociativní rekombinace do různých stavů 3p stanovená ze spekter z práce Frommhold & Biondi [1969]. Body odpovídají výsledkům získaných z jednotlivých čar přechodů $3p \rightarrow 3s$, čára pak spojuje jejich střední hodnoty.



kterých se kromě metastabilních stavů 2, 4 účastní i rezonanční stavy 3s 3, 5 [Phelps 1959]. Vzniklé dimery mohou být radiační nebo metastabilní. Metastabilní dimery jsou dvojnými a trojnými srážkami s neutrály dále konvertovány na radiační



které při radiačním poklesu vyzařují spojitě záření v hluboké ultrafialové oblasti o vlnových délkách kolem 85 nm [Leichner 1973].

3.5 Balanční rovnice

Časový a prostorový vývoj koncentrací excitovaných stavů n_i (i je číslo hladiny podle tabulky 3.1) je v obecném případě popsán systémem navzájem závislých diferenciálních rovnic

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla(n_i \vec{v}) = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_{\text{k,r}}, \quad (3.119)$$

v nichž druhý člen udává změny koncentrace transportními procesy (difúze, drift) a člen na pravé straně popisuje příspěvky kolizních a radiačních procesů. U excitovaného stavu

3.5. BALANČNÍ ROVNICE

jsou tyto příspěvky, jak excitační, tak i deexcitační, velmi velké ve srovnání s příspěvky členů na levé straně rovnice (3.119) [van der Sijde *et al.* 1984]. Příspěvek levé části rovnice lze tedy zanedbat, čímž dostaneme v rámci tzv. kvazistacionárního řešení systém algebraických rovnic tvaru

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{k,r} = 0. \quad (3.120)$$

Z rovnic (3.120) lze přímo vypočítat koncentraci excitovaných stavů. Jsou-li však příspěvky na pravé straně rovnice (3.119) nelineárně závislé na koncentracích stavů, je často jednodušší řešit systém diferenciálních rovnic

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{k,r} \quad (3.121)$$

a pro řešení použít numerické metody řešení obyčejných diferenciálních rovnic (např. Rungovy-Kuttovy metody, metody prediktor-korektor apod.). V této práci byl systém rovnic řešen explicitní Rungovou-Kuttovou metodou čtvrtého řádu podle formulí Dormanda a Princeho s automatickou volbou integračního kroku [Dormand & Prince 1980; Celý 1985]. Výpočet je prováděn až do dosažení rovnovážného stavu ($\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$). Počáteční podmínky mají tvar

$$n_i(t=0) = \begin{cases} N, & i = 1 \\ 0, & i > 1 \end{cases}, \quad (3.122)$$

kde N je koncentrace atomů plynu určená ze stavové rovnice

$$n_1 \approx N \equiv \frac{p}{k_b T_n}. \quad (3.123)$$

Pro stanovení koncentrace stavů, které je nutné studovat v dlouhodobějším měřítku (např. základního stavu atomu, iontu, případně i metastabilních stavů), lze řešit původní rovnice (3.119) nebo se koncentrace těchto stavů zavede do modelu jako další parametr.

Balanční rovnice excitovaného stavu i má v modelu tvar

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{k,r} = & k_{1i}n_e n_1 - k_{i1}n_e n_i + \delta_{i3p} \left(\sum_{j=2}^5 k_{ji}n_e n_j - \sum_{j=2}^5 k_{ij}n_e n_i \right) + \\ & + \delta_{i3s} \left(- \sum_{j=6}^{15} k_{ij}n_e n_i + \sum_{j=6}^{15} k_{ji}n_e n_j \right) - \sum_{j=1}^{i-1} \Lambda_{ij} A_{ij} n_i + \sum_{j=i+1}^{29} \Lambda_{ji} A_{ji} n_j + \\ & + k_{rec} n_e n_{Ne_2^+} - k_{2b} N n_i - k_{3b_i} N^2 n_i, \end{aligned} \quad (3.124)$$

kde první dva členy popisují excitaci ze základního stavu a deexcitaci zpět srážkami s elektrony, třetí a čtvrtý člen popisuje excitaci a deexcitaci přes stavy 3s, pátý depopulaci hladiny i zářivými přechody na nižší hladinu, šestý populaci hladiny zářivými

přechody z vyšší hladiny, sedmý příspěvek rekombinace molekulárních iontů a osmý a devátý zhášení excitace dvojnými a trojnými srážkami s neutrály. Výpočet *escape* faktoru ze vztahů 3.98, platných pro celý rozsah optických hustot [Molisch *et al.* 1993], dovolil kompletní stanovení *escape* faktorů pro všechny radiační přechody se známou hodnotou Einsteinova koeficientu A . Rychlostní konstanty k jsou dány tabulkou 3.4 a jsou nenulové jen pro příslušné stavy (viz tamtéž). Rovnice pro metastabilní stavy navíc obsahují další členy popisující chemoionizaci, asociativní a Penningovskou ionizaci, difúzi ke stěnám, ionizaci elektrony atd. Penningovská ionizace a chemoionizace jsou předpokládány (se stejnými rychlostními koeficienty) i u radiačních stavů 3s. Např. pro koncentraci metastabilního stavu 2 ($1s_5$) je proto nutné přidat výraz

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_2}{\partial t}\right)_{\text{met}} &= -4k_{\text{met}}n_2^2 - 2k_{\text{met}}n_2n_4 - \dots - (k_{\text{H}_2^+} + k_{\text{NeH}^+})[\text{H}_2]n_2 - \\ &\quad - (k_{\text{N}_2^+} + k_{\text{NeN}_2^+})[\text{N}_2]n_2 - k_{\text{O}_2^+}[\text{O}_2]n_2 - \frac{D_2}{l_D^2}n_2 - k_{\text{ionmet}}n_en_2, \end{aligned} \quad (3.125)$$

kde l_D je difúzní délka základního difúzního módu. Obdobně pro koncentraci metastabilního stavu 4 ($1s_3$) jsou přidány členy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_4}{\partial t}\right)_{\text{met}} &= -4k_{\text{met}}n_4^2 - 2k_{\text{met}}n_2n_4 - \dots - (k_{\text{H}_2^+} + k_{\text{NeH}^+})[\text{H}_2]n_4 - \\ &\quad - (k_{\text{N}_2^+} + k_{\text{NeN}_2^+})[\text{N}_2]n_4 - k_{\text{O}_2^+}[\text{O}_2]n_4 - \frac{D_4}{l_D^2}n_4 - k_{\text{ionmet}}n_en_4. \end{aligned} \quad (3.126)$$

Pro koncentraci atomových iontů s uvažovanými procesy ionizace ze základního stavu, tříčásticovou konverzí iontů a chemoionizace dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_{\text{Ne}^+}}{\partial t}\right)_{\text{k,r}} &= -k_{\text{ct}}N^2n_{\text{Ne}^+} + k_{\text{met}}(n_2^2 + n_2n_4 + n_4^2 + n_3^2 + \dots) + \\ &\quad + k_{\text{ion}}n_1n_e + k_{\text{ionmet}}(n_2 + n_4)n_e. \end{aligned} \quad (3.127)$$

Koncentrace molekulových iontů se zvyšuje tříčásticovou konverzí iontů a asociativní ionizací a snižuje rekombinací do stavů 3p, 3d a 4s

$$\left(\frac{\partial n_{\text{Ne}_2^+}}{\partial t}\right)_{\text{k,r}} = k_{\text{ct}}N^2n_{\text{Ne}^+} + k_{\text{met}}(n_2^2 + n_2n_4 + n_4^2 + n_3^2 + \dots) - (k_{\text{rec}_{3p}} + k_{\text{rec}_{4s,3d}})n_en_{\text{Ne}_2^+}. \quad (3.128)$$

Dimery v metastabilním stavu Ne_2^{m} vznikají tříčásticovými srážkami excitovaných atomů ve stavech 3s a zanikají konverzí do radiačních stavů Ne_2^*

$$\left(\frac{\partial n_{\text{Ne}_2^{\text{m}}}}{\partial t}\right)_{\text{k,r}} = k_{3b_m}N^2n_2 + k_{3b_3}N^2n_3 + k_{3b_m}N^2n_4 + k_{3b_5}N^2n_5 - k_{\text{mr}}n_{\text{Ne}_2^{\text{m}}}, \quad (3.129)$$

které se rozpadají při radiačním přechodu

$$\left(\frac{\partial n_{\text{Ne}_2^*}}{\partial t}\right)_{k,r} = k_{\text{mr}} n_{\text{Ne}_2^m} - A_{\text{Ne}_2^*} n_{\text{Ne}_2^*}. \quad (3.130)$$

3.6 Regresní srážkově-radiační model

Koncentrace excitovaných stavů stanovené řešením systému balančních rovnic, popsaného v předešlém oddílu 3.5, poskytují možnost určení intenzity emisních a absorpčních přechodů (viz odstavec 3.4.2), a tedy stanovení teoretického spektra

$$\{[\lambda_{ij,k}, L_k(\lambda_{ij,k}; E/N, n_e)], k = 1, \dots, n\}, \quad (3.131)$$

kde λ_{ij} je centrální vlnová délka spektrální čáry

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{n_{\text{vz}}} \frac{hc}{e(\varepsilon_i^{\text{excit}} - \varepsilon_j^{\text{excit}})} \quad (3.132)$$

s absolutním indexem lomu vzduchu $n_{\text{vz}} \doteq 1,0003$ a L je celková zář přechodu

$$L(\lambda_{ij}) = \frac{hc}{4\pi n_{\text{vz}} \lambda_{ij}} n_i \Lambda_{ij} A_{ij} l, \quad (3.133)$$

spočtená pro parametry $E/N, n_e$. Index k čísluje jednotlivé spektrální čáry (tj. dvojice vlnová délka, zář). Indexy odkazující na horní a dolní hladinu přechodu i, j budou v dalším textu vypuštěny.

K určení redukované intenzity elektrického pole v experimentu je zapotřebí teoretické spektrum, spočtené pro určitou redukovanou intenzitu, srovnat se spektrem naměřeným. Měřené spektrum považujeme obdobně za dvojice

$$\{[\lambda_k, I_k], k = 1, \dots, n\}, \quad (3.134)$$

kde I_k je měřená intenzita spektrální čáry o vlnové délce λ_k a k opět čísluje jednotlivé čáry. Protože měření absolutních hodnot intenzit spektrálních čar je obtížné, měřené spektrum obvykle obsahuje pouze relativní hodnoty intenzit spektrálních čar, opravené na rozdílnou citlivost spektrometru na různých vlnových délkách, a spektra lze porovnávat jen na základě méně výrazných relativních změn. Podobnost obou spekter byla posuzována podle sumy čtverců rozdílů intenzit

$$S = \sum_{k=1}^n (\mathcal{F} \cdot L_k - I_k)^2, \quad (3.135)$$

kde \mathcal{F} je škálovací faktor, přizpůsobující vůči sobě obě spektra. Definujeme-li funkci \mathcal{L} jako

$$\mathcal{L}(\lambda; E/N, n_e, \mathcal{F}) = \mathcal{F} \cdot L(\lambda; E/N, n_e), \quad (3.136)$$

potom nalezení parametrů $E/N, n_e, \mathcal{F}$ lze realizovat fitováním funkce \mathcal{L} na datech

$$\{[\lambda_k, I_k], k = 1, \dots, n\}. \quad (3.137)$$

K fitování byla použita Marquardtova-Levenbergova metoda nejmenších čtverců [Bralec 1990]. Kromě znalosti výpočtu funkce \mathcal{L} metoda vyžaduje i její parciální derivace podle jednotlivých parametrů. Tyto derivace jsou stanoveny numericky jako

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathcal{F}} = L(\lambda; E/N, n_e), \quad (3.138)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (E/N)} = \frac{\mathcal{L}(\lambda; E/N + \Delta(E/N), n_e, \mathcal{F}) - \mathcal{L}(\lambda; E/N, n_e, \mathcal{F})}{\Delta(E/N)}, \quad (3.139)$$

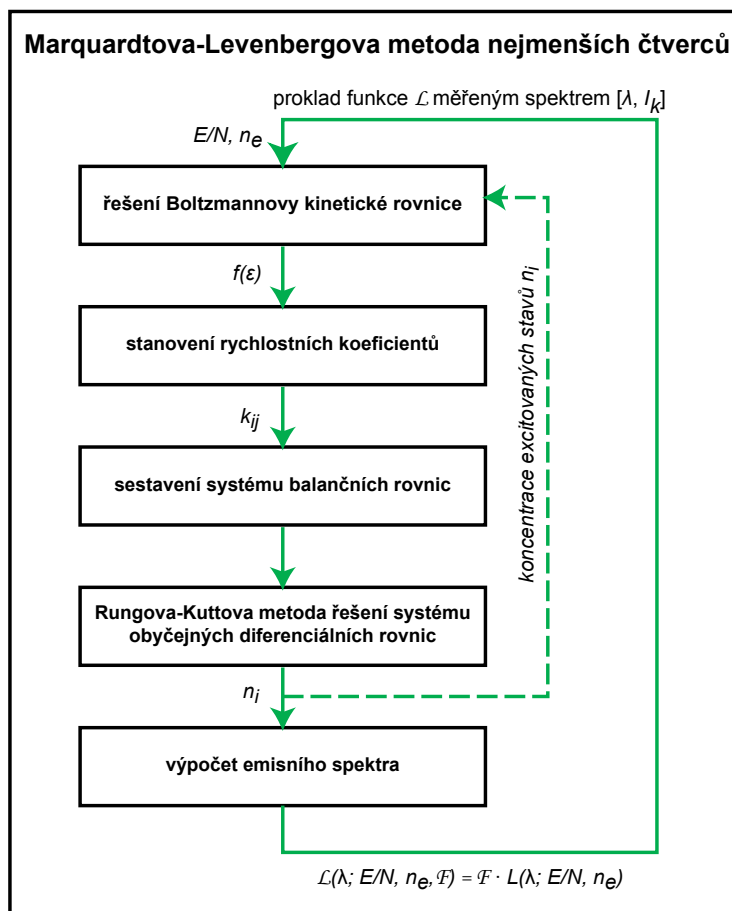
$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_e} = \frac{\mathcal{L}(\lambda; E/N, n_e + \Delta n_e, \mathcal{F}) - \mathcal{L}(\lambda; E/N, n_e, \mathcal{F})}{\Delta n_e}. \quad (3.140)$$

Jako odhad škálovacího faktoru lze vzít např. hodnotu

$$\mathcal{F} = \frac{\sum_{k=1}^n I_k}{\sum_{k=1}^n L_k}, \quad (3.141)$$

která přizpůsobuje spektra podle celkové intenzity vyzařované na všech vybraných čarách.

Algoritmus výpočtu je schematicky znázorněn na obrázku 3.22. Nejprve je pro dané parametry $(E/N, n_i, T_n, \dots)$ řešena Boltzmannova kinetická rovnice. Ze spočtené rozdělovací funkce elektronů jsou dopočítány rychlostní koeficienty elektronových srážek. Z rychlostních koeficientů a pravděpodobností přechodů je sestaven systém balančních rovnic, jenž je řešen Rungovou-Kuttovou metodou, na jejímž výstupu jsou rovnovážné koncentrace atomů v excitovaných stavech dovolující stanovení teoretického spektra. Toto spektrum je Marquardtovou-Levenbergovou metodou porovnáváno se spektrem naměřeným. Tento postup, který je při každém kroku Marquardtovy-Levenbergovy metody proveden několikrát v důsledku výpočtu parciálních derivací, je opakován až do dosažení minimální sumy čtverců S .



Obrázek 3.22: Schéma algoritmu regresního srážkově-radiačního modelu. Popis schématu je uveden v textu.

3.7 Aplikace modelu na nízkotlaký doutnavý výboj v neonu

Prezentovaný model byl vytvořen s úmyslem použít ho pro studium atmosférického DDB výboje v neonu. Parametry plazmatu generované tímto výbojem jsou však velmi málo známy, což komplikuje ladění modelu a kritické zhodnocení výsledků. Základní ověření funkčnosti modelu bylo proto provedeno na experimentálních datech získaných při studiu stejnosměrného nízkotlakého doutnavého výboje, jehož vlastnosti dovolují nezávislé stanovení parametrů plazmatu ze sondových měření. Přitom se předpokládá, že zanedbáním některých procesů (např. difúze elektronů a iontů) nedojde k zásadní změně relativních intenzit vypočteného spektra.

3.7.1 Experiment

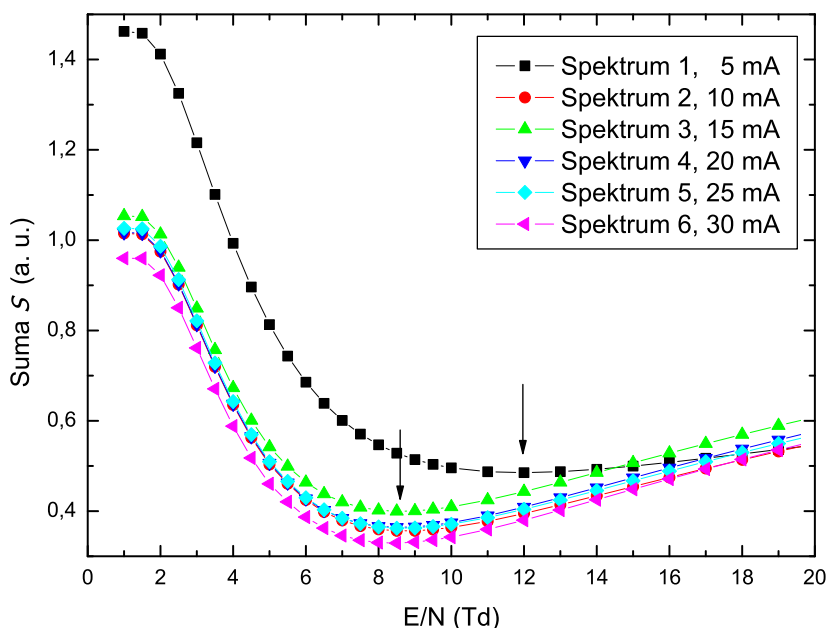
Experimentální studium stejnosměrného nízkotlakého doutnavého výboje v neonu prováděli dříve Kaňka & Hrachová [1996], kteří laskavě poskytli potřebná experimentální data [Kaňka 2004]. Stejnosměrný výboj byl buzen ve skleněné trubici o vnitřním poloměru 25 mm naplněné spektrálně čistým neonem z Moravských chemických závodů v Ostravě. Pracovní tlak v trubici byl 1,1 Torr (≈ 150 Pa). Sondy byly tvořeny platinovým drátkem o průměru 0,1 mm a délce 3 mm. Aktivní část sondy byla vždy nastavena do středu výbojové trubice rovnoběžně s její osou v oblasti pozitivního sloupce. Současně se sondovými měřeními byla měřena optická spektra záření kladného sloupce. Intenzity byly opraveny relativně v rozsahu vlnových délek 530–732 nm vzhledem k různé citlivosti optického systému při různých vlnových délkách. Spektra byla změřena pro daný tlak pro šest různých hodnot elektrického proudu.

3.7.2 Výsledky

Jednoduchý model

Nejdříve byl testován jednoduchý model obsahující pouze základní elementární procesy. Při výpočtu rozdělovací funkce byly do nepružných srážek započítány jen excitační a ionizační srážky elektronů s atomy v základním stavu, v balančních rovnicích nebyly započteny procesy jako Penningovská ionizace, ionizace a difúze metastabilů či absorpce záření. Z excitačních srážek způsobujících přechody $3s-3p$ byly uvažovány jen ty, u nichž Boffard *et al.* [2001] stanovil jejich účinný průřez (celkem 4).

Pro získání představy o závislosti sumy \mathcal{S} na změně redukované intenzity byla před regresními výpočty nejprve spočítána suma pro různé hodnoty redukované intenzity elektrického pole. Koncentrace elektronů byla při výpočtech nastavena $n_e \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ podle měření [Kaňka 2004], škálovací faktor \mathcal{F} byl počítán podle vztahu (3.141). Graf závislosti sumy \mathcal{S} na redukované intenzitě elektrického pole je pro šest různých spekter zobrazen na obrázku 3.23, polohy minim na křivkách jsou potom uvedeny ve sloupci suma tabulky 3.6. Ze srovnání s naměřenými hodnotami redukované intenzity elektrického pole (viz sloupec měření tabulky 3.6) je patrné, že redukováná intenzita ze spekter 1, 2 je už tímto způsobem určena velmi dobře. Při nižších hodnotách redukované intenzity (spektra 3–6) je vypočtená hodnota poněkud nadhodnocena a její změna stagnuje, což je zřejmě způsobeno nízkou citlivostí vypočteného spektra na změnu redukované intenzity, danou malou změnou tvaru rozdělovací funkce v oblasti excitačních energií. Nevýhodami tohoto postupu je však nejistota ve správnosti volby škálovacího faktoru a také možná chyba, jež spočívá v zanedbání vlivu koncentrace elektronů na relativní



Obrázek 3.23: Závislost sumy S na redukované intenzitě elektrického pole pro šest spekter měřených při různé hodnotě výbojového proudu. Šipky ukazují polohu minim.

intenzity generovaného spektra při měnící se hodnotě redukované intenzity elektrického pole.

Výsledky regresního výpočtu jsou uvedeny v dalších sloupcích tabulky 3.6. Sloupec regrese 1 udává výsledky dosažené regresí s konstantní koncentrací elektronů ($n_e \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$), sloupec regrese 2 s koncentrací elektronů jako třetím parametrem regrese. Vývoj iterací je potom zobrazen na obrázcích 3.24 a 3.25. V případě regrese 1 (viz obrázek 3.24) bylo minimální sumy dosaženo již po několika iteracích a výsledné hodnoty jsou s výjimkou spektra 2 prakticky totožné s hodnotami stanovenými výpočtem sumy S . Tento výsledek je očekávaný, neboť parametry regrese 1 jsou shodné s měnícími se veličinami při výpočtu sumy S . Navíc potvrzuje správnost odhadu škálovacího faktoru \mathcal{F} rovnicí (3.141). Přidání třetího parametru (koncentrace elektronů n_e , viz obrázek 3.25) nevede obecně k lepším výsledkům. Buď se koncentrace mění jen v rámci několika jednotek až desítek procent (spektra 1, 2, 5, 4 a 6) a minima sumy čtverců je rychle dosaženo, nebo koncentrace stále klesá se současným, přibližně stejně rychlým růstem škálovacího faktoru (spektrum 3) a pomalou změnou redukované intenzity. Tento efekt je zřejmě způsoben malou závislostí „tvaru“ spektra na změně koncentrace elektronů. Koncentrace potom vystupuje v roli druhého škálovacího faktoru a protichůdné změny obou faktorů s pomalým poklesem redukované intenzity zabraňují

Spektrum	El. proud (mA)	E/N (Td)			
		měření	suma	regrese 1	regrese 2
1	5	12,9	12,0	$12,4 \pm 5,5$	$12,1 \pm 5,6$
2	10	8,1	8,5	$10,7 \pm 3,9$	$8,6 \pm 3,1$
3	15	6,6	8,5	$8,6 \pm 2,8$	$\downarrow 3,4 \pm 0,9$
4	20	6,2	8,5	$8,5 \pm 2,7$	$17,3 \pm 8,4$
5	25	5,8	8,5	$8,7 \pm 2,7$	8 ± 11
6	30	5,3	8,5	$8,3 \pm 2,5$	$7,1 \pm 8,3$

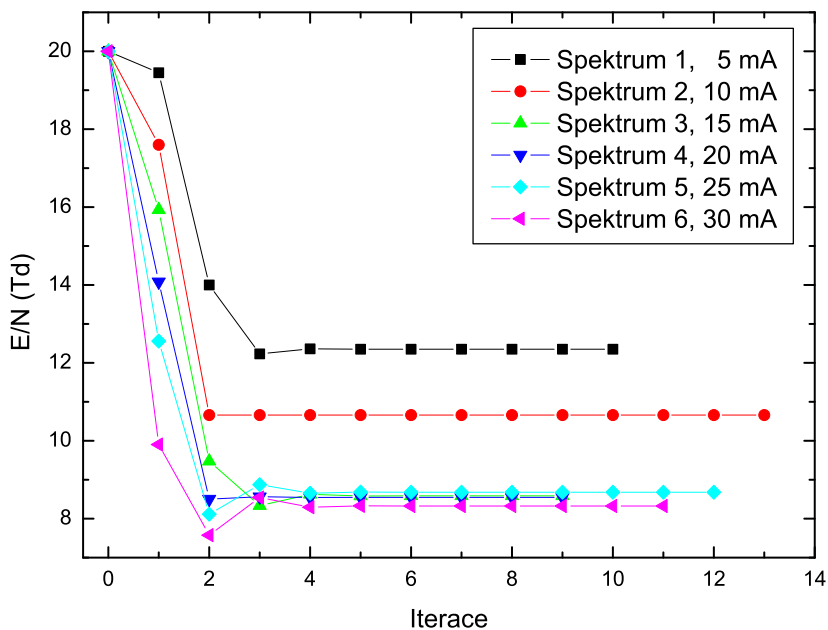
Tabulka 3.6: Srovnání výsledných hodnot E/N z testování jednoduchého srážkově-radiačního modelu na spektrech nízkotlakého doutnavého výboje, získaných různými metodami: suma – bodový odhad ze sumy kvadrátů; regrese 1 – regrese s parametry \mathcal{F} a E/N ; regrese 2 – regrese s parametry \mathcal{F} , E/N a n_e . Odhady chyb jsou vypočteny pro hladinu spolehlivosti 68,3 %. Znak \downarrow značí nekonvergenci metody, doprovázenou stálým snižováním E/N . Výsledek je potom uveden po 100 iteracích. Měřené hodnoty E/N byly získány z práce Kaňka [2004], chyba měření však není známa.

dosažení minima sumy čtverců a způsobují nekonvergenci metody. Odhady chyby redukované intenzity ukazují, že v některých případech je vypočtená hodnota spíše řádovým odhadem redukované intenzity elektrického pole. Zlepšení výsledku metodou regrese 2 bylo dosaženo pouze u spektra 2, z něhož stanovená hodnota redukované intenzity se prakticky shoduje s naměřenou hodnotou.

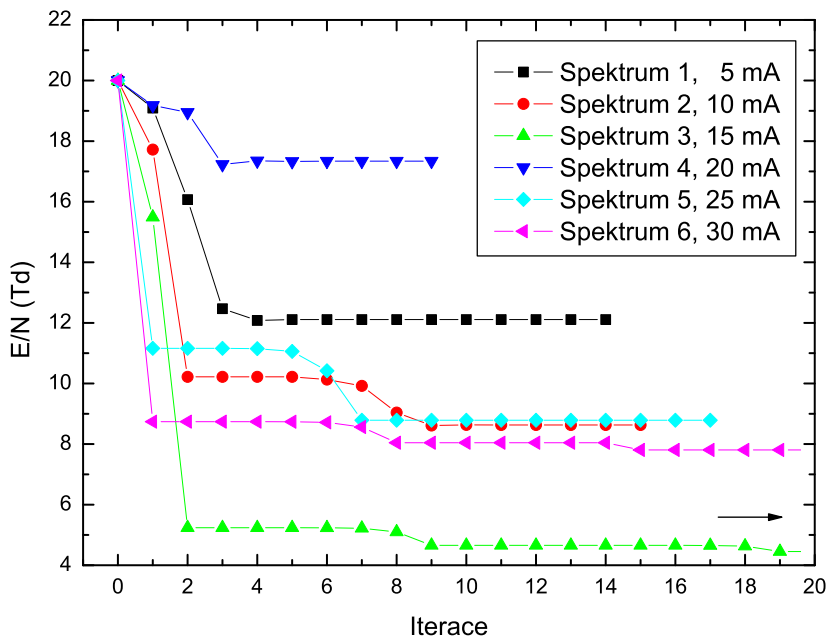
Fitovaná spektra metodou regrese 2 jsou zobrazena na obrázcích 3.26–3.31. Hladká čára představuje naměřené spektrum, šipky potom výsledek regrese. Relativní intenzity čar jsou předpovězeny veskrze dobře s výjimkou čáry 614,34 nm a posledních čar 703,24 nm, 724,52 nm, 743,89 nm. Protože poslední tři čáry mají společný horní stav 6 ($2p_{10}$ v Paschenově značení), musí být jejich intenzity (až na absorpci) v poměru jejich Einsteinových koeficientů. Absorpce by měla snižovat více intenzitu přechodů končících v metastabilních stavech s vyšší koncentrací, tj. čáry 703,24 nm a 743,89 nm. Intenzita čáry 743,89 nm je ale v poměru k čáře 724,52 nm ještě vyšší. Příčinou špatného prokladu na těchto čarách je tedy pravděpodobně nadhodnocení intenzit spektra směrem k delším vlnovým délkám při jeho korekci na citlivost spektrometru.

Na obrázku 3.32 je vykreslen časový vývoj koncentrace atomů v excitovaných stavech 3s při řešení systému balančních rovnic Rungovou-Kuttovou metodou s parametry pro spektrum 1. Zatímco koncentrace atomů v radiačních stavech se ustálí v čase řádově daném radiační dobou života excitovaného stavu (není uvažována absorpce záření),

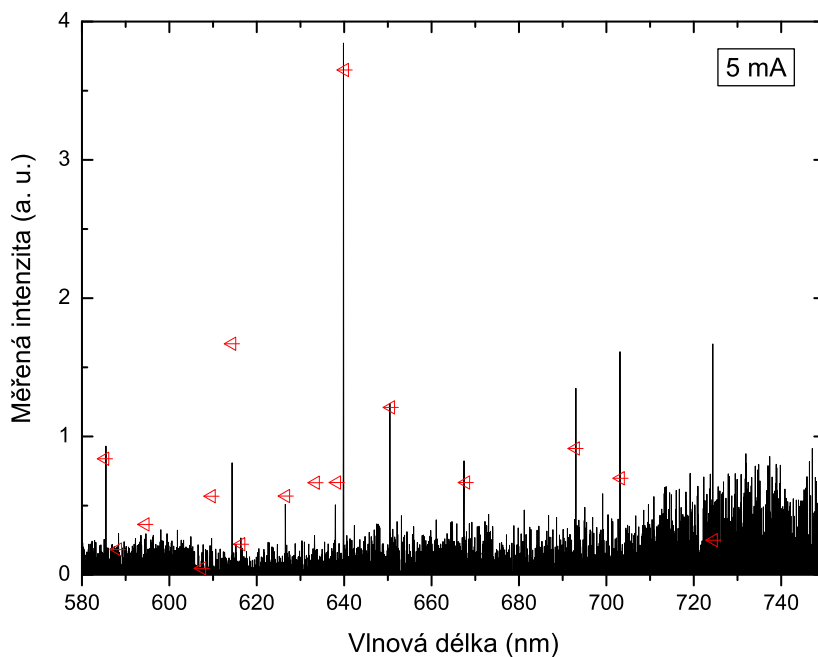
3.7. APLIKACE MODELU NA NÍZKOTLAKÝ DOUTNAVÝ VÝBOJ V NEONU



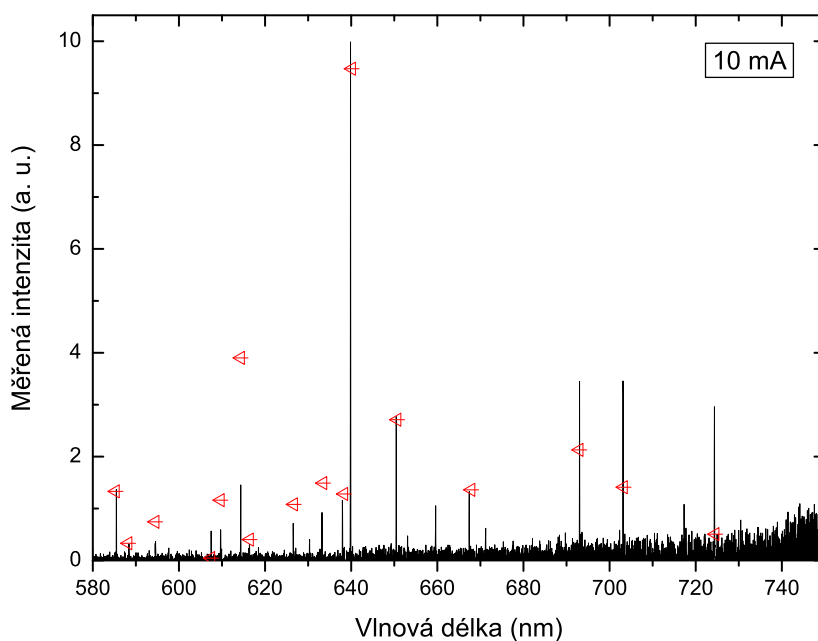
Obrázek 3.24: Vývoj redukované intenzity elektrického pole při iteracích Marquardtovy-Levenbergovy metody s parametry \mathcal{F} a E/N (regrese 1).



Obrázek 3.25: Vývoj redukované intenzity elektrického pole při iteracích Marquardtovy-Levenbergovy metody s parametry \mathcal{F} , E/N a n_e (regrese 2). Šipka označuje nekonvergující iteraci.

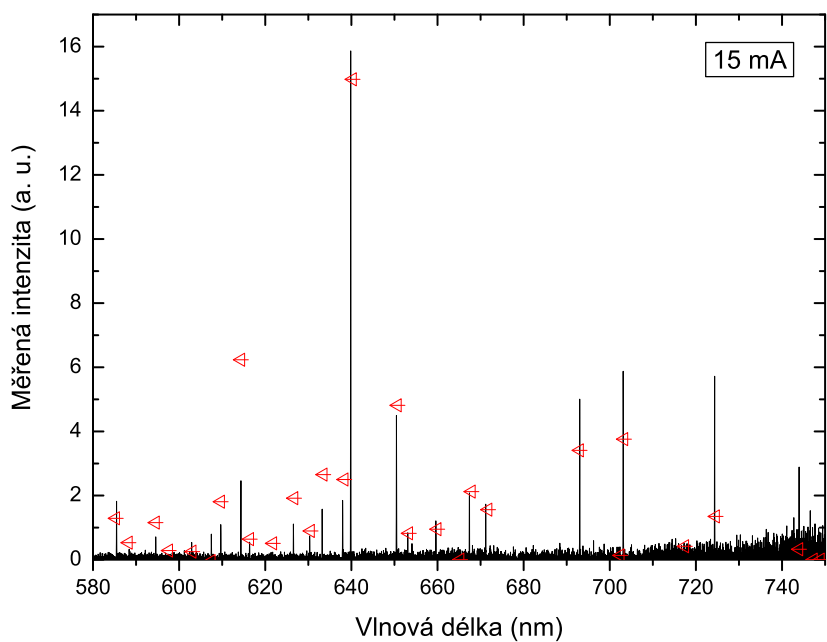


Obrázek 3.26: Spektrum 1 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].

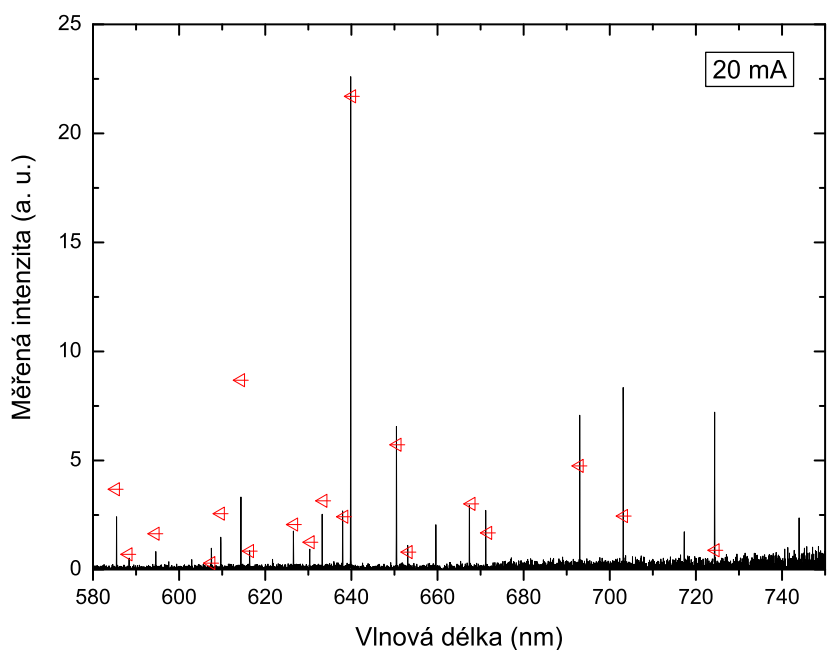


Obrázek 3.27: Spektrum 2 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].

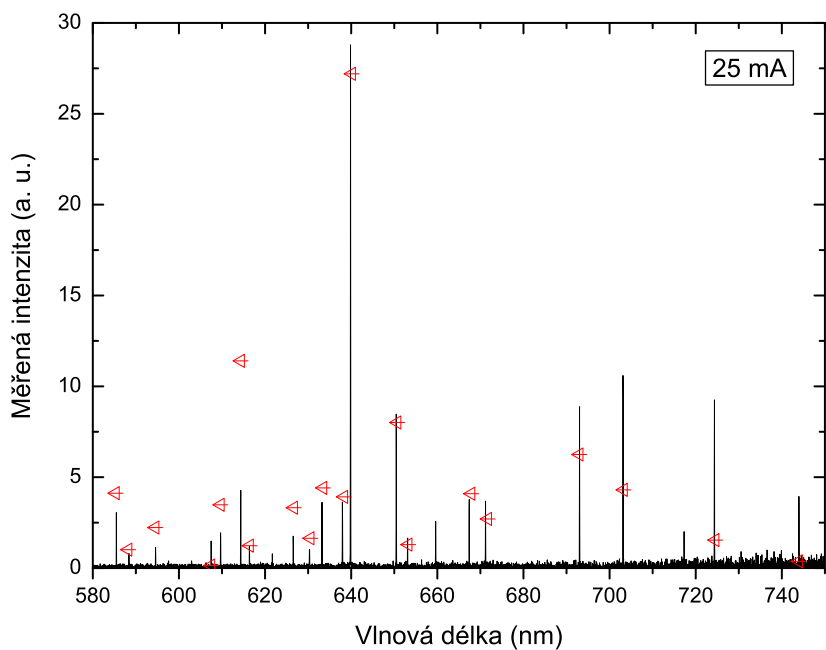
3.7. APLIKACE MODELU NA NÍZKOTLAKÝ DOUTNAVÝ VÝBOJ V NEONU



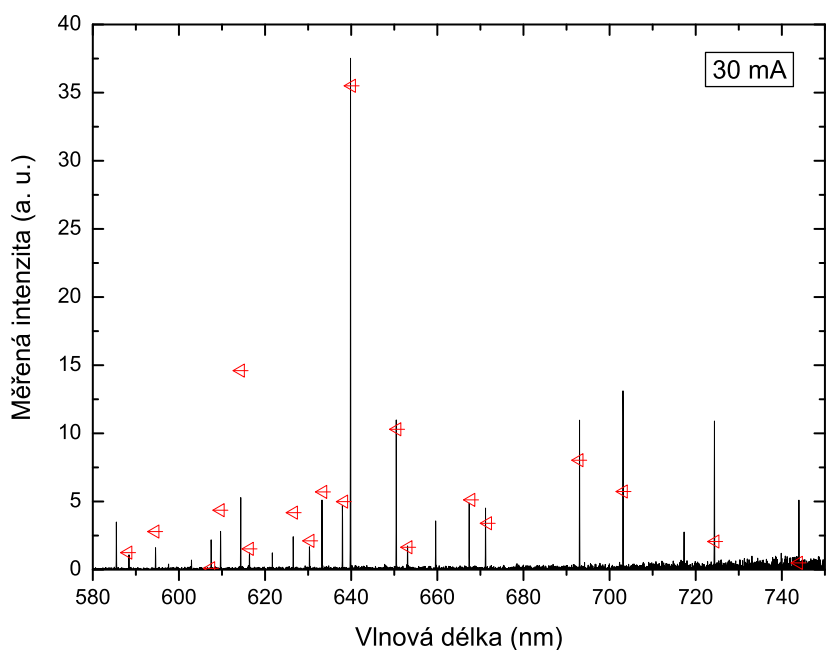
Obrázek 3.28: Spektrum 3 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].



Obrázek 3.29: Spektrum 4 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].

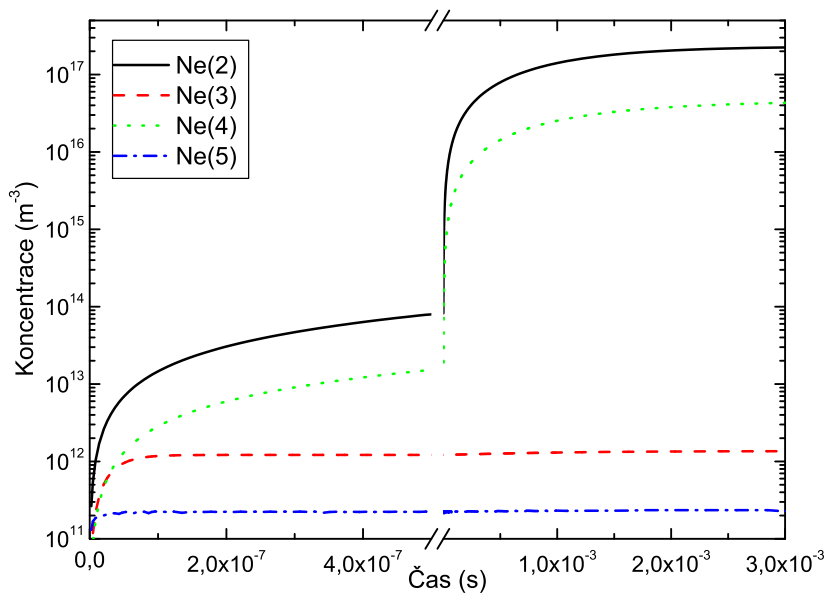


Obrázek 3.30: Spektrum 5 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].

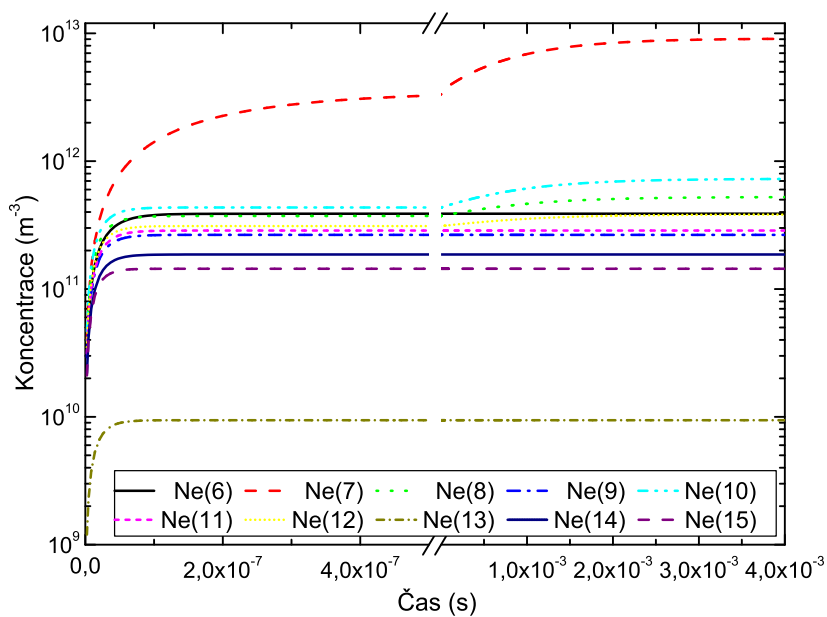


Obrázek 3.31: Spektrum 5 stejnosměrného nízkotlakého výboje srovnané s výsledkem prokladu regresí 2 (body \triangleleft). Viz též tabulka 3.6. Spektrum naměřil Kaňka [2004].

3.7. APLIKACE MODELU NA NÍZKOTLAKÝ DOUTNAVÝ VÝBOJ V NEONU



Obrázek 3.32: Časový vývoj koncentrace excitovaných stavů 3s při řešení systému balančních rovnic Rungovou-Kuttovou metodou pro E/N 12,1 Td, n_e $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ a tlak 1,1 Torr.



Obrázek 3.33: Časový vývoj koncentrace excitovaných stavů 3p při řešení systému balančních rovnic Rungovou-Kuttovou metodou pro E/N 12,1 Td, n_e $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ a tlak 1,1 Torr.

deexcitace metastabilních stavů kolizními procesy (elektrony a těžkými částicemi) je při nízkém stupni ionizace a současně nízkém tlaku málo efektivní, což se projevuje vyšší koncentrací metastabilních stavů. Ustavení rovnovážného stavu, a tedy i jeho nalezení výpočtem tak trvá podstatně déle.

Časový vývoj stejného výpočtu pro stavy 3p je na obrázku 3.33. Přestože všechny stavy 3p jsou stavy radiační s krátkou dobou života, některé z těchto stavů se ustalují srovnatelně dlouhou dobu jako stavy metastabilní. Tento jev je očividně způsoben stupňovitou excitací přes metastabilní stavy a ukazuje na podstatný vliv koncentrace excitovaných stavů 3s na intenzitu zářivých přechodů ze stavů 3p (zejména při nízké hodnotě redukované intenzity elektrického pole). Následně proto byly studovány procesy, které významně ovlivňují koncentraci stavů 3s, a excitační a deexcitační srážky, způsobující přechody mezi stavy 3s a 3p. Výsledky tohoto studia (např. započtení absorpce záření a difúze metastabilů, vytvoření souboru účinných průřezů pro excitaci a deexcitaci mezi stavy 3s, 3p škálováním Boffardova účinného průřezu, uvážení vlivu excitovaných stavů na tvar rozdělovací funkce atd.) vyústily ve vytvoření komplexního modelu, představeného v části 3.4 a uplatněného při analýze difúzního DB výboje. Předtím byl komplexní model ještě jednou aplikován při studiu nízkotlakého stejnosměrného doutnavého výboje.

Komplexní model

Výsledky komplexního srážkově-radiačního modelu aplikovaného na spektra z práce Kaňka [2004] jsou uvedeny v tabulce 3.7. Z tabulky je zřejmé, že započtením dalších procesů nedošlo ke zlepšení shody mezi měřenými a regresními hodnotami u spekter 1, 2, naměřených při vyšší hodnotě redukované intenzity elektrického pole. Vypočtené hodnoty jsou nižší a výsledky měření se pohybují jen na okraji jejich intervalových odhadů. Naopak, zlepšení shody lze pozorovat u spekter 4, 5, 6 naměřených při nižší hodnotě redukované intenzity elektrického pole. U těchto spekter současně došlo i ke zmenšení odhadu chyby regresního parametru. Příčinou tohoto rozdílu je pravděpodobně odlišné působení přidaných procesů na obsazení excitovaných stavů. Zatímco při nízkých polích je vliv stupňovité excitace (a procesů ovlivňujících koncentraci stavů, přes které stupňovitá excitace probíhá) stěžejní a jeho nezapočtením se dopouštíme velké chyby, při vyšších elektrických polích je stupňovitá excitace pouze přídavným procesem, který, jsou-li jeho charakteristiky hůře známy, může zneprávesnit výsledné hodnoty. Toto zneprávesnění však není zásadního charakteru, neboť nové hodnoty leží v intervalovém odhadu výsledků stanovených pomocí jednoduchého modelu.

U spektra 3 lze opět pozorovat pomalou konvergenci metody. Vývoj redukované

3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU

Spektrum	El. proud (mA)	E/N (Td)	
		měření	regrese 2
1	5	12,9	$8,5 \pm 4,3$
2	10	8,1	$5,6 \pm 2,5$
3	15	6,6	$\downarrow 3,3 \pm 3,1$
4	20	6,2	$4,7 \pm 3,1$
5	25	5,8	$7,0 \pm 3,2$
6	30	5,3	$6,9 \pm 3,1$

Tabulka 3.7: Srovnání výsledků komplexního srážkově-radiačního modelu aplikovaného na spektra nízkotlakého doutnavého výboje s měřením Kaňka [2004]. Výpočet byl proveden metodou regrese 2 – regrese s parametry \mathcal{F} , E/N a n_e . Odhady chyb jsou vypočteny pro hladinu spolehlivosti 68,3 %. Znak \downarrow značí pomalou konvergenci (viz též obrázek 3.34).

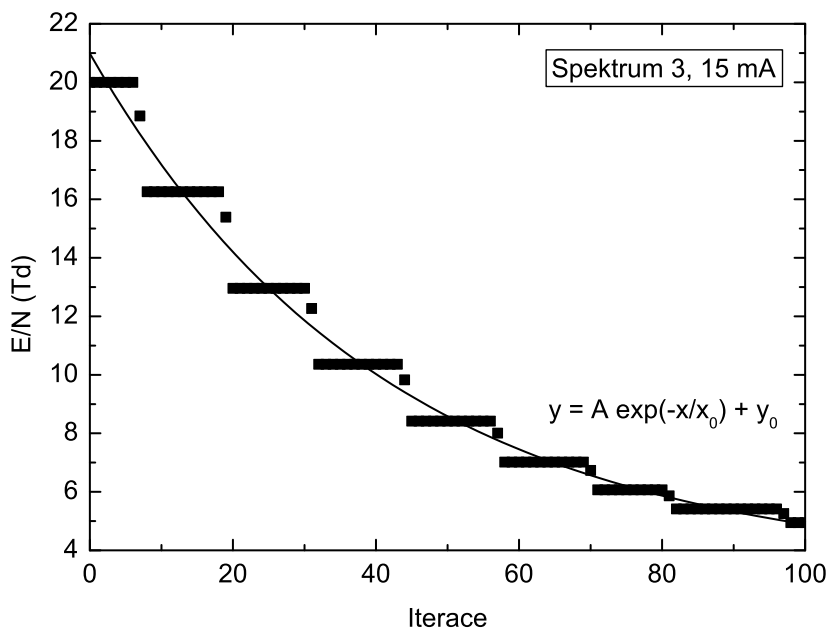
intenzity při iteracích Marquardtovy-Levenbergovy metody ukazuje obrázek 3.34. Hodnota redukované intenzity v tomto případě byla stanovena z předpokladu exponenciálního vývoje redukované intenzity konvergující k hodnotě y_0 (viz obrázek 3.34).

Na obrázku 3.35 lze pozorovat vývoj koncentrace excitovaných stavů 3s při hledání rovnovážného stavu Rungovou-Kuttovou metodou. Započtením absorpce bylo zjištěno, že záření z rezonančních přechodů je prakticky zcela absorbováno, což se projevuje zásadním zvýšením koncentrace obou radiačních stavů 3s až na úroveň metastabilních stavů 3s. Stupňovitá excitace do stavů 3p potom může probíhat i přes radiační stavy 3s. Obrázek zároveň ukazuje optimalizaci jinak časově náročných výpočtů vhodnou volbou počátečního odhadu koncentrací excitovaných stavů. V případě výpočtů s pozvolnou změnou parametrů je jako počáteční odhad výhodné použít výsledek předcházejícího hledání rovnovážného stavu.

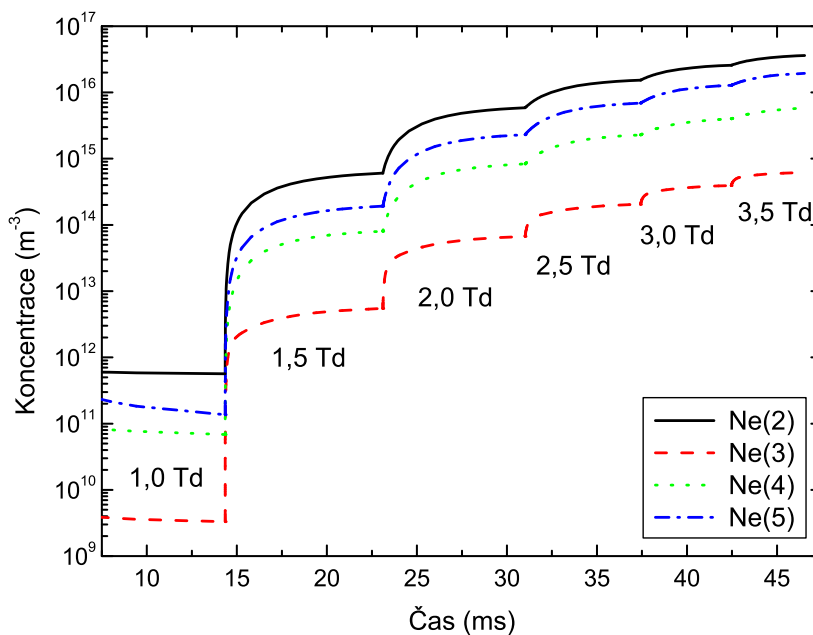
3.8 Aplikace modelu na atmosférický DDB výboj v neonu

3.8.1 Experiment

Atmosférický DDB výboj je výboj buzený střídavým napětím, jeho struktura se proto v čase velmi mění. Měřená spektra běžně zprůměrovaná přes mnoho period střídavého napětí potom obsahují informace z různých stadií i míst výboje. Ke korektnímu studiu výboje z optických spekter je proto nezbytná časově a prostorově rozlišená optická emisní spektroskopie. Pro časově rozlišené měření spekter je ideální spektrometr



Obrázek 3.34: Vývoj redukované intenzity elektrického pole při iteracích Marquardtovy-Levenbergovy metody na spektru 3. Z předpokladu exponenciálního vývoje byla určena konečná hodnota redukované intenzity 3,3 Td.



Obrázek 3.35: Optimalizace výpočtu. Jako počáteční odhad řešení systému balančních rovnic Rungovou-Kuttovou metodou je použit výsledek předcházejícího výpočtu.

3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU

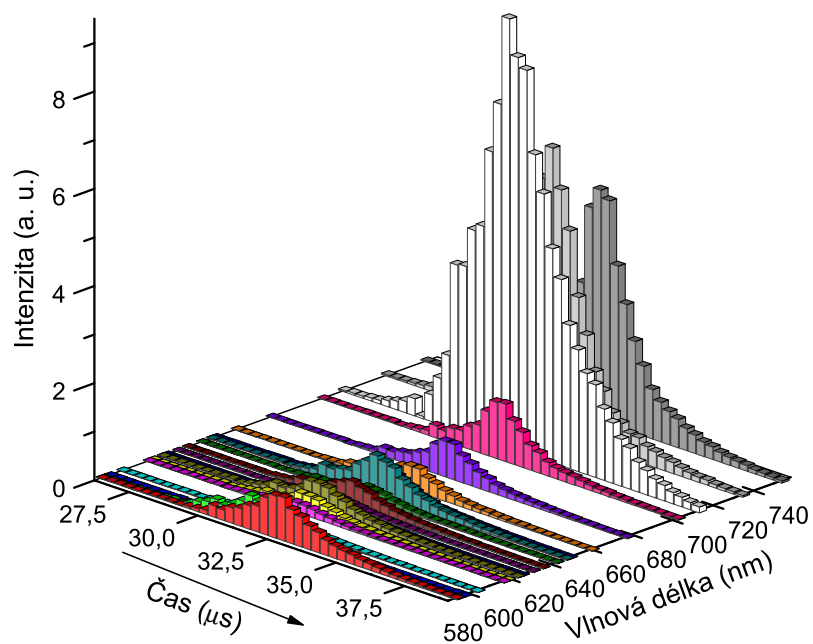
vybavený ICCD hlavou, který v rozsahu vlnových délek pokrývajících plochu čipu do-
voluje současné měření více spektrálních čar. Zařízení tohoto typu však nebylo dostupné,
k měření bylo proto opět použito zařízení pro CC spektroskopii v úpravě popsané v části
2.2. Zcela stejné bylo i experimentální uspořádání. Měření bylo uskutečněno s následu-
jícími parametry a za následujících podmínek:

- šířka výbojového prostoru 5 mm,
- prostorové rozlišení spektra 0,3 mm,
- časové rozlišení spektra 0,3 μs ,
- tlak neonu ve vakuové komoře $(101,6 \pm 0,3)$ kPa,
- amplituda přiloženého elektrického napětí U_a^m 450 V,
- maximální hustota výbojového proudu j^m 0,6 mA cm⁻²,
- frekvence střídavého napětí 10,6 kHz.

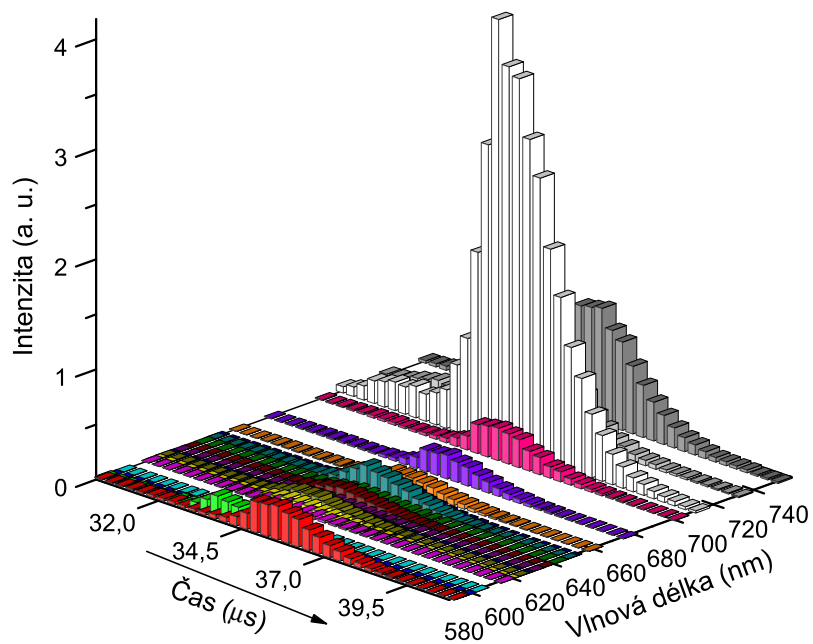
Celkem byla proměřena intenzita 18 spektrálních čar neonu. Jednotlivé spektrální
čáry byly měřeny postupně za sebou. Časová a prostorová rozdělení spektrálních čar,
jak byla prezentována v části 2.4.3, zde nejsou pro úsporu místa uváděna. Místo nich
je na obrázcích 3.36–3.39 vykreslen vždy vývoj celého spektra při zafixování jednoho
z parametrů.

První dvě čáry na obrázcích zleva, vykreslené vždy červenou a zelenou barvou, jsou
měření téže spektrální čáry 585,25 nm uskutečněná na začátku měření a znovu na konci
měření všech čar pro kontrolu reprodukovatelnosti měření. Pro možnost srovnání byl
výsledek jednoho měření v grafu o několik nanometrů posunut. Jak je patrné, obzvláště
na obrázcích 3.38 a 3.39, výboj nebyl v průběhu měření spektra zcela stabilní a rozdíly
v intenzitách obou měření činí desítky až stovky procent. Tento test ukazuje na potřebu
zařízení, které dovoluje provádět časově a prostorově rozlišená měření více čar současně.

Na obrázcích 3.36 a 3.37 je znázorněn časový vývoj spektra záření v dobách blízkých
času maxima výbojového proudu vznikajícího v oblasti anody a katody. Za předpokladu,
že jde o záření katodového světla a pozitivního sloupce, které vzniká v oblastech s velmi
rozdílnou hodnotou intenzity elektrického pole, by rozdělení intenzity záření mezi jed-
notlivé spektrální čáry mělo být odlišné. Tento rozdíl však na obrázcích nepozorujeme
– v obou případech jsou nejintenzivnější spektrální čáry 703,24, 724,52 a 743,90 nm,
které vznikají při zářivém přechodu z hladiny 2p₁₀ (6), tedy z nejnižší hladiny ze všech
stavů konfigurace 3p. Jedním z možných zdůvodnění tohoto faktu je podobná hodnota
redukované intenzity elektrického pole u katody i anody (např. vytvořením menšího
anodového spádu). Toto vysvětlení však odporuje výsledkům simulací výboje v heliu
provedených jinými autory [Massines *et al.* 1998; Golubovskii *et al.* 2003; Mangolini
et al. 2004], kteří v experimentech a v simulacích v době maxima výbojového proudu

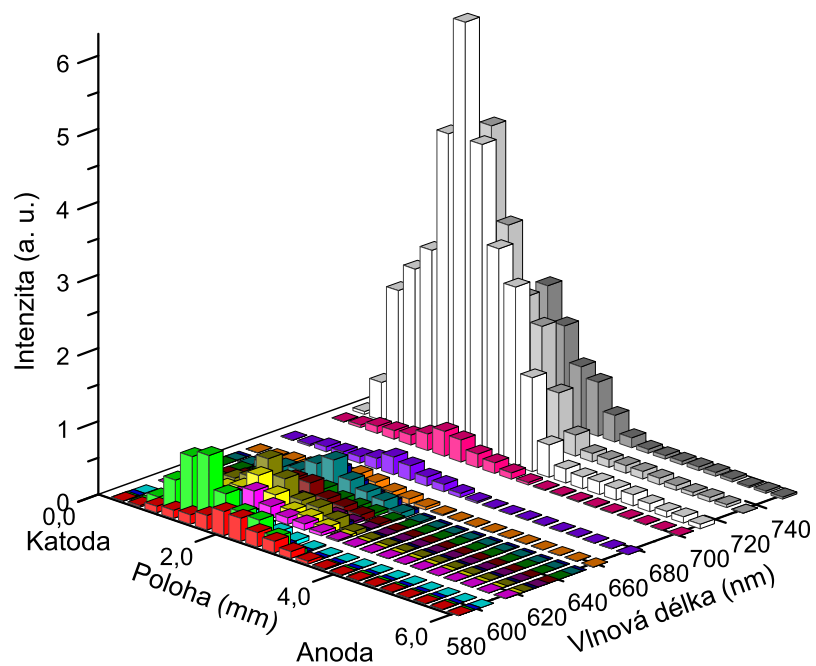


Obrázek 3.36: Časový vývoj intenzitně opraveného spektra záření emitovaného DDB výbojem ve vzdálenosti 0,8 mm od katody.

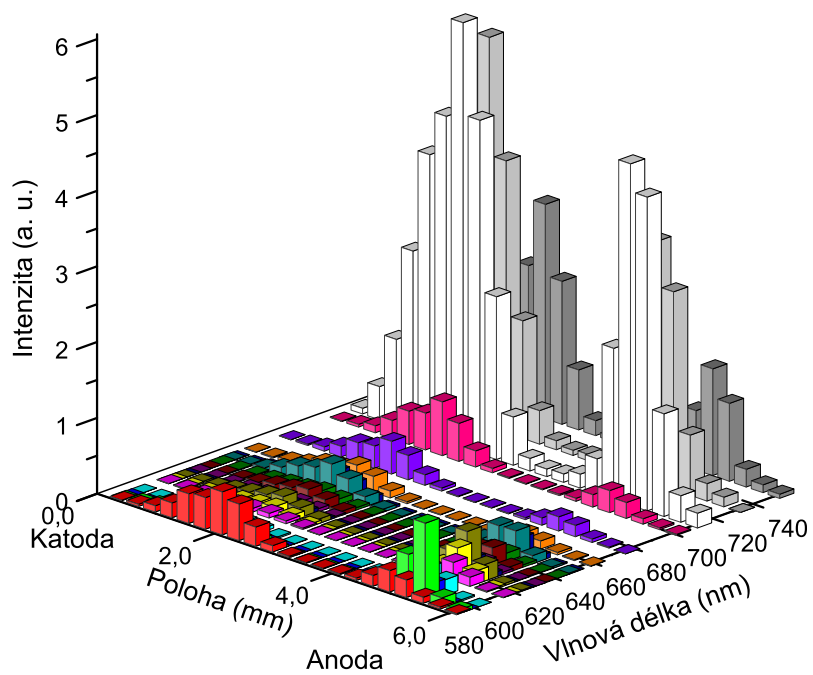


Obrázek 3.37: Časový vývoj intenzitně opraveného spektra záření emitovaného DDB výbojem ve vzdálenosti 1 mm od anody.

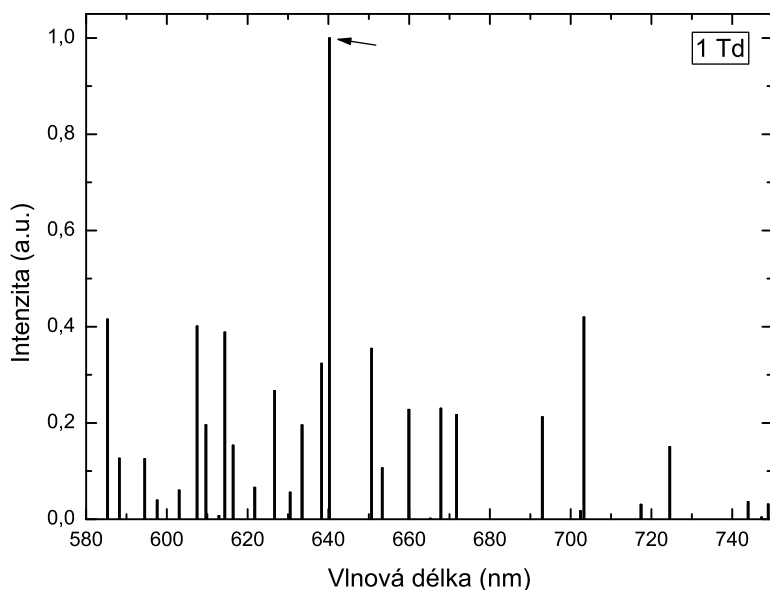
3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU



Obrázek 3.38: Prostorový vývoj intenzitně opraveného spektra záření emitovaného DDB výbojem v čase maximální intenzity katodového světla ($t = 30,4 \mu s$).



Obrázek 3.39: Prostorový vývoj intenzitně opraveného spektra záření emitovaného DDB výbojem v čase maximální intenzity anodového světla ($t = 33,1 \mu s$).



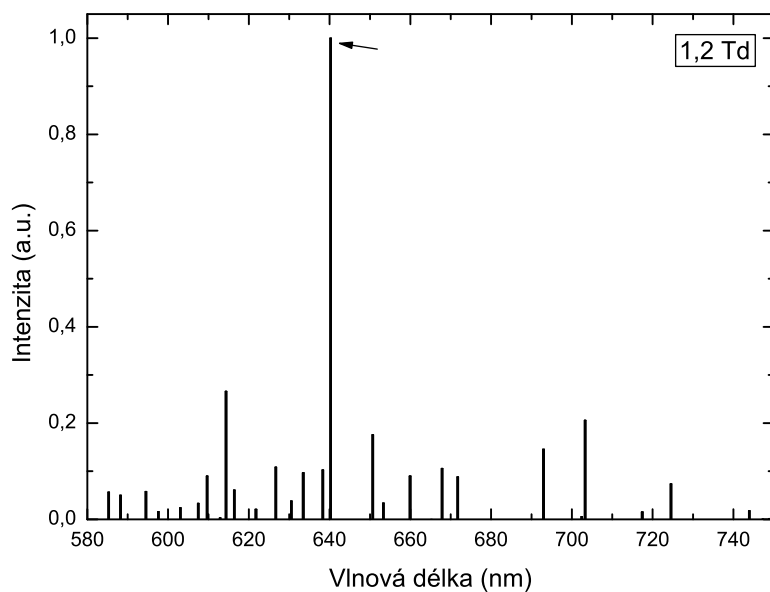
Obrázek 3.40: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 1 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.

pozorovali vznik katodového spádu. Navíc v této práci bylo v kapitole 2 ukázáno, že časový a prostorový vývoj výboje v neonu a v heliu je velmi podobný. Lze tedy očekávat, že i v případě neonu nabývá redukovaná intenzita elektrického pole u katody zřetelně vyšších hodnot. Další možné příčiny jsou nedostatečné prostorové rozlišení (zejména v případě záření u katody) nebo tzv. *memory* efekt, kdy okamžité hodnoty koncentrace excitovaných stavů (a tedy i okamžitý tvar spektra) jsou závislé (např. prostřednictvím metastabilních částic) na jejich předcházejících hodnotách. V tomto případě může v čase lokální model poskytovat informace omezené hodnoty. Pomocí modelu byla dále analyzována spektra záření, vznikajícího v oblasti kladného sloupce, nejnázne popsatelné modelem.

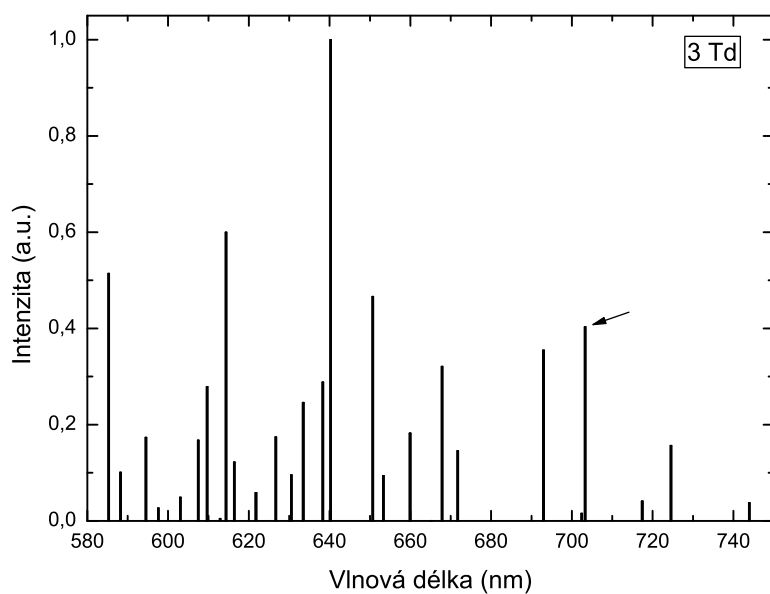
3.8.2 Výsledky

Vypočtená spektra pro difúzní dielektrický výboj v neonu, koncentraci elektronů 10^{10} cm^{-3} a různé hodnoty redukované intenzity elektrického pole jsou vykreslena na obrázcích 3.40–3.45. Protože srovnání s výsledky experimentu je možné provádět pouze podle poměrů intenzit čar ve spektru, vypočtená spektra byla normalizována podle hodnoty nejvyšší čáry. Z obrázků je patrné, že žádné z vypočtených spekter nemůže být přímo

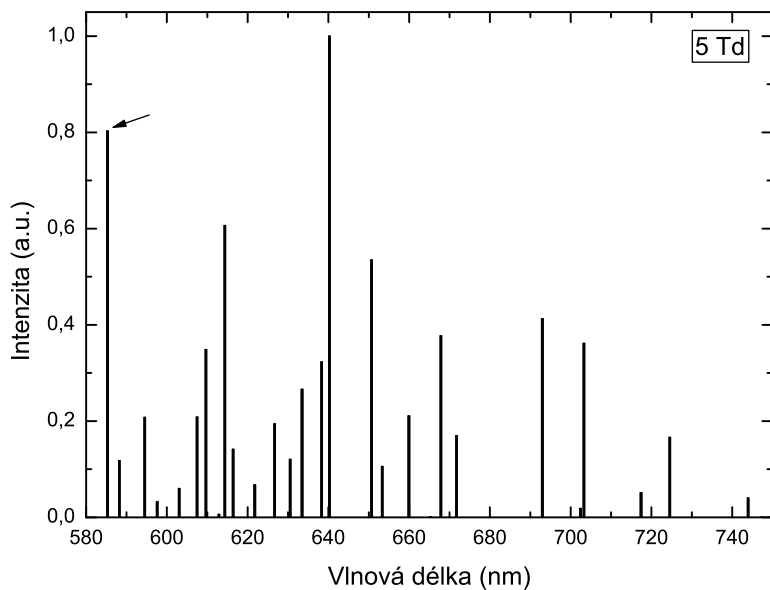
3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU



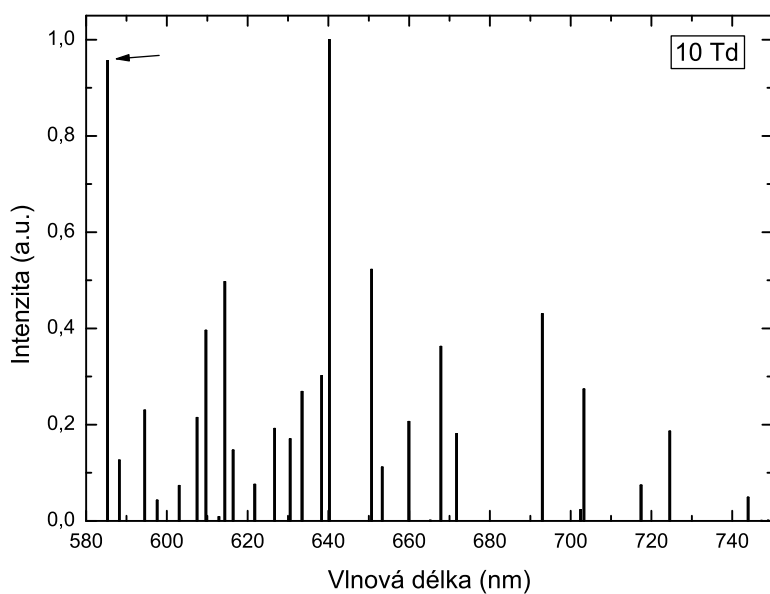
Obrázek 3.41: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 1,2 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.



Obrázek 3.42: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 3 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.

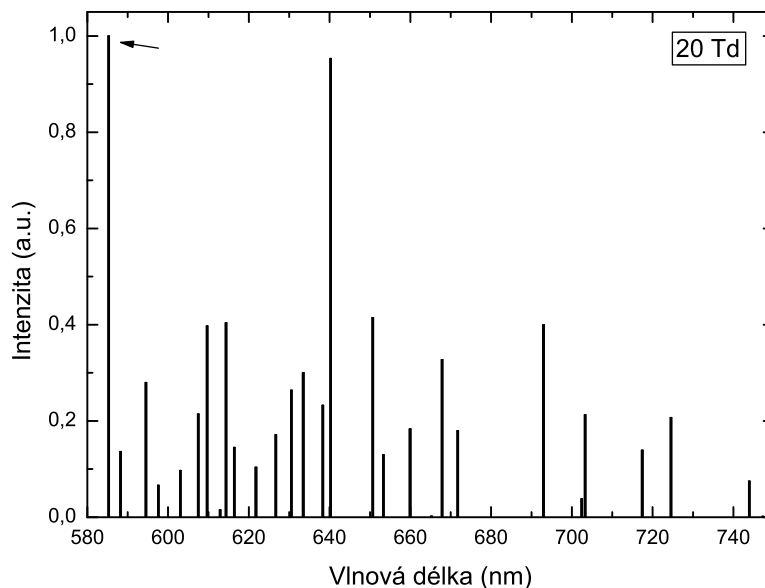


Obrázek 3.43: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 5 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.



Obrázek 3.44: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 10 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.

3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU



Obrázek 3.45: Vypočtené spektrum difúzního DB výboje v neonu pro E/N 20 Td a n_e 10^{10} cm^{-3} . Šipkou je označena nejrychleji rostoucí spektrální čára. Další podrobnosti jsou uvedeny v textu.

přiřazeno experimentálně stanoveným spektrům z obrázků 3.37 a 3.39. Zatímco v experimentálně stanovených spektrech dominují čáry 703,24, 724,52 a 743,90 nm, ve vypočtených spektrech je nejintenzivnější čarou téměř vždy spektrální čára 640,2 nm, která odpovídá zářivému přechodu ze stavu 7 ($2p_9$). Velká intenzita této čáry je způsobena zejména velkou hodnotou excitačního účinného průřezu 2-7 ($1s_5$ - $2p_9$), mírně vyšší koncentrací nejnižšího metastabilního stavu 2 ($1s_5$) (ve srovnání s ostatními stavy konfigurace 3s) a neexistencí dalších zářivých přechodů ze stavu 7 ($2p_9$, s kvantovým číslem $J = 3$).⁴ Možnou příčinou rozdílnosti měřených a vypočtených spekter je tedy nadhodnocená koncentrace stavů 3s umocňující vliv stupňovité excitace stavů 3p přes stavy 3s. Avšak relativní koncentrace excitovaného stavu $1s_5$ v daném rozsahu redukované intenzity E/N a koncentrace elektronů dosahuje nejvýše hodnoty 10^{-7} (při 20 Td).

Vliv stupňovité excitace stavů 3p je podstatný zejména při slabém elektrickém poli. Proto intenzita čáry 640,2 nm roste při nízké hodnotě redukované intenzity s její změnou nejrychleji (viz obrázky 3.40–3.41 pro E/N 1 Td a 1,2 Td). Při dalším růstu elektrické intenzity se začíná uplatňovat přímá excitace stavů 3p, což se projevuje „zastavením“ růstu intenzity čáry 640,2 nm (jen zdánlivém v normalizovaném spektru) a nárůstem

⁴Přibližně stejný účinný průřez má sice také excitační srážka způsobující v atomu přechod $1s_3$ - $2p_5$, ale na rozdíl od stavu $2p_9$ je stav $2p_5$ depopulován celkem čtyřmi radiačními přechody.

Spektrum	Čas (μs)	E/N (Td)
1	32,5	$1,1 \pm 5,9$
2	32,8	$1,2 \pm 6,0$
3	33,1	$2,5 \pm 5,6$

Tabulka 3.8: Srovnání výsledků komplexního srážkově-radiačního modelu aplikovaného na spektra difúzního dielektrického bariérového výboje v neonu naměřená v době maxima intenzity záření cca 1 mm od anody. Výpočet byl proveden metodou regrese 2 – regrese s parametry \mathcal{F} , E/N a n_e . Odhady chyb jsou vypočteny pro hladinu spolehlivosti 68,3 %.

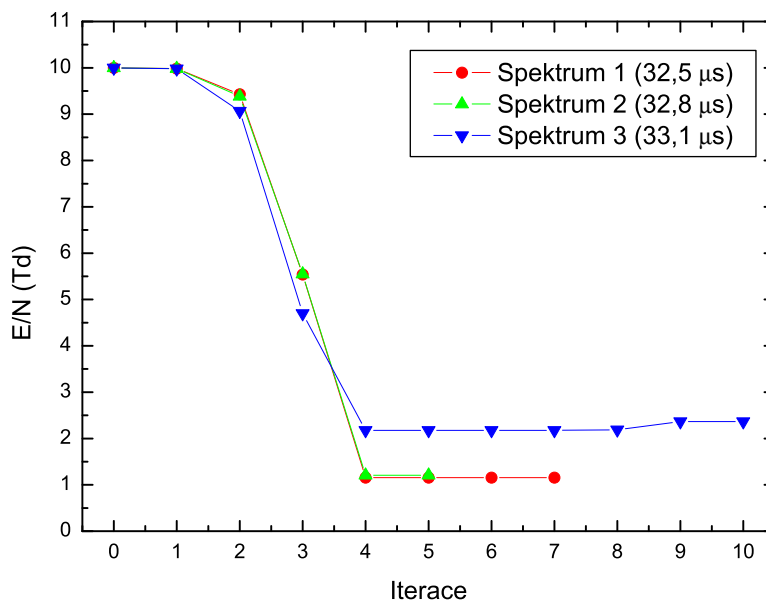
intenzit čar 703,24, 724,52 a 743,90 nm, vznikajících při přechodech z nejnižšího stavu $2p_{10}$ konfigurace 3p (obrázek 3.42 pro E/N 3 Td). Při ještě vyšším elektrickém poli lze pozorovat zvyšování intenzity čáry 585,25 nm, jejíž počáteční stagnace je způsobena přechodem z nejvyššího stavu konfigurace 3p, stavu 15 ($2p_1$). Tato čára je pak také díky nejvyššímu přímému excitačnímu účinnému průřezu ze všech stavů 3p (viz obrázek 3.5) nejintenzivnější čarou spektra (obrázek 3.45 pro E/N 20 Td).

Z nerovnoměrného růstu intenzit jednotlivých čar spektra vlivem rozdílných prahových energií účinných průřezů lze i přes odlišný tvar měřeného spektra odhadnout redukovanou intenzitu elektrického pole ve výboji. Relativně nejvyšších intenzit přechody z hladiny 6 ($2p_{10}$) dosahují při takové hodnotě redukované intenzity elektrického pole, při které je již efektivní přímá excitace do těchto stavů, ale ještě není efektivní přímá excitace do stavu 15 ($2p_1$), projevující se ve spektru čarou 585,25 nm. Tomuto požadavku odpovídá hodnota redukované intenzity elektrického pole $\approx 2 - 3$ Td.

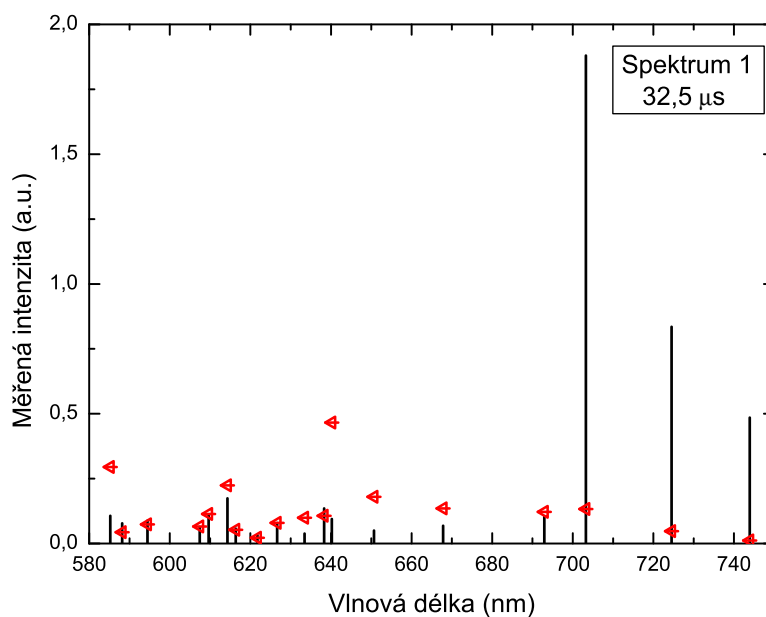
Tento odhad potvrzují i výsledky regrese, provedené na spektrech naměřených v době maxima intenzity záření cca 1 mm od anody. Vybrána byla ta spektra, u kterých nedošlo vlivem diskutovaného posunu intenzity v čase k takové změně spektra, která by odporovala hodnotám Einsteinových koeficientů. Výsledky regrese jsou uvedeny v tabulce 3.8, vývoj redukované intenzity elektrického pole během iterací Marquardtovy-Levenbergovy metody potom ukazuje obrázek 3.46. I když měřená a vypočtená spektra si vlivem značných intenzit čar 703,24, 724,52 a 743,90 nm v měřeném spektru příliš neodpovídají (viz obrázek 3.47), Marquardtova-Levenbergova metoda nalézá minimum sumy čtverců odchylek při redukované intenzitě přibližně 1–2 Td. Několikanásobně větší odhad chyby však naznačuje, že vypočtená hodnota je pouze řádovým odhadem (resp. horním řádovým odhadem) redukované intenzity elektrického pole ve výboji.

Zhodnocení získaného výsledku je obtížné. Autorovi není známa žádná práce, která

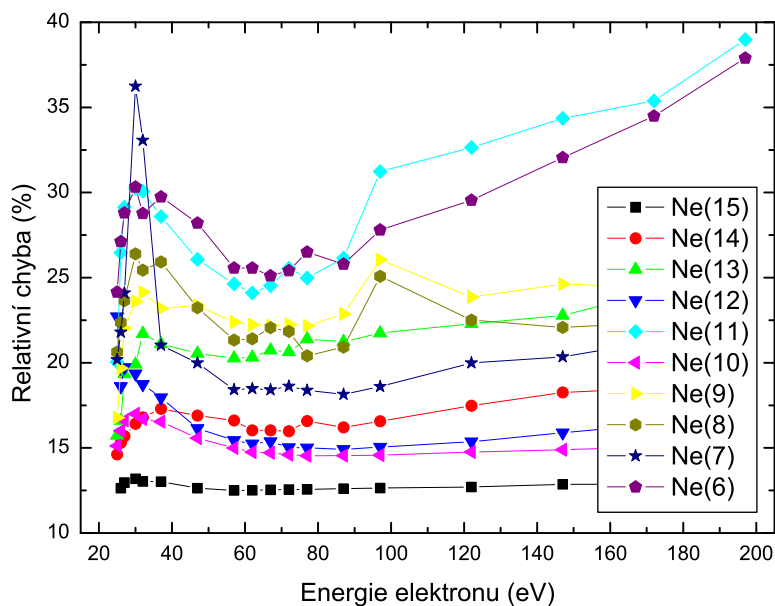
3.8. APLIKACE MODELU NA ATMOSFÉRICKÝ DDB VÝBOJ V NEONU



Obrázek 3.46: Vývoj E/N při iteracích Marquardtovy-Levenbergovy metody na spektrech difúzního dielektrického bariérového výboje v neonu naměřených v době maxima intenzity záření cca 1 mm od anody.



Obrázek 3.47: Měřené spektrum 1 difúzního DB výboje v neonu s výsledkem metody nejmenších čtverců (\blacktriangleleft ; E/N 1,1 Td, n_e 10^{10} cm^{-3}). Nesprávnost prokladu je dána nezachycením značné intenzity čar 703,24, 724,52 a 743,90 nm ve výpočtech.



Obrázek 3.48: Relativní chyba účinných průřezů pro excitaci elektrony ze základního stavu do stavů 3p jako funkce energie elektronu pro jednotlivé stavy 3p. Data byla převzata z práce Chilton *et al.* [2000].

by stanovila průběh redukované intenzity elektrického pole v difúzním dielektrickém bariérovém výboji v neonu. Navíc průběh intenzity elektrického pole napříč výbojovým prostorem není pro výboj charakteristický, neboť závisí kupř. na tloušťce a materiálu dielektrické bariéry. Jsou-li dielektrické vrstvy na elektrodách tlusté, je impedance dielektrické bariéry velká a hustota výbojového proudu je touto impedancí značně omezena. Nižší hodnota proudové hustoty se potom v rozdělení intenzity elektrického pole projevuje méně výrazným katodovým spádem v době maxima proudu. Výboj je pak více podobný Townsendovu výboji bez prostorového náboje. Tuto teorii potvrzují simulace difúzního DB výboje v heliu. Např. Massines *et al.* [1998], jež studovala difúzní DB výboj v heliu v 5 mm širokém výbojovém prostoru mezi elektrodami pokrytými 0,6 mm tlustou vrstvou korundové keramiky, stanovila hodnotu redukované intenzity v místě vzdáleném 1 mm od anody na $E/N \approx 7 \text{ Td}$. Mangolini *et al.* [2004], který prováděl obdobná měření a simulace difúzního výboje v heliu buzeném mezi elektrodami s různě tlustými dielektrickými vrstvami, dospěl k podobnému výsledku $E/N \approx 8 \text{ Td}$ pro tloušťku dielektrické vrstvy 1 mm. Naproti tomu při tloušťce dielektrické vrstvy 4 mm obdržel pro redukovanou intenzitu E/N , opět v místě vzdáleném 1 mm od anody, hodnotu $E/N \approx 3 \text{ Td}$.

Užitečné je zhodnocení chybového zatížení vstupních dat pro model a vlastního měření. Relativní chyba účinných průřezů pro excitaci ze základního stavu do stavů 3p je jako funkce energie elektronu pro jednotlivé stavy 3p vynesena na obrázku 3.48 [Chilton *et al.* 2000]. Z obrázku je zřejmé, že v oblasti nízkých energií patří mezi nejméně přesná měření právě měření excitačních účinných průřezů do stavů 6 ($2p_{10}$) a 7 ($2p_9$), které jsou počátečními stavy spektrálních čar 703,2, 724,5, 743,9 a 640,2 nm. Relativní chyba účinného průřezu pro excitaci ze základního stavu do stavu 7 ($2p_9$) dosahuje hodnoty až $\pm 36\%$. Chyba excitačních účinných průřezů do radiačních stavů 3 ($1s_4$) a 5 ($1s_2$) činí cca $\pm 20\%$ [Tsurubuchi 2003]. Účinné průřezy pro excitaci ze stavu $1s_5$ do stavů 3p ($2p_i$) jsou podle autora zatíženy chybou asi $\pm 30\%$ [Boffard *et al.* 2001], výsledky různých autorů se však liší i faktorem 3. Chybou jsou zatíženy i Einsteinovy koeficienty spontánní emise. Pro přechody ze stavů 3s a 3p mají tyto koeficienty třídu přesnosti B – C, což odpovídá maximální relativní chybě $\pm 10\% - \pm 25\%$ [Martin *et al.* 2004]. Chybou jsou jistě zatížena i další data, chybová analýza všech dat by byla značně zdoluhavá. Velký podíl na chybě výsledku má ovšem také chyba měření, způsobená zejména nestabilitou výboje v delším časovém měřítku (cca 12 hodin), která byla odhadnuta na desítky až stovky procent.

3.9 Závěr

Byl vytvořen lokální srážkově-radiační model výboje v neonu. V modelu bylo uvažováno celkem 30 excitovaných hladin atomu neonu (stavů 3s, 3p, 4s a 3d), nezbytných pro výpočet intenzit spektrálních čar neonu v oblasti vlnových délek 580 – 750 nm. Uvažovány byly rozličné excitační a deexcitační procesy (excitace atomu elektrony ze základního stavu a ze stavů 3s, deexcitace nazpět, spontánní emise a absorpce záření, srážky s těžkými částicemi, Penningovská ionizace apod.). Získaná teoretická spektra byla metodou nejmenších čtverců prokládána naměřenými spektry za účelem stanovení redukované intenzity elektrického pole ve výboji. Při testování vytvořeného modelu na spektrech nízkotlakého stejnosměrného výboje v neonu bylo dosaženo dobré shody nejen měřených a vypočtených spekter, ale i měřených a vypočtených hodnot redukované intenzity elektrického pole. Použití modelu na měřených spektrech difúzního výboje ukázalo nejen obtížnost korektního popisu tohoto atmosférického výboje (způsobenou řadou nepříznivých podmínek, jako je nízká hodnota redukované intenzity elektrického pole, velký vliv absorpce záření rezonančních čar, vliv srážek s těžkými částicemi atd.), ale i časově a prostorově rozlišeného měření značného počtu čar bez dostatečného vybavení. Hodnota redukované intenzity elektrického pole byla odhadnuta na 1 – 3 Td.

Resumé

Předložená práce je složena ze tří částí. V kapitole 1 byl popsán program *Spectrum Analyzer*, vyvinutý pro zobrazování, identifikaci a analýzu optických emisních spekter. Program dovoluje základní manipulaci se spektry, identifikaci spektrálních čar a pásů, korekci vlnových délek a intenzit spektra a základní výpočty ze spekter, jako např. stanovení integrované intenzity nebo rotační, vibrační a elektronové teploty. Pro potřeby programu byla vytvořena databáze atomových spektrálních čar a molekulových pásů s důležitými charakteristikami radiačních přechodů. Program je v současnosti rozšířen mezi pracovníky po celém světě.

V kapitole 2 byl studován difúzní dielektrický bariérový výboj v neonu a heliu pomocí elektrických měření a časově a prostorově rozlišené optické emisní spektroskopie. Výsledky ukázaly, že časový a prostorový vývoj obou výbojů je velmi podobný. V obou plynech byl nejprve pozorován vznik katodového spádu, projevujícího se intenzivním vyzařováním v blízkosti katody. V případě výbojového prostoru o šířce 5 mm byl následně pozorován i kladný sloupec. Byly zkoumány režimy jednoho i více proudových maxim na půl periody. Výsledky potvrdily teorii, která podstatnou roli, důležitou pro generování difúzního dielektrického bariérového výboje, přisuzuje nepřímým ionizačním procesům. Tyto procesy způsobují preionizaci, která zajišťuje překryv elektronových lavin nezbytný pro potlačení mikrovýbojů a pro generování difúzního výboje.

V kapitole 3 byl vytvořen srážkově-radiační model pro výboj v neonu, jenž poskytl teoretické optické spektrum výboje. Metodou nejmenších čtverců pak naměřená spektra byla prokládána spektrem vypočteným, čímž mohla být stanovena redukovaná intenzita elektrického pole ve výboji z optických spekter. Vytvořený model byl nejprve úspěšně testován na spektrech nízkotlakého stejnosměrného výboje v neonu. Aplikace modelu na difúzní dielektrický bariérový výboj ukázala obtíže způsobené nejen náročností experimentu, ale i složitostí samotného výboje a procesů v něm probíhajících. Přesto však bylo možné aspoň řádově odhadnout hodnotu redukované intenzity elektrického pole na 1–3 Td.

3.9. ZÁVĚR

Oddělenost všech tří samostatně vyhlížejících částí práce je ve skutečnosti jen zdánlivá. Zatímco vývojem programu *Spectrum Analyzer* byl získán nástroj pro práci se spektry studovanými v následujících částech, výzkum dielektrických bariérových výbojů přinesl dostatek experimentálního materiálu nejen pro testování vyvíjeného programu, ale i pro srážkově-radiační model, který pak dovolil získání představy o procesech a parametrech studovaného plazmatu. Zvolený název práce odráží společný rys všech tří částí orientujících se na studium plazmatu metodami optické emisní spektroskopie.

Téma práce poskytuje dostatek možností i pro další výzkum. Zájem o program *Spectrum Analyzer* vybízí k dalšímu rozšíření funkčnosti programu, např. o metody stanovení parametrů plazmatu z rozšíření spektrálních čar. Také dielektrické bariérové výboje svým komplikovaným vývojem a řadou dosud nevysvětlených jevů představují vhodný předmět dalšího experimentálního i teoretického studia.

Literatura

- Bartnikas, Ray. 1968. Note on discharges in helium under ac conditions. *British Journal of Applied Physics*, **1**, 659–661.
- Bartschat, K. & Madison, D. H. 1992. Non-statistical branching ratios for excitation of $(np^2(n+1)s) \ ^1\text{ }^3\text{P}_{0,1,2}^\circ$ states in noble gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **25**(21), 4619–4626.
- Behnke, J. F., Deutsch, H. & Scheibner, H. 1985. Investigation about stepwise excitation cross sections in rare gases. *Contributions to Plasma Physics*, **25**(1), 41.
- Beterov, I. M. & Chebotaev, V. P. 1967. *Optika i Spektroskopia*, **23**, 467.
- Bezanahary, T., Zissis, G. & Salo, S. A. S. 2003. A collisional radiative model applied to the study of pure rare gas electrical discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **31**(4), 587–595.
- Bezuglov, N. N., Molisch, A. F., Klucharev, A. N., Fuso, F. & Allegrini, M. 1998. Solution of the Holstein equation of radiation trapping in one-dimensional geometries by the geometric quantization technique. *Physical Review A*, **57**(4), 2612–2624.
- Bezuglov, N. N., Molisch, A. F., Klucharev, A. N., Fuso, F. & Allegrini, M. 1999. Solution of the Holstein equation of radiation trapping by the geometric quantization technique. II. Two- and three-dimensional geometries. *Physical Review A*, **59**(6), 4340–4357.
- Bezuglov, N. N., Kazansky, A. K., Fuso, F. & Allegrini, M. 2001. Solution of the Holstein equation of radiation trapping by the geometrical quantization technique. III. Partial frequency redistribution with Doppler broadening. *Physical Review A*, **63**(4), 042703.
- Boffard, J. B., Gehrke, M. F., Lagus, M. E., Anderson, L. W. & Lin, C. C. 2000. Use of a fast beam target for the determination and reduction of the cascade contribution to electron excitation cross-section measurements. *The European Physical Journal D*, **8**, 193–198.

- Boffard, J. B., Lin, C. C. & DeJoseph, Jr., C. A. 2004. Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(12), R143–R161.
- Boffard, John B. 2005. *Electron-impact excitation cross sections out of the neon $1s_3$ and $1s_5$ level*. Soukromá korespondence.
- Boffard, John B., Keeler, M. L., Piech, Garrett A., Anderson, L. W. & Lin, Chun C. 2001. Measurement of electron-impact excitation cross sections out of the neon 3P_2 metastable level. *Physical Review A*, **64**, 032708–1.
- Boffard, John B., Stewart, Jr., M. D. & Lin, Chun C. 2002. Excitation transfer cross sections for levels of the Ne $2p_53d$ configuration. *Physical Review A*, **65**, 062701–1.
- Bogaerts, A. & Gijbels, R. 1997. Comparison of argon and neon as discharge gases in a direct-current glow discharge. A mathematical simulation. *Spectrochimica Acta Part B*, **52**, 553–565.
- Bogaerts, A., Gijbels, Renaat & Vlček, Jaroslav. 1998. Collisional-radiative model for an argon glow discharge. *Journal of Applied Physics*, **84**(1), 121.
- Bojčenko, A. M., Tarasenko, V. F., Fomin, E. A. & Jakovlenko, S. I. 1993. Širokopolosnye kontinuumy v inertnych gazach i ich smesach s galogenidami. *Kvantovaja elektronika*, **20**(1), 7–30.
- Borthwick, I. S., Paterson, A. M., Smith, D. J. & Stewart, R. S. 2000. The application of CW laser collisionally induced fluorescence modelling to determine neon excited-state electron collisional rate coefficients. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **33**(20), 4513–4524.
- Brablec, Antonín. 1990. *Podprogramy pro minimalizaci Marquardtovou-Levenbergovou metodou nejmenších čtverců*. [On-Line].
URL <ftp://ftp.muni.cz/pub/muni.cz/physics/prog/marq.lzh>.
- Brablec, Antonín & Krčma, František. 2001. *Elektronický atlas molekulových spekter*. Podle Pearse & Gaydon [1950].
- Brandenburg, Ronny, Kozlov, K. V., Gherardi, N., Michel, P., Khampan, C., Wagner, Hans-Erich & Massines, F. 2002 (July). Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the atmospheric pressure glow discharge in nitrogen. *Page 28 of: Haljaste, A. & Plank, T. (eds), Hakone VIII Contributed Papers*.

LITERATURA

- Buchta, Jiří. 2002. *Dielektrické bariérové výboje za atmosférického tlaku a jejich aplikace v praxi*. Disertační práce, Masarykova univerzita v Brně.
- Buckman, S. J., Hammond, P., Read, F. H. & King, G. C. 1983. Highly-excited double Rydberg states of He⁻. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **16**(21), 4039–4047.
- Celý, Jan. 1985. *Programové moduly pro fyzikální výpočty*. Brno: Univerzita J. E. Purkyně v Brně. Vysokoškolská skripta.
- Danielak, J., Domin, U., Kępa, R., Rytel, M. & Zachwieja, M. 1997. Reinvestigation of the Emission γ Band System ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) of the NO Molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*, **181**(2), 394–402.
- Davydov, Alexandr Sergejevič. 1978. *Kvantová mechanika*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství.
- del Val, J. A., Aparicio, J. A., González, V. & Mar, S. 2000. Experimental transition probabilities of several Ne I line. *Astronomy and Astrophysics*, **357**, 1137–1142.
- Dere, K. P., Landi, E., Mason, H.E., Monsignor Fossi, B. C. & Young, P. R. 1997. Chianti – An Atomic Database For Emission Lines. *Astronomy and Astrophysics Suppl. Ser.*, **125**, 149–173. [On-Line].
- Dixon, J. M., Taniguchi, M. & Lindsey, J. S. 2005. PhotochemCAD 2. A refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations. *Photochemistry and Photobiology*, **81**, 212–213.
- Dormand, J. R. & Prince, P. J. 1980. A family of embedded Runge-Kutta formulae. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **6**, 19–26.
- Du, H., Fuh, R.-C. A., Li, J., Corkan, L. A. & Lindsey, J. S. 1998. PhotochemCAD. A computer-aided design and research tool in photochemistry and photobiology. *Photochemistry and Photobiology*, **68**, 141–142.
- Eliasson, Baldur & Kogelschatz, Ulrich. 1991. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**(2), 309–323.
- Fon, W. C. & Berrington, K. A. 1981. The elastic scattering of electrons from inert gases. II. Neon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **14**(2), 323–334.

LITERATURA

- Fridman, A., Chirokov, A. & Gutsol, A. 2005. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**(2), R1–R24.
- Frish, S. E. & Revald, V. F. 1963. *Optika i Spektroskopia*, **15**, 726.
- Frommhold, Lothar & Biondi, Manfred A. 1969. Interferometric study of dissociative recombination radiation in neon and argon afterglows. *Physical Review*, **185**(1), 244–252.
- FTIR. 2002. *FTIRsearch.com*. [On-Line].
URL <http://ftirsearch.com>.
- Fuhr, J. R., Felrice, H. R., Olsen, K. & Hwang, J. 2004. *Atomic transition probability bibliographic database*.
URL <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Fvalbib/html/reffrm0.html>.
- Fujimoto, Takashi. 1979. A collisional-radiative model for helium and its application to a discharge plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **21**(5), 439–455.
- Gabriel, A. H. & Heddle, D. W. O. 1960. *Proc. R. Soc. London A*, **258**, 124.
- Gherardi, Nicolas, Gouda, Gamal, Gat, Eric, Ricard, André & Massines, François. 2000. Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas. *Plasma Sources Science and Technology*, **9**, 340–346.
- Gibalov, Valentin I. & Pietsch, Gerhward J. 2000. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **33**(20), 2618–2636.
- Gilmore, Forrest R., Laher, Russ R. & Espy, Patrick J. 1992. Franck-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **21**(5), 1005–1107.
- Golubovskii, Yu. B., Maiorov, V. A., Behnke, J. & Behnke, J. F. 2003. Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**(1), 39–49.
- Griem, Hans R. 1963. Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy. *Physical Review*, **131**(3), 1170–1176.

LITERATURA

- Griem, Hans R. 1974. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Academic Press, New York, USA. Ruský překlad.
- Griem, Hans R. 1997. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press.
- Guivan, Nikola, Janča, Jan, Brablec, Antonín, Sťahel, Pavel, Slavíček, Pavel & Shimon, L. L. 2005. Planar UV excilamp excited by a surface barrier discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**(17), 3188–3193.
- Hagelaar, G. J. M. & Pitchford, L. C. 2005. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology*, **14**(4), 722–733.
- Heddle, D. W. & Samuel, M. J. 1970. The effect of the imprisonment of resonance radiation on excitation measurements. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **3**, 1593.
- Heddle, D. W. O. & Gallagher, Jean W. 1989. Measurements of electron impact optical excitation functions. *Reviews of Modern Physics*, **61**(2), 221–278.
- Holstein, T. 1947. Imprisonment of resonance radiation in gases. *Physical Review*, **72**(12–15), 1212–1233.
- Horváth, Pavel. 1994. *Vytváření vrstev vysokoteplotních supravodičů plazmochemickými metodami*. Diplomová práce, Masarykova univerzita v Brně.
- Howarth, Preben (ed). 2003. *Metrologie v kostce*. Český metrologický institut. Český překlad.
- Huddlestone, Richard H. & Leonard, Stanley L. (eds). 1967. *Plasma Diagnostic Techniques*. Mir Moskva. Ruský překlad.
- Hyman, H. A. 1981. Electron impact excitation cross sections for the transition $(n-1)p^5 ns \rightarrow (n-1)p^5 np$ in the rare gases. *Physical Review A*, **24**(2), 1094–1095.
- Chanin, Lorne M. & Rork, G. D. 1963. Measurements of the first Townsend ionization coefficient in neon and hydrogen. *Physical Review*, **132**(6), 2547–2553.
- Chilton, J. Ethan, Boffard, John B., Schappe, R. Scott & Lin, Chun C. 1998. Measurement of electron-impact excitation into the $3p^5 4p$ levels of argon using Fourier-transform spectroscopy. *Physical Review A*, **57**(1), 267–277.

LITERATURA

- Chilton, J. Ethan, Stewart, Jr., M. D. & Lin, Chun C. 2000. Electron-impact excitation cross sections of neon. *Physical Review A*, **61**(5), 052708–1.
- Christophorou, L. G. & Olthoff, J. K. 2001. Electron collision data for plasma-processing gases. *Advances in Atomic Molecular and Optical Physics*, **44**, 155–293.
- Jobin Yvon Horiba. 2005. *SynerJY, Software Designed for Extreme Spectroscopy*. [On-Line].
URL <http://www.jobinyvon.com/usadivisions/OSD/product/synerjy.pdf>.
- Johnston, M., Fujii, K., Nickel, J. & Trajmar, S. 1996. Ionization of metastable neon by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **29**(3), 531–543.
- Kanik, I., Ajello, J. M. & James, G. K. 1996. Electron-impact-induced emission cross sections of neon in the extreme ultraviolet. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **29**(11), 2355–2366.
- Kaňka, Adolf & Hrachová, Věra. 1996. Investigation of the emission lines behaviour in the neon glow discharge. *Pages 155–157 of: Lukáč, P., Košinár, I. & Skalný, J. D. (eds), Proceedings of ESCAMPIG XIII*, vol. A. Poprad, Slovakia: European Physical Society, Bratislava.
- Kasabov, G. A. & Eliseev, V. V. 1973. *Spektroskopičeskie tablicy dlja nizektemperaturnoj plazmy*. Atomizdat Moskva.
- Kaňka, Adolf. 2004. *Měření redukované intenzity elektrického pole a optických spekter v nízkotlakém doutnavém výboji*. Soukromá korespondence.
- Khakoo, M. A., Wrkich, J., Larsen, M., Kleiban, G., Kanik, I., Trajmar, S., Brunger, M. J., Teubner, P. J. O., Crowe, A., Fontes, C. J., Clark, R. E. H., Zeman, V., Bartschat, K., Madison, D. H., Srivastava, R. & Stauffer, A. D. 2002. Differential cross sections and cross-section ratios for the electron-impact excitation of the neon $2p^5 3s$ configuration. *Physical Review A*, **65**, 062711.
- Kim, Yong, Ki & Rudd, M. Eugene. 1994. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Physical Review A*, **50**(5), 3954–3967.
- Knowles, Peter J., Werner, Hans-Joachim, Hay, P. Jeffrey & Cartwright, David C. 1988. The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ red and $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ violet systems of the CN radical: Accurate multireference configuration interaction calculations of the radiative transition probabilities. *Journal of Chemical Physics*, **89**(12), 7334–7343.

LITERATURA

- Korea Atomic Energy Research Institute. 2005. *AMODS – Atomic Molecular and Optical Database Systems*. [On-Line].
URL <http://amods.kaeri.re.kr/amods.html>.
- Kozlov, K. V., Wagner, H.-E., Brandenburg, R. & Michel, P. 2001. Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**, 3164–3176.
- Kozlov, K. V., Brandenburg, R., Wagner, H.-E., Morozov, A. M. & Michel, P. 2005. Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N₂/O₂ mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**(4), 518–529.
- Kruithof, A. A. & Penning, F. M. 1937. *Physica*, **4**, 430.
- Küçükarpacı, H. N., Saelee, H. T. & Lucas, J. 1981. Electron swarm parameters in helium and neon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **14**(1), 9–25.
- Landau, Lev Davidovič & Lifšic, Jevgenij Michajlovič. 1982. *Úvod do teoretickej fyziky*. Vol. 2. Alfa.
- Leichner, Peter K. 1973. Time and pressure dependence of the vacuum-ultraviolet radiation in neon. *Physical Review A*, **8**(2), 815–822.
- Levatter, Jeffrey I. & Lin, Shao-Chi. 1980. *Journal of Applied Physics*, **51**(1), 210–222.
- Leveau, J., Valignat, S. & Deigat, F. 1977. Destruction par chocs électroniques des atomes métastables et pseudo-métastables de néon dans une colonne positive. *Journal de Physique – Lettres*, **38**, L385.
- Lin, Chun C. 2003. *Collision cross sections of Ne*. Soukromá korespondence.
- Lissovski, A. & Treshchalov, A. 2003 (July). Bremsstrahlung emission in high-pressure gas discharges. *Page 247 of: Meichsner, J., Loffhagen, D. & Wagner, H.-E. (eds), ICPIG XXVI Proceedings*.
- Lomaev, M. I., Skakun, V. S., Tarasenko, V. F. & Fedenev, A. V. 1999. Broadband radiation in Ne pumped by e-beam and electrical discharge. *Pages 291–296 of: Tarasenko, V. F., Mayer, G. V. & Petrash, G. G. (eds), Proceedings of SPIE*, vol. 4071.
- Loudon, Rodney. 2000. *The Quantum Theory of Light*. 3rd edn. Oxford University Press.

LITERATURA

- Lovas, F. J., Suenram, R. D., Coursey, J. S., Kotochigova, S. A., Chang, J., Olsen, K. & Dragoset, R. A. 2002a. *Hydrocarbon Spectral Database*. [On-Line].
URL <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Hydro>.
- Lovas, Frank J., Tiemann, Eberhard, Coursey, J. S., Kotochigova, S. A., Chang, J., Olsen, K. & Dragoset, R. A. 2002b. *Diatomic Spectral Database*. [On-Line].
URL <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic>.
- Lovas, Frank J., Coursey, J. S., Kotochigova, S. A., Chang, J., Olsen, K. & Dragoset, R. A. 2002c. *Triatomic Spectral Database*. [On-Line].
URL <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Triatomic>.
- Luque, Jorge & Crosley, David R. 1994. Electronic transition moment for the $B^2\Pi-X^2\Pi$ system of NO. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **53**(2), 189–200.
- Machado, L. E., Meneses, G. D., Csanak, G. & Cartwright, D. C. 1994. Coherence parameters, spin-asymmetry and spin-polarization functions for electron impact excitation of neon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **27**(14), 3139–3157.
- Machado, Luiz E., Leal, Emerson P. & Csanak, George. 1984. Electron-impact excitation of some low-lying levels of neon. *Physical Review A*, **29**(4), 1811–1824.
- Mangolini, L., Orlov, K., Kortshagen, U., Heberlein, J. & Kogelschatz, U. 2002. Radial structure of a low-frequency atmospheric-pressure glow discharge in helium. *Applied Physics Letters*, **80**(10), 1722–1724.
- Mangolini, L., Anderson, C., Heberlein, J. & Kortshagen, U. 2004. Effects of current limitation through the dielectric in atmospheric pressure glows in helium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(7), 1021–1030.
- Martin, W. C., Sugar, J., Musgrove, A., Wiese, W. L., Fuhr, J. R., Kelleher, D. E., Olsen, K., Mohr, P. J., Dalton, G., Douma, M., Dragoset, R., Kotochigova, S., Podobedova, L., Saloman, E., Sansonetti, C. & Wiersma, G. 2004. *NIST Atomic Spectra Database*.
URL <http://physics.nist.gov/asd>.
- Massines, Françoise, Rabehi, Ahmed, Décomps, Philippe, Ben Gadri, Rami, Séguer, Pierre & Mayoux, Christian. 1998. Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics*, **83**(6), 2950–2957.

LITERATURA

- Menendez, M. J., Rees, J. A. & Beaty, E. C. 1980 (October). *In: Proceedings of the Thirty-Third Annual Gaseous Electronics Conference.*
- Meneses, G. D., Clark, R. E. H., Abdallah, Jr., J. & Csanak, G. 2002. Cross sections for the excitation of 3s, 3p, 3d, 4p and 4s manifolds in e-Ne collisions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **35**(14), 3219–3136.
- Miers, R. E., Gastineau, J. E., Phillips, M. H., Anderson, L. W. & Lin, C. C. 1982. Electron excitation cross sections for the $1s_2$ and $1s_4$ levels in Ne. *Physical Review A*, **25**(2), 1185–1187.
- Mityureva, A. A. & Penkin, N. P. 1975. *Optika i Spektroskopia*, **38**, 404.
- Molisch, Andreas F., Oehry, Bernhard P. & Magerl, Gottfried. 1992. Radiation-trapping in a plane-parallel slab. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **48**(4), 377–396.
- Molisch, Andreas F., Oehry, Bernhard P., Schupita, Walter & Magerl, Gottfried. 1993. Radiation-trapping in cylindrical and spherical geometries. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **49**(4), 361–370.
- Moore, C. E. 1949. Atomic energy levels. *Circular of National Bureau of Standards*, 76.
- Müller, S. & Zahn, R.-J. 1996. On various kinds of dielectric barrier discharges. *Contributions to Plasma Physics*, **36**(6), 697–709.
- Navrátil, Zdeněk. 2004. *Spectrum Analyzer, příručka uživatele*. [On-Line].
URL http://www.physics.muni.cz/~zdenek/span/download/analyzer15_cz.pdf.
- Navrátil, Zdeněk. 2002. *Spectrum Reader, program pro snímání spekter se spektrometrem SD 2000*. [On-Line].
URL <http://www.physics.muni.cz/~zdnv/spreader>.
- Navrátil, Zdeněk. 2005. *Spectrum Analyzer Homepage*. [On-Line].
URL <http://www.physics.muni.cz/~zdenek/span>.
- Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Straňák, Vítězslav, Šerý, Michal, Tichý, Milan, Trunec, David, Špatenka, Petr & Sťahel, Pavel. 2005. Optical emission spectroscopy of surfatron generated plasma in Ar + O₂ and N₂ + O₂ mixtures. *Pages 06–178 of: Proceedings of ICPIG XXVII.*

LITERATURA

- Pack, J. L. & Phelps, A. V. 1961. Drift velocities of slow electrons in helium, neon, argon, hydrogen and nitrogen. *Physical Review*, **121**(3), 798–806.
- Palmer, A. Jay. 1974. A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges. *Applied Physics Letters*, **25**(3), 138–140.
- Paterson, A. M., Smith, D. J., Borthwick, I. S. & Stewart, R. S. 2001. Investigation of the neon 2p collisional excitation transfer processes via CW laser collisionally induced fluorescence. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **34**(9), 1815–1827.
- Pearse, R. W. B. & Gaydon, A. G. 1950. *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall, London.
- Phelps, A. V. 1958. Effect of the imprisonment of resonance radiation on excitation experiments. *Physical Review*, **110**(6), 1362–1368.
- Phelps, A. V. 1959. Diffusion, de-excitation and three-body collision coefficients for excited neon atoms. *Physical Review*, **114**(5), 1011–1025.
- Phelps, A. V. & Molnar, J. P. 1953. Lifetimes of metastable states of noble gases. *Physical Review*, **89**(6), 1202–1208.
- Phillips, M. H., Anderson, L. W. & Lin, C. C. 1985. Electron excitation cross section for the metastable and resonant levels of Ne($2p^5 3s$). *Physical Review A*, **32**, 2117–2127.
- Phillips, Mark H., Anderson, L. W., Lin, Chun C. & Miers, R. E. 1981a. The electron excitation cross section for the metastable $1s_3$ level in Ne. *Physics Letters A*, **82**(8), 404–406.
- Phillips, Mark H., Anderson, L. W. & Lin, Chun C. 1981b. Method for measuring the electron excitation cross section of the metastable $1s_5$ level of Ne. *Physical Review A*, **23**(5), 2751–2753.
- Puech, V. 2001. *Collision cross sections of Ne*. Soukromá komunikace.
- Puech, V. & Mizzi, S. 1991. Collision cross sections and transport parameters in neon and xenon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **24**(11), 1974–1985.
- Racah, Giulio. 1942. On a new type of vector coupling in complex spectra. *Physical Review*, **61**(1), 537.

- Radu, I., Bartnikas, R. & Wertheimer, M. R. 2003. Frequency and voltage dependence of glow and pseudoglow discharges in helium under atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **31**(6), 1363–1378.
- Radu, I., Bartnikas, R. & Wertheimer, M. R. 2004a. Diagnostics and modelling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields. *Pages IL-02 of: Rea, Massimo (ed), Hakone IX Contributed Papers*. Padova, Italy: University of Padova.
- Radu, I., Bartnikas, R. & Wertheimer, M. R. 2004b. Dielectric barrier discharges in atmospheric pressure helium in cylinder-plane geometry: experiments and model. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(3), 449–462.
- Raizer, Yuri P. 1991. *Gas Discharge Physics*. Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- Rapp, Donald & Englander-Golden, Paula. 1965. Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization. *Journal of Chemical Physics*, **43**(5), 1464–1479.
- Register, D. F. & Trajmar, S. 1984. Differential, integral, and momentum-transfer cross sections for elastic electron scattering by neon: 5 to 100 eV. *Physical Review A*, **29**(4), 1785–1791.
- Register, D. F., Trajmar, S. & Srivastava, S. K. 1980. Absolute elastic differential electron scattering cross sections for He: A proposed calibration standard from 5 to 200 eV. *Physical Review A*, **21**(4), 1134–1151.
- Register, D. F., Trajmar, S., Steffensen, G. & Cartwright, David C. 1984. Electron-impact-excitation cross sections for electronic levels in neon for incident energies between 25 and 100 eV. *Physical Review A*, **29**(4), 1793–1810.
- Ricard, André. 1996. *Reactive Plasmas*. SFV, Paris, France.
- Ricard, André, Décomps, Philippe & Massines, Françoise. 1999. Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure. *Surface & Coatings Technology*, **112**, 1–4.
- Richeboeuf, L., Pasquiers, S., Legentil, M. & Puech, V. 1998. The influence of H₂ and C₂H₆ molecules on discharge equilibrium and F-atom production in a phototriggered HF laser using SF₆. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31**(4), 373–389.

LITERATURA

- Robertson, A. G. 1972. The momentum transfer cross section for low energy electrons in neon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **5**(3), 648–664.
- Rutscher, A. & Pfau, S. 1976. *Physica*, **81C**, 395–402.
- Samson, A. V. 1977. *Optika i Spektroskopia*, **42**, 570.
- Seaton, M. J. 1998. Oscillator strength in Ne I. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **31**, 5315–5336.
- Sharpton, Francis A., John, Robert M. St., Lin, Chun C. & Fajen, Fredric E. 1970. Experimental and theoretical studies of electron-impact excitation of neon. *Physical Review A*, **2**(4), 1305–1322.
- Slaviček, Pavel, Buršíková, Vilma, Brablec, Antonín, Kapička, Vratislav & Klíma, Miloš. 2004. Deposition of polymer films by rf discharge at atmospheric pressure. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54**, C586–C591.
- Sobel'man, I. I., Vainštein, L. A. & Jukov, E. A. 1995. *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Spektroskopická společnost Jana Marka Marci. 2005. *WWW stránky*. [On-Line]. URL <http://www.spektroskopie.cz>.
- Stewart, Jr., M. D., Chilton, J. Ethan, Boffard, John B. & Lin, Chun C. 2002. Use of radiation trapping for measuring electron-impact excitation cross sections for higher resonance levels of rare-gas atoms. *Physical Review A*, **65**, 032704–1.
- Straňák, Vítězslav, Navrátil, Zdeněk, Slaviček, Pavel, Šerý, Michal, Tichý, Milan, Špatenka, Petr & Trunec, David. 2004a. Comparative diagnostics of Ar and He surfatron generated plasma by means of optical emission spectroscopy and probe measurements. *Pages 2043–2048 of: Proceedings of 12th International Congress on Plasma Physics*. Nice, France: Euratom-CEA.
- Straňák, Vítězslav, Slaviček, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Adámek, Petr, Tichý, Milan, Špatenka, Petr & Trunec, David. 2004b. Diagnostics of surfatron-generated plasma by probe measurements and emission spectroscopy. *Czechoslovak Journal of Physics*, C970–C975.
- Straňák, Vítězslav, Šerý, Michal, Blažek, Josef, Navrátil, Zdeněk, Slaviček, Pavel & Tichý, Milan. 2004c. Optical emission spectroscopy and probe measurement in Ar + N₂

LITERATURA

- surfatron discharge. *Pages 339–343 of: Šafránková, Jana (ed), WDS'04 Proceedings of Contributed Papers*, vol. 2.
- Straňák, Vítězslav, Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Špatenka, Petr, Tichý, Milan & Trunec, David. 2004d. Optical emission spectroscopy of argon plasma generated by surfatron at frequency 2.45 GHz. *Pages 181–183 of: Ciupina, V., Musa, G. & Vladoiu, R. (eds), Proceedings of the 17th Escampig 2004*.
- Suzuki, T. Y., Suzuki, H. & Ohtani, S. 1994. Measurements of cross sections and oscillator strengths for Ne by electron-energy-loss spectroscopy. *Physical Review A*, **49**(6), 4578–4584.
- Talrose, V., Yermakov, A. N., Usov, A. A., Goncharova, A. A., Leskin, A. N., Messineva, N. A., Trusova, N. V. & Efimkina, M. V. 2005. UV/Visible Spectra. *In: Linstrom, P. J. & Mallard, W. G. (eds), NIST Chemistry WebBook*. NIST. [On-Line].
- Taylor, K. T., Clark, C. W. & Fon, W. C. 1985. Electron scattering by neon in resonance regions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **18**(14), 2967–2981.
- Thorne, Anne, Litzén, Ulf & Johansson, Sveneric. 1999. *Spectrophysics. Principles and Applications*. Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- Trunec, D., Navrátil, Z., Sťahel, P., Zajíčková, L., Buršíková, V. & Čech, J. 2004. Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**, 2112–2120.
- Trunec, David. 1993. Disertační práce, Univerzita Komenského, Bratislava.
- Trunec, David, Brablec, Antonín & Buchta, Jiří. 2001. Atmospheric pressure glow discharge in neon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**, 1697.
- Tsurubuchi, S. 2003. *Electron-impact cross sections of Ne*. Soukromá korespondence.
- Tsurubuchi, S., Arakawa, K., Kinokuni, S. & Motohashi, K. 2000. Electron-impact cross sections of Ne. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **33**(18), 3713–3723.
- Vainštein, L. A., Sobel'man, I. I. & Jukov, E. A. 1973. *Sečeniya vozbuždenija atomov i ionov elektronami*. Nauka, Moskva.

LITERATURA

- van der Sijde, B., van der Mullen, J. J. A. M. & Schram, D. C. 1984. Collisional radiative models in plasmas. *Beitrage aus der Plasmaphysik*, **24**(5), 447–473.
- van Hoof, Peter. 1999. *Atomic Line List 2.04*. [On-Line].
URL <http://www.pa.uky.edu/peter/atomic>.
- Vlček, J. 1989. A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I: Formulation and basic data. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **22**, 623–631.
- Walsh, P. J. 1959. Effect of simultaneous Doppler and collision broadening and of hyperfine structure on the imprisonment of resonance radiation. *Physical Review*, **116**(3), 511–515.
- Wetzel, Robert C., Baiocchi, Frank A., Hayes, Todd R. & Freund, Robert S. 1987. Absolute cross sections for electron-impact ionization of the rare-gas atoms by the fast-neutral-beam method. *Physical Review A*, **35**(2), 559–577.
- Zeman, V. & Bartschat, K. 1997. Electron-impact excitation of the $2p^53s$ and $2p^53p$ states of neon. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **30**(20), 4609–4622.

Příloha A

Účinné průřezy pro excitaci atomu neonu elektrony

Účinné průřezy pro excitaci se obvykle měří metodami, při kterých se studuje buď záření excitovaných atomů nebo energetické ztráty elektronů při srážkách s atomy. Oba přístupy se liší nejen problematikou vlastního měření, ale také poskytovanými druhy účinných průřezů a chybovým zatížením.

Optické metody Optické metody měří záření atomů excitovaných obvykle monoenergetickým svazkem elektronů. Záření se obvykle pozoruje v kolmém směru na směr šíření elektronů ve svazku a výstupem je tedy celkový účinný průřez (nikoliv diferenciální). Množství excitovaných stavů vzácných plynů, možnost přechodů mezi nimi a jiné efekty způsobují, že intenzita vyzářená při přechodech na nižší hladiny není přímo úměrná skutečnému přímému účinnému průřezu excitace. V experimentech je proto nutné rozlišovat mezi následujícími typy účinných průřezů [např. Boffard *et al.* 2004].

- **Optický účinný průřez** (*optical emission cross section*) je vztažen ke konkrétnímu zářivému přechodu (a tedy atomové čáře). Prochází-li elektronový svazek s odpovídajícím proudem I plynem o hustotě n_0 , excitací atomů do stavu i se aktivuje zářivý přechod $i \rightarrow j$. Je-li $\Phi_{i \rightarrow j}$ počet emitovaných fotonů při tomto přechodu za jednotku času a na jednotkovou délku svazku, potom optický účinný průřez je dán vztahem

$$\sigma_{i \rightarrow j}^{\text{opt}} = \frac{\Phi_{i \rightarrow j}}{(I/e)n_0}, \quad (\text{A.1})$$

kde e je elementární náboj.

- **Zdánlivý účinný průřez** (*apparent cross section*) je vztažen ke konkrétnímu excitovanému stavu (resp. skupině stavů, jsou-li stavy nerozlišené). Zdánlivý průřez

je součtem optických účinných průřezů přechodů vycházejících z téhož horního stavu

$$\sigma_i^{\text{app}} = \sum_{j < i} \sigma_{i \rightarrow j}^{\text{opt}}. \quad (\text{A.2})$$

Přívlastek zdánlivý se používá v tom smyslu, že za přítomnosti neradiačních přechodů není skutečným účinným průřezem a navíc zahrnuje i populační příspěvky z vyšších stavů. Energetické závislosti účinného průřezu se říká optická excitační funkce.

- **Kaskádní účinný průřez** (*cascade cross section*) je součtem optických účinných průřezů spektrálních čar se společným dolním stavem

$$\sigma_i^{\text{casc}} = \sum_{k > i} \sigma_{k \rightarrow i}^{\text{opt}}. \quad (\text{A.3})$$

Vyjadřuje tedy příspěvek excitace vyšších stavů ve zdánlivém účinném průřezu.

- **Přímý účinný průřez** (*direct cross section*) zahrnuje pouze přímou excitaci do konkrétního stavu a je skutečnou atomovou charakteristikou. Dostane se odečtením kaskádních příspěvků jako rozdíl zdánlivého a kaskádního účinného průřezu

$$\sigma_i^{\text{dir}} = \sigma_i^{\text{app}} - \sigma_i^{\text{casc}}. \quad (\text{A.4})$$

Přímý účinný průřez je zřejmě nejžádanější charakteristikou. Jeho určení je ovšem zatíženo větší chybou než je tomu např. u excitační funkce, neboť vyžaduje změření všech kaskádních příspěvků, které jsou na rozdíl od příslušné čáry v UV-VIS oblasti často v oblasti IR, a chybou zatíženou pravděpodobnost přechodu. Současné měření v široké oblasti spektra elektromagnetického záření rovněž zvyšuje nároky na potřebné technické vybavení.

Použití optických a zdánlivých účinných průřezů pro modelování je omezené, neboť jsou závislé na podmínkách jejich měření. Zejména účinné průřezy rezonančních čar a stavů vykazují díky samoabsorpci závislost na tlaku, kterou lze pro optický účinný průřez vyjádřit vztahem [Heddle & Samuel 1970]

$$\sigma_{i \rightarrow j}^{\text{opt}} = A_{i \rightarrow j} \frac{\sigma_i^{\text{dir}} + \sigma_i^{\text{casc}}}{A_i + (g(p) - 1)A_{i \rightarrow \text{ground}}}, \quad (\text{A.5})$$

a pro zdánlivý účinný průřez rezonančního stavu

$$\sigma_i^{\text{app}} = A_i \frac{\sigma_i^{\text{dir}} + \sigma_i^{\text{casc}}}{A_i + (g(p) - 1)A_{i \rightarrow \text{ground}}}. \quad (\text{A.6})$$

A_i je suma Einsteinových koeficientů $A_{i \rightarrow j}$ pro všechny spontánní přechody ze stavu i a funkce tlaku $g(p)$ udává pravděpodobnost, že rezonanční foton opustí kolizní nebo

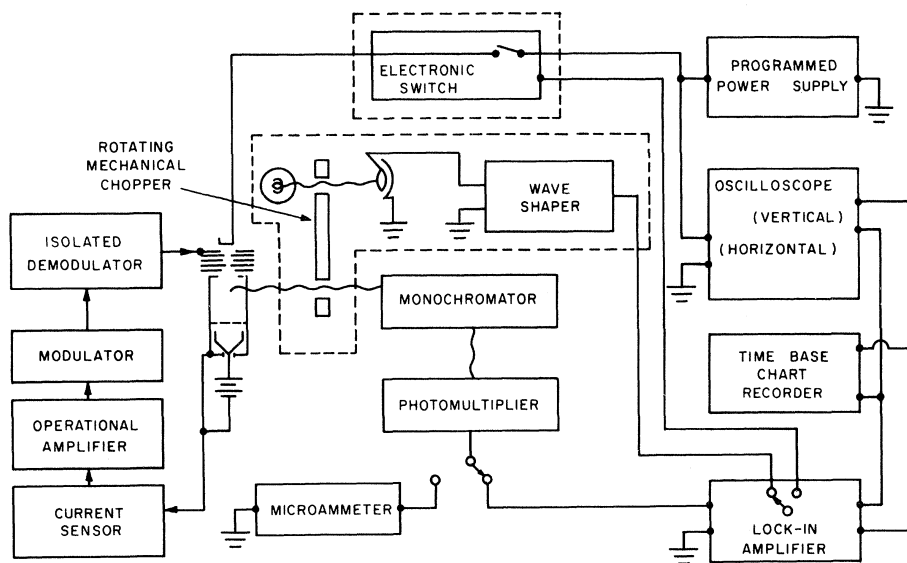
výbojový prostor [Gabriel & Heddle 1960; Phelps 1958]. Účinné průřezy nerezonančních stavů a přechodů jsou tlakově závislé až nepřímo přes kaskádní příspěvky z vyšších rezonančních stavů. Příspěvek kaskádního účinného průřezu navíc způsobuje i závislost na elektronové rozdělovací funkci.

Metody měření ztráty energie Tento způsob je založen na měření ztráty energie elektronů jako funkce rozptylového úhlu. Elektron, který srážkou s atomem způsobil jeho excitaci, se v energiovém spektru posune k nižším hodnotám energií o stejnou hodnotu, jako je energiový rozdíl počátečního a koncového stavu atomu.

Nejstarší zde zmiňovanou práci o účinných průřezích pro excitaci neonu je Sharpton *et al.* [1970]. Tato stále citovaná práce se zabývá experimentálním stanovením optických, zdánlivých a přímých účinných průřezů optickou metodou a teoretickou analýzou tvaru energiových závislostí účinných průřezů. Aparatura, jejíž schéma je na obr. A.1, se skládá z vakuového systému, elektronového děla, systému pro detekci světla a zpracování dat a světelného zdroje (wolframový pásek) pro absolutní kalibraci. Elektronový svazek byl vytvářen nepřímo žhavenou katodou a směřován do kolizního prostoru elektronovým dělem. Tlak plynu v komoře byl pod 30 mTorr. Záření vystupující kolmo na směr elektronového paprsku bylo spektrálně rozloženo a snímáno fotonásobičem ve spektrálním rozsahu 330–1200 nm. Místo kolizního prostoru bylo možné snímat kalibrační zdroj, který byl umístěn tak, aby optická cesta k monochromátoru byla stejná, a stanovit tak absolutní intenzitu záření vznikajícího při srážkách elektronů s atomy neonu.

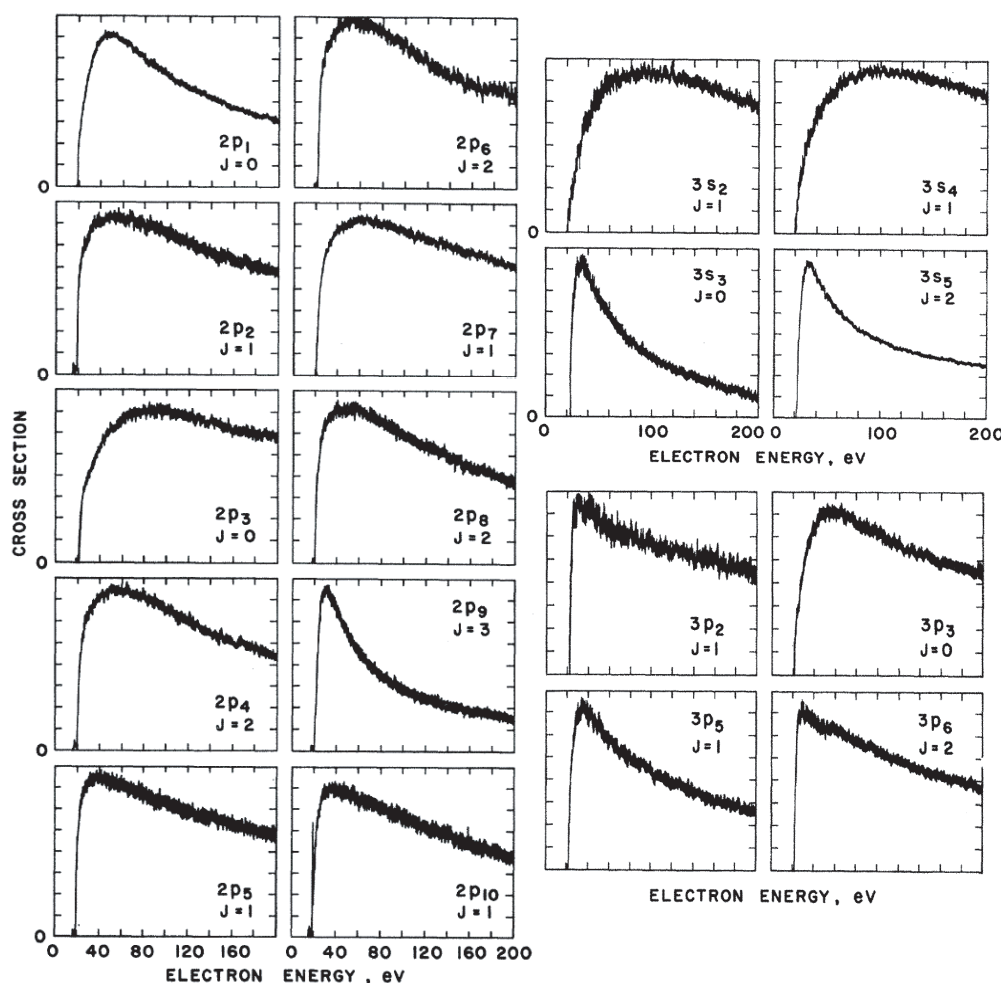
V práci byly experimentálně určeny optické excitační funkce stavů $2p_i$, $3p_i$, $3s_i$, $4s_i$, $5s_i$, $3d_i$ a $4d_i$. Optické excitační funkce stavů ns_2 a ns_4 mají široká maxima (viz obr. A.2), neboť obsahují singletový stav 1P_1 . Stav ns_3 , ns_5 jsou čistě tripletové, excitace se tedy uskutečňuje zejména výměnou elektronů, čemuž odpovídají úzká maxima excitačních funkcí. Stav ns_5 má poněkud širší maximum ve srovnání se stavem ns_3 díky vyššímu kaskádnímu příspěvku. Excitační funkce ns stavů se s rostoucím n ve tvaru příliš neliší. Excitační funkce stavů $2p_i$, $3s_i$ a $3p_i$ jsou na obr. A.2. Stav ns se lichou hodnotou $J + l$ mají větší účinné průřezy než stav ns se sudou hodnotou. Příspěvek kaskádních účinných průřezů $2p_i$ a $3p_i$ stavů je typicky 50 %, pro některé $3p_i$ stav $3p_i$ až 70 %. Ke stavům byly proto určeny i přímé excitační průřezy; pro stav $2p_i$ v rozsahu energií 20–200 eV, u stavů $3s_i$, $3p_i$ a $4d_i$ pouze pro dvě hodnoty energie elektronů 100 a 200 eV.

Práce se nezabývala stanovením účinných průřezů pro excitaci do $1s_i$ stavů. Přechody z $1s_2$ a $1s_4$ jsou doprovázeny zářením o vlnových délkách 73,6 a 74,4 nm ležících v oblasti tvrdého UV záření a $1s_3$ a $1s_5$ jsou metastabilní stavy s dlouhou dobou života [Phelps & Molnar 1953]. Pro stanovení účinného průřezu stavu $1s_5$ byla v následující



Obrázek A.1: Schéma aparatury z práce Sharpton *et al.* [1970].

práci [Phillips *et al.* 1981b] použita technika laserem indukované fluorescence (LIF). Schéma experimentálního zařízení je na obr. A.3. Vůči předešlé studii přibyl zejména laditelný barvivový laser pracující v kontinuálním režimu, jenž byl umístěn tak, aby paprsek z něho vycházející byl kolmý jak na svazek elektronů, tak i směr pozorování. Laserový paprsek byl naladěný na vhodnou vlnovou délku (např. 588,2 nm), aby absorpcí záření docházelo k přechodu ze stavu $1s_i$ do některého ze stavů $2p_j$ (např. $1s_5 \rightarrow 2p_2$). Paprsek byl navíc přerušován s frekvencí 720 Hz a pomocí fázově citlivého detektoru připojeného k fotonásobiči bylo možné měřit rozdíl ve spektrech při zapnutém a vypnutém laseru. Tento rozdíl (měřený např. na čáře 659,9 nm přechodu $2p_2 \rightarrow 1s_2$) je v rámci dané přesnosti přímo úměrný zdánlivému účinnému průřezu původního stavu ($1s_5$). Jeho kalibrace byla provedena na energii elektronů 90 eV srovnáním s měřením kaskádních příspěvků, které provedl Sharpton *et al.* [1970]. Za předpokladu, že pro tuto energii je příspěvek přímého průřezu ve zdánlivém zanedbatelný, je zdánlivý průřez roven kaskádnímu. Obdobné práce byly publikovány i pro stavy $1s_3$ [Phillips *et al.* 1981a] nebo $1s_2$ a $1s_4$ [Miers *et al.* 1982], kde byla kalibrace zdánlivého průřezu provedena srovnáním s teoretickým výpočtem Bornovou aproximací pro energii 300 eV. Výsledky těchto prací souborně publikoval Phillips *et al.* [1985]. Zatímco chyba měření zdánlivého účinného průřezu byla v této práci odhadnuta na $\pm 10\%$, absolutní stanovení zdánlivého a přímého účinného průřezu je díky použití Sharptonových kaskádních průřezů a pravděpodobností

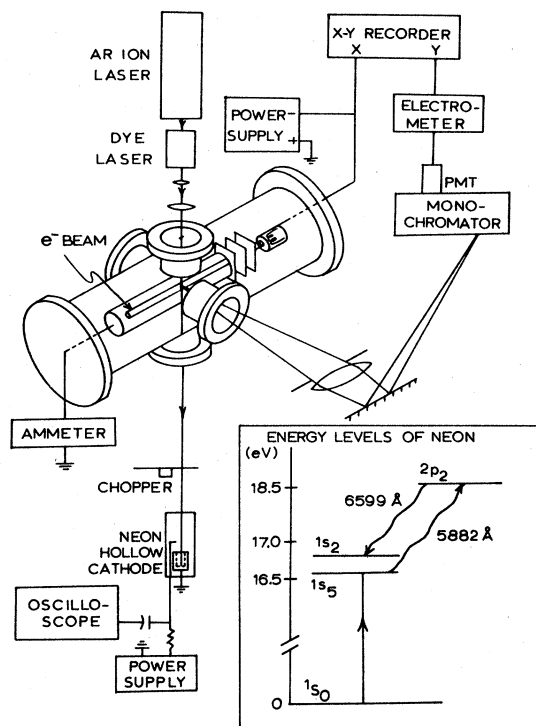


Obrázek A.2: Optické excitační funkce stavů $2p_i$, $3s_i$ a $3p_i$. Převzato z práce Sharpton *et al.* [1970].

přechodu zatíženo chybou 25 % (28 %) pro metastabilní resp. rezonanční stavy.

Hyman [1981] provedl výpočet průměrného účinného průřezu pro excitaci ze stavů $3s$ ($1s_i$) do stavů $3p$ ($2p_i$) na základě Bornovy aproximace a přesnější Seatonovy teorie srážkového parametru. Ukázal, že Bornova aproximace ve srovnání se Seatonovou teorií nadhodnocuje účinné průřezy při nízkých energiích elektronů přibližně $2-3\times$ a liší se i tvarem excitační funkce (viz obrázek A.4).

Stanovením účinných průřezů pro stupňovitou excitaci z experimentálně stanovených populací excitovaných stavů v nízkotlakém doutnavém výboji v neonu a argonu se zabýval Behnke *et al.* [1985]. Řešením Boltzmannovy kinetické rovnice pro rozdělovací



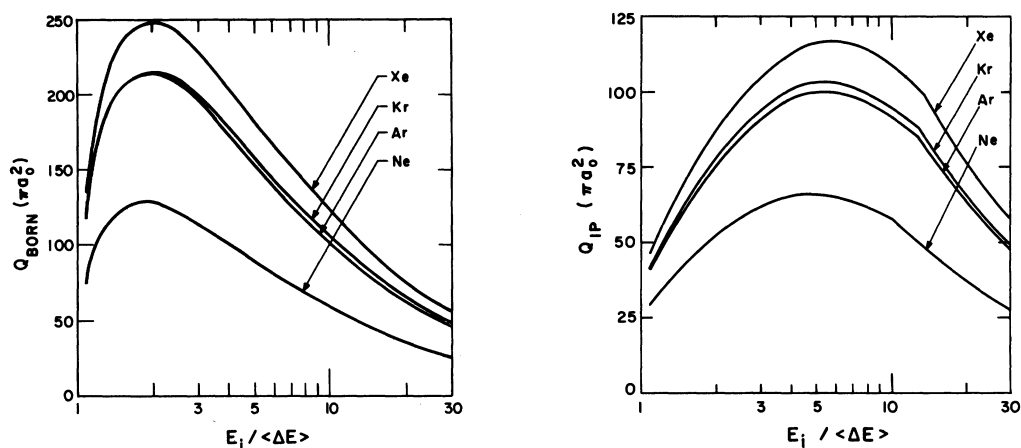
Obrázek A.3: Schéma aparatury v práci Phillips *et al.* [1981b].

funkci elektronů a konstrukcí jednoduchého kolizně-radiačního modelu (při větších výbojových proudech bylo možné zanedbat přímou excitaci stavů 3p) určil účinné průřezy pro excitaci ze všech stavů 3s do jednotlivých stavů 3p. Excitační funkce předpokládal v semiempirickém tvaru

$$\sigma_{ij}(x) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{R}{\varepsilon_{ij}} \right)^2 f_{ij} \sqrt{\frac{x-1}{x} \ln[2(x + \sqrt{x(x-1)}) - 1/2]}, \quad (\text{A.7})$$

kde a_0 je Bohrovův poloměr, R Rydbergova energie (13,6 eV), ε_{ij} prahová energie, f_{ij} síla oscilátoru, x redukovaná energie nalétajícího elektronu $x = \varepsilon/\varepsilon_{ij}$ a C je empirická konstanta. Vztah spojuje limitní Bornovu-Betheovu aproximaci s přístupem práce Vainštein *et al.* [1973]. Výsledný tvar excitačních funkcí je více podobný tvaru excitačních funkcí stanovených ze Seatonovy teorie, v absolutních hodnotách jsou však účinné průřezy nižší (téměř dvakrát).

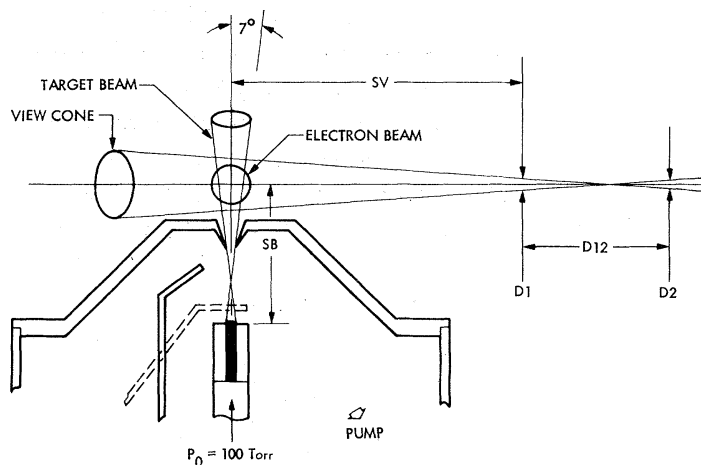
Z osmdesátých let pochází i často citovaná série tří článků o diferenciálních účinných průřezích (DCS) neonu. Register & Trajmar [1984] experimentálně studovali diferenciální a integrální účinný průřez a účinný průřez pro přenos hybnosti elastických



Obrázek A.4: Průměrné účinné průřezy pro excitaci atomu neonu ze stavů 3s do stavů 3p stanovené Bornovou aproximací (vlevo) a Seatonovou teorií srážkového parametru (vpravo). Na vodorovné ose je vynesena energie elektronu v násobcích energie prahu excitace. Převzato z práce Hyman [1981].

srážek. Svazek atomů neonu vytvořený polem kapilár a vystupující otvorem sběrače se křížil s elektronovým svazkem (viz obrázek A.5). Elektrony byly emitovány tenkým wolframovým vláknem, urychleny elektronovým dělem a monochromatizovány dvojitým hemisférickým energiovým selektorem. Detektor byl tvořen kuzelem vymežujícím vstupní aperturu, mřížkami s napětím zabraňujícím detekci elektronů podstoupivších nepružnou srážku s atomem a elektronovým násobičem typu *channeltron*. Diferenciální účinný průřez byl měřen absolutně v intervalu úhlů $-40-145^\circ$ pro elektrony s energií 5–100 eV s chybou 3%–5% (obr. A.6). Z hodnot byly na základě kvantové teorie rozptylu [Register *et al.* 1980] určeny odpovídající fázové posuny a hodnoty integrálního účinného průřezu. Pozornost byla věnována i kritickým hodnotám energie a úhlu, při kterých se v závislosti diferenciálního účinného průřezu na úhlu rozptylu objevuje ostré minimum. Naměřená poloha $(62,5 \pm 2,5)$ eV; $(101,5 \pm 1,5)^\circ$ je v souladu s jinými pracemi teoretického a experimentálního charakteru [např. Menandez *et al.* 1980].

Experimentální stanovení diferenciálních účinných průřezů pro srážkovou excitaci atomu neonu je náplní práce Register *et al.* [1984]. Energiová spektra elektronů byla měřena s počátečními energiemi 25–100 eV a rozptylovými úhly $-40-145^\circ$. Rozlišení energiového rozdělení srážejících se elektronů bylo 60–80 meV [Register *et al.* 1980]. Šestnáct čar nalezených ve spektru (viz obr. A.7) bylo přiřazeno stavům resp. skupinám stavů $1s_5 - 3p_1$. Na rozdíl od předešlých prací byly hodnoty diferenciálních průřezů

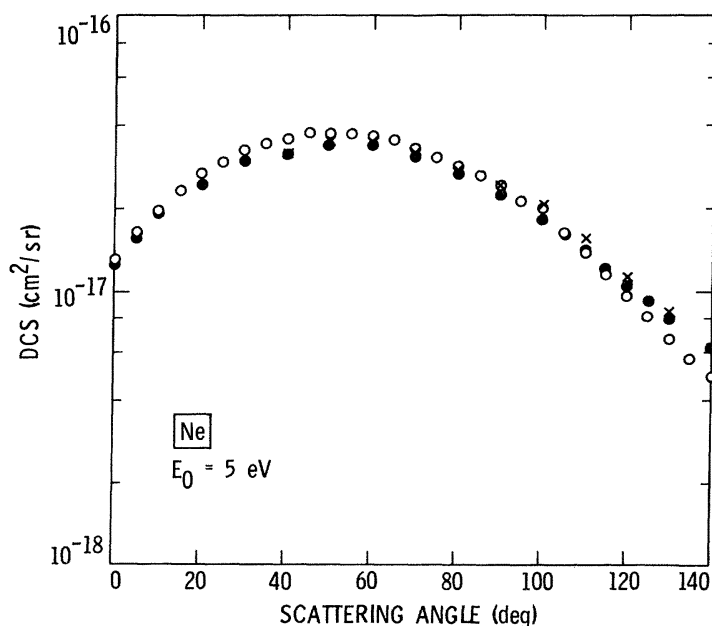


Obrázek A.5: Uspořádání experimentu pro měření diferenciálních účinných průřezů. Převzato z práce Register *et al.* [1980].

stanoveny absolutně, a to přes hodnoty elastického účinného průřezu [viz Register & Trajmar 1984]. Byly také srovnány s čerstvými výsledky teoretické studie Machado *et al.* [1984]. Chyba průřezů byla stanovena na 13 – 40 % v závislosti na konečném stavu atomu a počáteční energii elektronů.

Machado *et al.* [1984] se zabýval se stanovením diferenciálních účinných průřezů pro stavy 3s, 3p z teorie *First-Order Many-Body* (FOMB) patřící do třídy aproximací DWA (*Distorted-Wave Approximation*). Běžné poruchové teorie prvního řádu (Bornova, Glauberova apod.) dávají pro diferenciální účinné průřezy kvantitativně i kvalitativně nesprávné výsledky a u integrálních účinných průřezů se hodnoty liší až $2\times$ [Register *et al.* 1984]. Aproximace FOMB bere v úvahu efekt přímé a výměnné excitace a deformaci vlnové funkce volného elektronu. Nejlepší výsledky dává pro rezonanční stavy 3s ($1s_2, 1s_4$ – obr. A.8), u kterých je podstatný příspěvek přímé dipólové interakce. Efekty vyšších řádů se však mohou projevit při malých $< 10^\circ$ nebo velkých $> 80^\circ$ rozptylových úhlech. Lepší výsledky (ve srovnání s experimentem) se u stavů 3s také dostávají při vyšší počáteční energii elektronů. Průřezy stavů 3p jsou touto metodou, ve srovnání s výsledky experimentu v práci Register *et al.* [1984], počítány značně odlišně.

Důležitým výsledkem je potvrzení nutnosti započítávat u neonu spin-orbitální interakci pro správné stanovení účinného průřezu. Vlnové funkce excitovaných stavů atomu jsou proto konstruovány jako lineární kombinace stavů LS aproximace. Např. stav $1s_4$ ($3s \left[\frac{3}{2} \right]_1^0$) je konstruován tak, že obsahuje z 93 % stav 3P_1 a ze 7 % stav 1P_1 . Rozdíl mezi

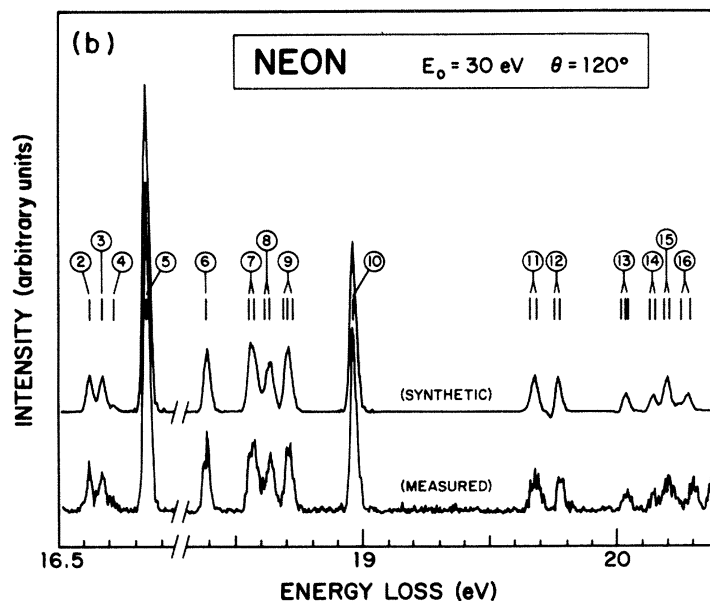


Obrázek A.6: Srovnání experimentálně stanoveného elastického diferenciálního účinného průřezu neonu (křížek) s výsledkem teorie v práci Fon & Berrington [1981] (plný kroužek). Převzato z práce Register & Trajmar [1984].

započtením nebo nezapočtením spin-orbitální interakce je markantní (viz obr. A.8).

V devadesátých letech Puech & Mizzi [1991] publikovali sadu účinných průřezů pro excitaci prvních 24 hladin neonu a 13 hladin xenonu (některé hladiny byly efektivní). Pro popis tvaru excitačních funkcí byl použit semiempirický vztah, rozšiřující Bornovu aproximaci i do oblasti excitačního prahu pomocí „nízkoenergetického modifikátoru“. Empirické parametry byly nejprve stanoveny prokladem měřených průřezů z práce Register *et al.* [1984] a následně vyrovnány, aby makroskopické parametry stanovené z řešení Boltzmannovy kinetické rovnice souhlasily s výsledky experimentů.

Z téže doby pocházejí také teoretické studie Bartschat & Madison [1992], započítávající relativistické efekty metodou DWA při výpočtu diferenciálních účinných průřezů jemně rozlišených hladin, nebo práce Machado *et al.* [1994], navazující na Machado *et al.* [1984] a obsahující výpočet srážkových koherenčních parametrů. Zeman & Bartschat [1997] pro výpočet integrálních excitačních průřezů použili metodu R-matice, která rozděluje konfigurační prostor na dvě oblasti, oddělené určitou hodnotou radiální vzdálenosti. Zatímco ve vnitřní oblasti se soustava chápe jako vázaný stav s $N + 1$ elektrony a výměna a korelace mezi nalétávajícím elektronem a atomovým obalem se uvažuje, vně



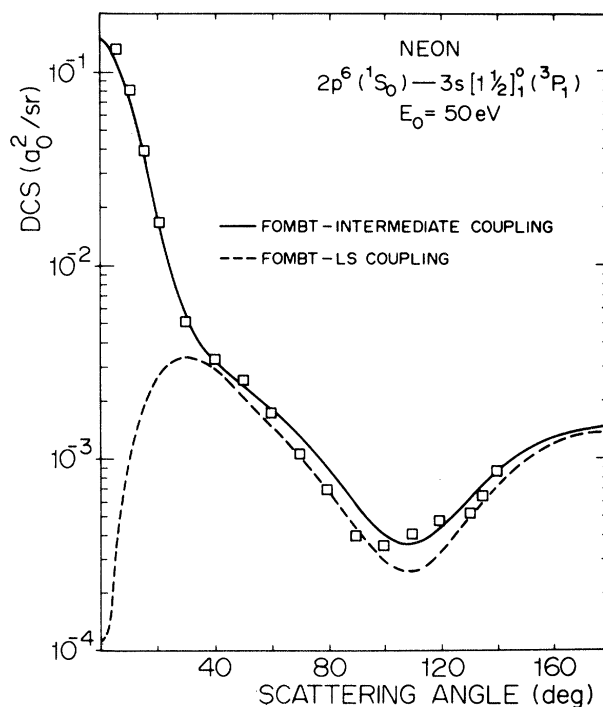
Obrázek A.7: Energiové spektrum elektronů pro počáteční energii elektronů 30 eV a rozptylový úhel 120° . Převzato z práce Register *et al.* [1984].

se tyto efekty zanedbávají. Do hamiltoniánu systému $N + 1$ elektronů se započítává i interakce orbitálního a spinového momentu hybnosti každého elektronu.

V práci byly publikovány integrální účinné průřezy pro stavy 3s a 3p. Energiové závislosti stavů 3s s výraznými rezonančními strukturami, kvalitativně shodnými s experimenty [Buckman *et al.* 1983], jsou vykresleny na obrázku A.9.

Zatímco Sharpton *et al.* [1970] se studiem účinných průřezů pro excitaci do stavů $2p^5 3s$ ($1s_i$ v Paschenově značení) vůbec nezabýval a Miers *et al.* [1982] a Phillips *et al.* [1985] použili techniku LIF, Kanik *et al.* [1996] stanovil optické excitační funkce rezonančních stavů $1s_2$ a $1s_4$ (a obdobně i pro Ne II) měřením UV záření doprovázejícího zářivé přechody z těchto stavů. Důležitou součástí aparatury, v ostatních rysech velmi podobné předchozím, byl UV spektrometr s channeltronovým detektorem, umožňujícím měření spekter v intervalu vlnových délek 45–80 nm. Tlak plynu 10^{-6} Torr ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa) byl zvolen tak, aby intenzita rezonančních čar nebyla ovlivněna efektem samoabsorpce. Optické účinné průřezy byly kalibrovány přes známou hodnotu účinného průřezu N_2 na energii 300 eV, celková chyba měření a kalibrace byla odhadnuta na 41 %.

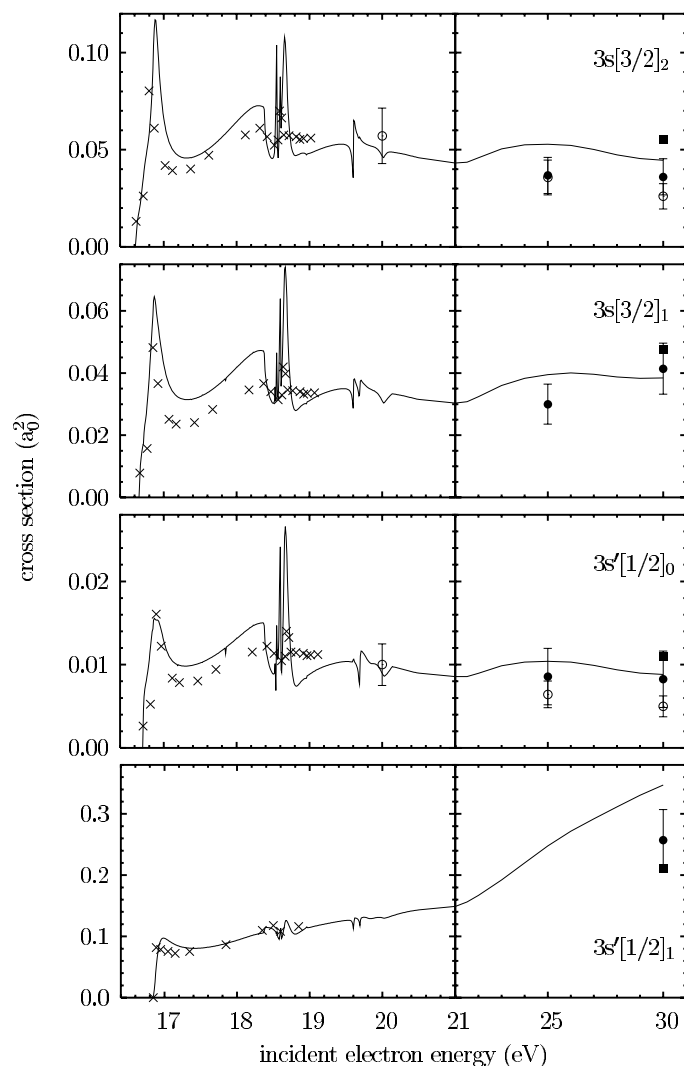
Kanik *et al.* [1996] ovšem neměřil kaskádní příspěvky k účinným průřezům stavů $2p^5 3s$, pocházejících zejména z přechodů $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ v optické oblasti, jež mohou



Obrázek A.8: Diferenciální účinný průřez pro excitaci hladiny $1s_4$ ($3s [1\frac{3}{2}]_1$). Srovnání s experimentem ze studie Register *et al.* [1984]. Převzato z práce Machado *et al.* [1984].

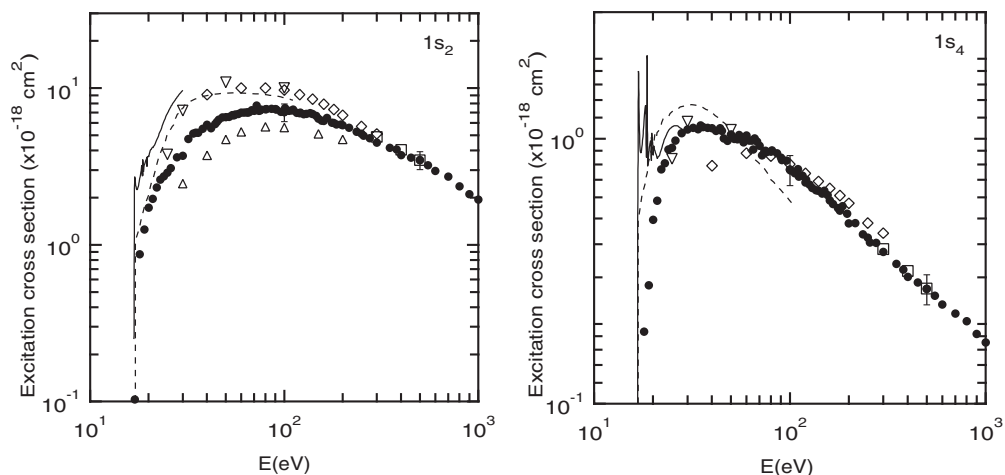
zaujímat až 36 % (40 eV) zdánlivého účinného průřezu [Phillips *et al.* 1985]. Tímto nedostatkem netrpí práce Tsurubuchi *et al.* [2000], ve které byla měřena i optická spektra v oblasti přechodů $2p^5 3p$, $2p^5 4p \rightarrow 2p^5 3s$. Naměřené zdánlivé účinné průřezy jsou velmi blízké výsledkům práce Kanik *et al.* [1996]. Odečtením kaskádních příspěvků $2p^5 3p \rightarrow 2p^5 3s$ s procentuálním obsahem kupř. 28,5 % ($1s_2$), 49,6 % ($1s_4$) při 40 eV byly stanoveny přímé účinné průřezy rezonančních stavů $2p^5 3s$ (viz obr. A.10). Chyba účinných průřezů byla určena na 20,2 %.

Rozsahem energií, odpočtem kaskád a také pečlivostí měření jsou účinné průřezy z práce Tsurubuchi *et al.* [2000], resp. z Tsurubuchi [2003] vhodné pro použití v kolizních modelech. Pro účinné průřezy vyšších stavů ($2p^5 3p$, $2p^5 4s$ atd.) jsou stěžejní práce skupiny *Atomic Collisions Group* univerzity ve Wisconsinu, která systematicky publikuje excitační účinné průřezy atomů vzácných plynů. Nejvýznamnější publikovanou prací zabývající se neonem je Chilton *et al.* [2000], ve které byly optickou metodou určeny přímé účinné průřezy stavů $2p^5 3p$ (10) a zdánlivé účinné průřezy stavů $2p^5 4s$ (4) a $2p^5 3d$ (10). Přechody v UV-VIS oblasti byly měřeny 1,26m mřížkovým monochromátorem



Obrázek A.9: Integrální účinné průřezy pro excitaci stavů 3s stanovené metodou R-matice. Srovnání s experimenty • Register *et al.* [1984], ○ Phillips *et al.* [1985], □ Machado *et al.* [1984], × Taylor *et al.* [1985] (teorie, R-matice). Převzato z práce Zeman & Bartschat [1997].

konstrukce Czerny-Turner s fotonásobičem. Pro měření optických účinných průřezů v IR oblasti 900 nm – 2 μm (přechody $2p^5 3d$, $2p^5 4s \rightarrow 2p^5 3p$) byla zkonstruována zvláštní aparatura vybavená spektrometrem s Fourierovou transformací [Chilton *et al.* 1998]. Její schéma je na obr. A.11. Elektronové dělo s nepřímo žhavenou katodou produkovalo 3 mm široký svazek elektronů urychlených na energii 10 – 300 eV. Rozptyl energií byl asi

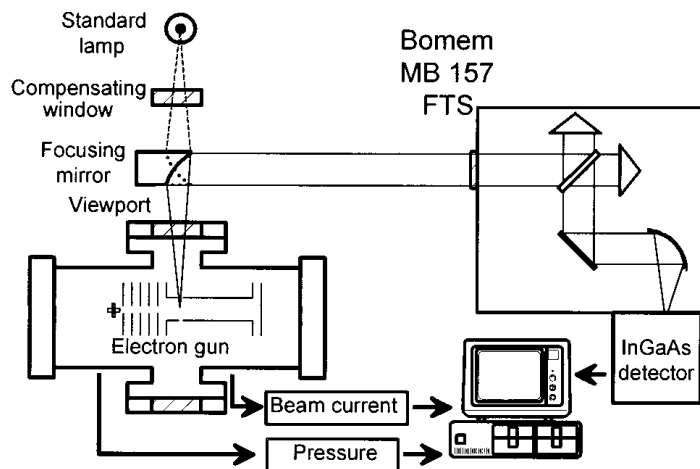


Obrázek A.10: Účinné průřezy pro excitaci stavů $1s_2$ a $1s_4$. • Tsurubuchi *et al.* [2000], \diamond Phillips *et al.* [1985], ∇ Register *et al.* [1984], \square Suzuki *et al.* [1994], \triangle deJongh [1971], - - - Machado *et al.* [1984], — Zeman & Bartschat [1997]. Převzato z práce Tsurubuchi *et al.* [2000].

0,6 eV. Elektrony po srážce s atomy plynu o tlaku několika militorrů dopadaly na stěny Faradayovy klíčky a proud jimi způsobený byl měřen multimetrem. Záření procházející optickou štěrbinou bylo registrováno spektrometrem. Pro stanovení citlivosti detektoru byla použita wolframová halogenová lampa. Kalibrace na absolutní hodnoty intenzity v celém rozsahu měřených vlnových délek byla prováděna z překryvu spekter z UV-VIS a IR aparatury. Pro korektní stanovení účinných průřezů byla nejprve zkoumána tlaková závislost optických účinných průřezů. Na obr. A.12 je zobrazen optický účinný průřez přechodu $3d_2 \rightarrow 2p_8$ jako funkce tlaku. Naměřená závislost je v souladu s teoretickým vztahem A.5 odvozeným pro rezonanční stavy. Je patrné, že již při tlaku 30 mTorr (4 Pa) dochází k saturaci, která je způsobena úplnou reabsorpcí rezonančního přechodu $3d_2 \rightarrow 1p_0$.

Zdánlivé průřezy nerezonančních stavů $3p$ jsou tlakově závislé svými kaskádními příspěvky. Pro stanovení přímých účinných průřezů stavů $3p$ (viz obr. A.13) byly měřeny přechody ze stavů $2p^53d$, $2p^54s$, $2p^54d$ a $2p^55s$, příspěvky posledních dvou skupin se však ukázaly být zanedbatelné.

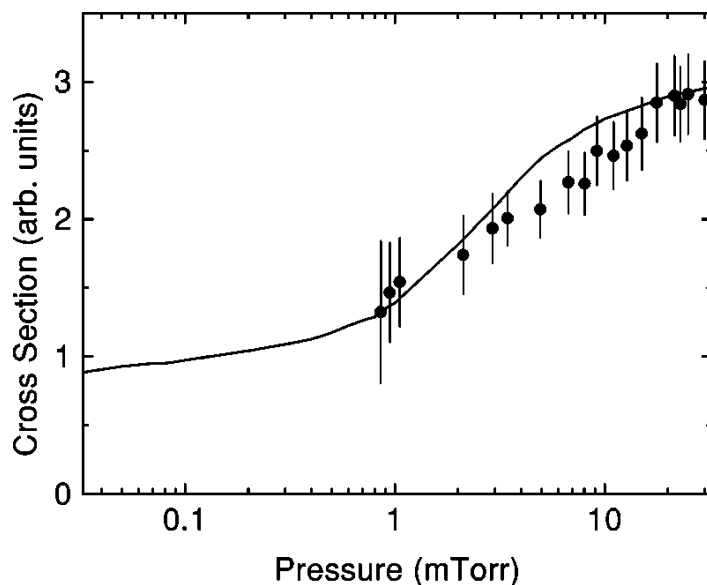
Kromě stavů $3p$ byly analyzovány i stavy $3d$, $4s$ a částečně i stavy $5s$. Některé z těchto stavů jsou však rezonanční. V kolizním prostoru byl proto udržován tlak 20 mTorr, při kterém jsou příslušné rezonační přechody (v oblasti vlnových délek kolem 60 nm)



Obrázek A.11: Aparatura pro měření optických účinných průřezů v IR oblasti se spektrometrem s Fourierovou transformací. Převzato z práce Chilton *et al.* [1998].

úplně absorbovány. Tyto výsledky však mají formu zdánlivých průřezů, neboť přechody z vyšších stavů už byly mimo oblast měřitelnosti.

Boffard *et al.* [2001] se věnoval stanovení účinných průřezů pro excitaci z metastabilních hladin atomu neonu. Metastabilní stavy s vysokou hodnotou excitační energie (přes 16 eV v případě neonu) hrají důležitou roli v procesech excitace, ionizace a tvorby excimerních částic. Především práce zabývající se touto problematikou [Frish & Revald 1963; Beterov & Chebotaev 1967; Samson 1977; Behnke *et al.* 1985; Borthwick *et al.* 2000] vyhodnocovaly účinné průřezy z měření rychlostních konstant v nízkotlakém výboji, z jeho elektronové teploty a předpokladu o tvaru energiové závislosti účinného průřezu [Boffard *et al.* 2001]. Mityureva & Penkin [1975] použili k měření excitační funkce elektronový svazek, nestanovili ale složení směsi metastabilních atomů ani absolutní hodnoty excitační funkce. Zdrojem metastabilních neonových atomů v práci Boffard *et al.* [2001] byla dutá katoda, která však produkovala pouze malé množství atomů v metastabilním stavu ($3 \cdot 10^{-6}$ metastabilních atomů na atom v základním stavu). Pro energie elektronů vyšší než je energetický práh excitace ze základního stavu proto bylo využito blízkce-rezonančního přenosu náboje mezi ionty neonu, urychlenými na energii 1,6 kV, a atomy cesia, který produkuje metastabilní neonové částice v poměru $1s_3:1s_5:1p_0$ rovném 1:5:6. V práci byly stanoveny *zdánlivé* průřezy přechodů ze stavu $1s_5$ do stavů $2p_4$, $2p_6$, $2p_8$ a $2p_9$ (viz obr. A.14). Účinné průřezy srážek do ostatních stavů $2p_i$ mají nerozlišený počáteční stav ($1s_3$ či $1s_5$) a nebyly proto ani kalibrovány. Kaskádní příspěvek byl díky



Obrázek A.12: Tlaková závislost optického účinného průřezu přechodu $3d_2 \rightarrow 2p_8$ pro energii elektronů 100 eV, $3d_2$ je rezonanční stav. Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].

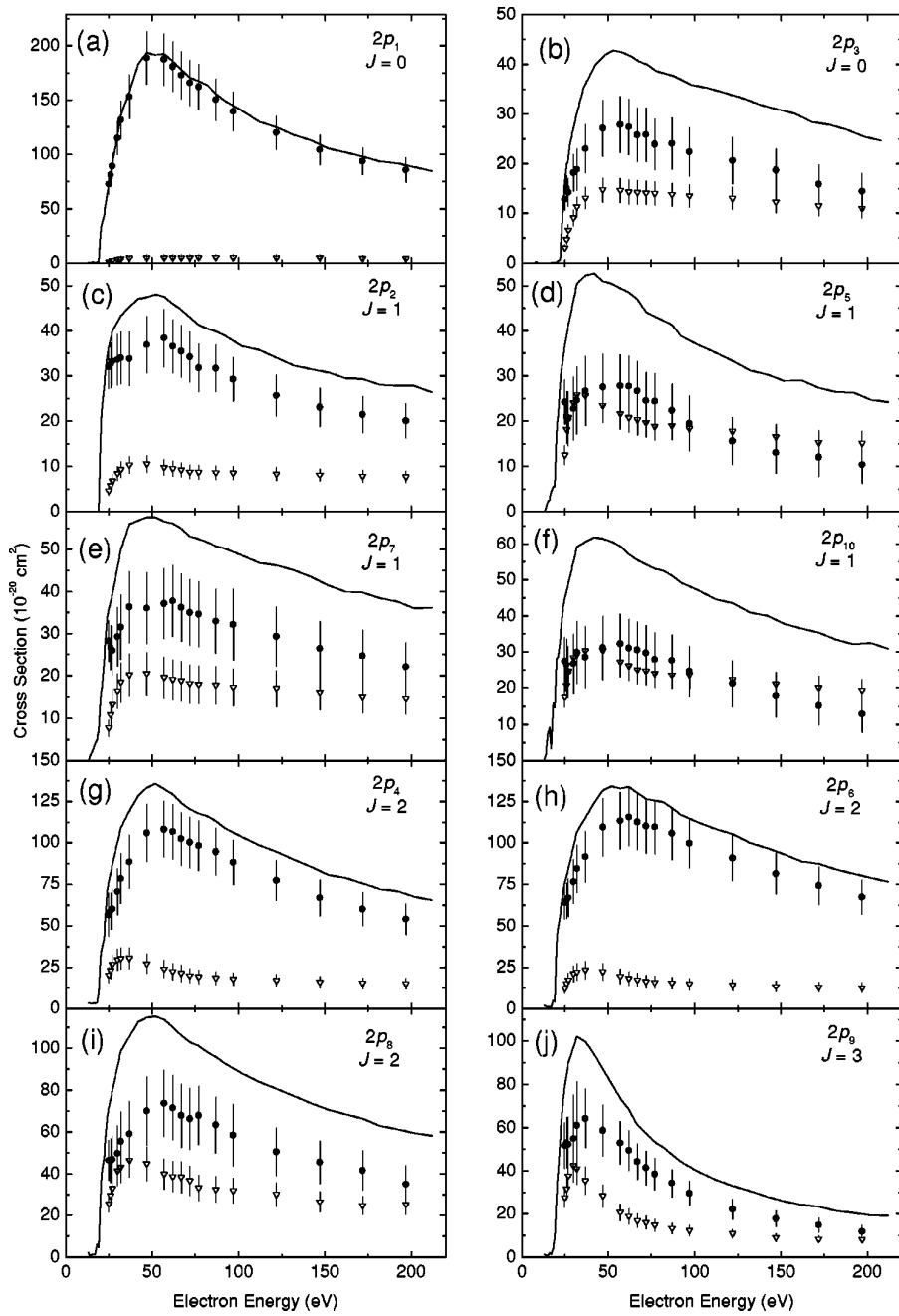
dipólově zakázaným přechodům z $2p^5 3s$ do $2p^5 4s$ a $2p^5 3d$ malý a byl odhadován na 5 % při energiích nad 20 eV a na cca 10–15 % při energiích nižších. Chyba kalibrace byla stanovena na 30 %.

V práci bylo provedeno srovnání naměřeného účinného průřezu s výsledky vysokoenergetické Bornovy-Betheovy aproximace. V ní je účinný průřez dán vztahem

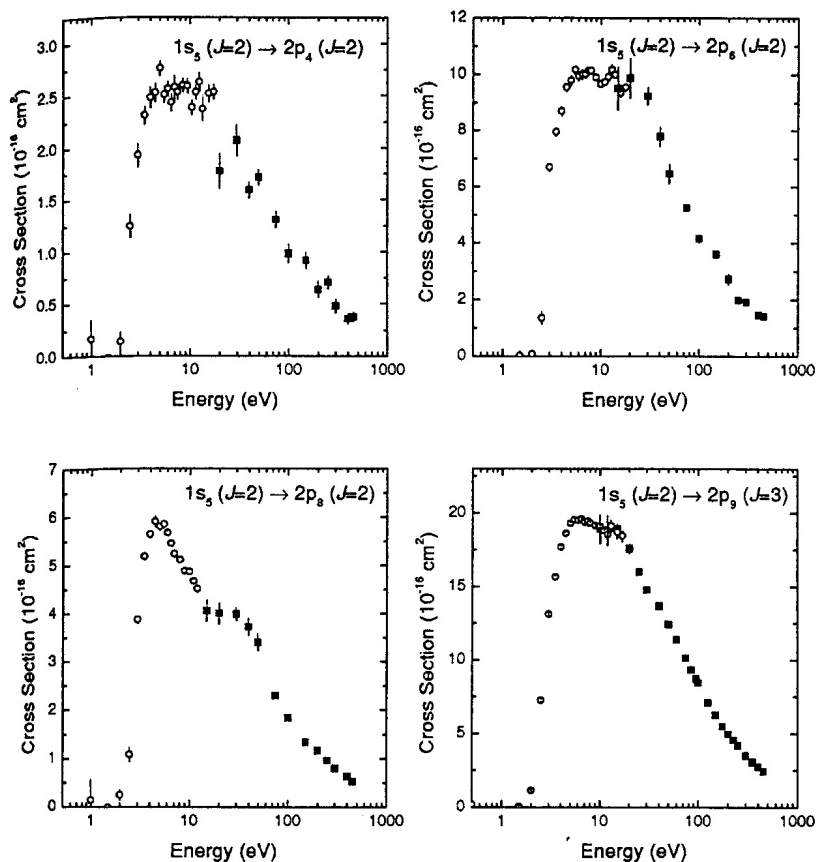
$$\sigma_{i \rightarrow j}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 f_{ij} \left(\frac{R}{\varepsilon}\right) \left(\frac{R}{\varepsilon_{ij}}\right) \ln \varepsilon + (\dots) \left(\frac{1}{\varepsilon}\right) + \dots, \quad (\text{A.8})$$

kde a_0 je Bohrov poloměr, f_{ij} síla oscilátoru optického přechodu, R Rydbergova energie (13,6 eV) a ε_{ij} energiový rozdíl hladin. Závislost $\sigma_{i \rightarrow j}$ na $\ln \varepsilon$ je při vyšších energiích (nad 100 eV) lineární a z prokladu naměřenými daty lze stanovit sílu oscilátoru optického přechodu. S výjimkou přechodu $1s_5 \rightarrow 2p_9$ bylo kvalitní stanovení této veličiny znemožněno poměrně velkým rozptylem naměřených hodnot excitační funkce při vysokých hodnotách energie elektronů.

Stewart *et al.* [2002] dále rozvinul měření excitačních účinných průřezů vyšších rezonančních stavů. Rezonanční přechody z $2p^5 3d$ jsou u neonu v XUV oblasti a jejich měření je, současně s měřením ostatních přechodů ve VIS a IR oblasti, obtížné. Při vyšším tlaku však dochází k jejich reabsorpci; jejich příspěvek ve zdánlivém účinném průřezu



Obrázek A.13: Účinné průřezy stavů $2p^5 3p$. — zdánlivý, ∇ kaskádní a \bullet přímý. Převzato z práce Chilton *et al.* [2000].



Obrázek A.14: Účinné průřezy pro excitaci atomu neonu v metastabilním stavu $1s_5$. Převzato z práce Boffard *et al.* [2001].

je potom zanedbatelný. Na rozdíl od práce Chilton *et al.* [2000] však nepředpokládal jejich úplnou reabsorpci, nastávající v Heddleově modelu pro $p \rightarrow \infty$, ale získané hodnoty pro $p \rightarrow \infty$ extrapoloval. Rovněž prokladem závislosti (A.5) se pokusil stanovit Einsteinův koeficient emise. Dále byly stanoveny zdánlivé účinné průřezy sedmi vyšších rezonantních stavů neonu, argonu a kryptonu.

Paterson *et al.* [2001]; Boffard *et al.* [2002] studovali přenos excitace mezi stavy konfigurací $2p^5 3p$ a $2p^5 3d$. Pro $2p^5 3p$ stavy byla využita technika laserové kolizně indukované fluorescence (*Laser Collisionally Induced Fluorescence, LCIF*) [Paterson *et al.* 2001]. Laditelný barvivový laser selektivně excitoval vybraný stav $2p_i$ a ze zářivých přechodů s počátečním stavem $2p_j$ byl stanoven účinný průřez pro přenos excitace $2p_i \rightarrow 2p_j$.

Aplikace této metody je omezena výběrovými pravidly na povolené optické přechody. Přechody $3s - 3d$ jsou dipólově zakázané. Boffard *et al.* [2002] proto použil jinou metodu. Populoval současně všechny možné stavy $3d$ srážkami s rychlými elektrony a zkoumal závislost fluorescenčního záření na tlaku. S rostoucím tlakem byla část excitace silně populovaných rezonančních stavů převedena excitačním přenosem do nerezonančních stavů a účinné průřezy pro excitační přenos mohly být stanoveny ze záření vycházejícího z nerezonančních stavů.

Ze stejné dílny jsou i další dvě publikace obecnějšího zaměření. Boffard *et al.* [2000] použil Hughesovu metodu stanovení kaskádních příspěvků měřením časového vývoje fluorescenčního záření. Elektronové dělo, pracující v pulzním režimu, bylo zdrojem elektronů, které excitovaly atomy pouze v omezeném časovém intervalu. Po jeho skončení intenzita záření exponenciálně klesá. Časové rozlišení bylo převedeno na rozlišení prostorové svazkem rychlých atomů, které se získávaly, obdobně jako v práci Boffard *et al.* [2001], blízce-rezonančním přenosem náboje mezi urychleným iontem a atomem cesia. Snímáním atomového svazku v oblasti, kde dochází zejména k přímé excitaci, lze několikanásobně snížit kaskádní příspěvek zdánlivého průřezu. Měření byla prováděna na atomech helia a argonu.

Boffard *et al.* [2004] zmapoval současnou znalost excitačních účinných průřezů vzácných plynů a ukázal možnosti jejich využití pro diagnostické účely.

V souvislosti s pokročilou znalostí integrálních excitačních účinných průřezů neonu se v poslední době zájem obrací opět k diferenciálním účinným průřezům. Khakoo *et al.* [2002] studoval diferenciální účinné průřezy pro excitaci do stavů $2p^5 3s$ neonu. Experimentální data naměřená metodou měření ztráty energie byla porovnávána s teoretickými výpočty metodami R-matice, FOMB, Bornovou a relativistickou metodou DWA. Menezes *et al.* [2002] prakticky současně publikoval diferenciální excitační účinné průřezy do čtyřiceti stavů konfigurací $2p^5 3s$, $3p$, $4s$, $3d$ a $4p$ stanovené metodami FOMB a DWA. Výsledky jsou srovnávány s výše popsanými pracemi [Machado *et al.* 1984; Register *et al.* 1984].

Skupiny orientující se na měření účinných průřezů samozřejmě stanovovaly kromě neonu i excitační účinné průřezy atomů jiných vzácných plynů. Respektive, metoda měření účinného průřezu byla většinou vytvořena pro argon nebo helium a neon byl studován v témže experimentálním uspořádání až následně. Není zapotřebí rozebírat články věnované jiným vzácným plynům. Rozsáhlým i když již trochu zastaralým přehledem excitačních funkcí různých prvků je práce Heddle & Gallagher [1989]. Novější, ale špatně dostupnou přehledovou prací je Christophorou & Olthoff [2001].

Příloha B

Publikace

B.1 Publikace v odborných časopisech

Navrátil, Zdeněk, Brandenburg, Ronny, Trunec, David, Brablec, Antonín, Sťahel, Pavel, Wagner, Hans-Erich, Kopecký, Zdeněk. 2006. Comparative study of diffuse barrier discharges in neon and helium. *Plasma Sources Science and Technology*, **15**(1), 8–17, ISSN 0963-0252.

Trunec, David, Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Zajíčková, Lenka, Buršíková, Vilma, Čech, Jan. 2004. Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(15), 2112–2120, ISSN 0022-3727.

Navrátil, Zdeněk, Trunec, David, Brablec, Antonín, Sťahel, Pavel, Brandenburg, Ronny, Wagner, Hans-Erich. 2004. Diagnostics of APG discharge in neon with a small admixture of hydrogen. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54**, C550–C556, ISSN 0011-4626.

Šíra, Martin, Trunec, David, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Buršík, Jiří. 2005. Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(1), 621–627, ISSN 0022-3727.

Navrátil, Zdeněk, Buršíková, Vilma, Sťahel, Pavel, Šíra, Martin, Zvěřina, Pavel. 2004. On the analysis of surface free energy of DLC coatings deposited in low pressure RF discharge. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54**, C877–C882, ISSN 0011-4626.

B.2. MONOGRAFIE

Straňák, Vítězslav, Slavíček, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Adámek, Petr, Tichý, Milan, Špa-tenka, Petr, Trunec, David. Diagnostics of surfatron-generated plasma by probe measu-rements and emission spectroscopy. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54**, C970-C975, ISSN 0011-4626. 2004.

Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Šíra, Martin, Navrátil, Zdeněk, Delgado, M. L., Janča, Jan. Deposition of teflon like coatings in surface barrier discharge. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54**, 866–871, ISSN 0011-4626.

Čech, Jan, Sťahel, Pavel, Šíra, Martin, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Trunec, David, Brablec, Antonín. Thermal stability of coatings prepared in atmospheric pressure glow discharge. *Czechoslovak Journal of Physics*, **54** C872–C876, ISSN 0011-4626.

Čech, Jan, Sťahel, Pavel, Šíra, Martin, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Trunec, David, Brablec, Antonín. 2005. Enhancement of mechanical properties of PP-HMDSO/HMDSZ films by means of thermal annealing. *Chemické listy*, **99**(9), 444–446, ISSN 0009-2770.

B.2 Monografie

Buršíková, Vilma, Sťahel, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Buršík, Jiří, Janča, Jan. 2004. *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. Brno: Masaryk University in Brno, ISBN 80-210-3563-3.

B.3 Příspěvky na konferencích

Trunec, David, Navrátil, Zdeněk, Brandenburg, Ronny, Michel, Peter, Pasedag, Da-vid, Wagner, Hans-Erich. 2002. Spatio-temporaly resolved emission spectroscopy of the atmospheric pressure glow discharge in neon. In Haljaste, Ants, Plank, Toomas. *Proce-edings of HAKONE 8*. Tartu, Estonia, 63–67, ISBN 9985-4-0257-X.

Šimor, Marcel, Sťahel, Pavel, Brablec, Antonín, Navrátil, Zdeněk, Kováčik, Dušan, Záhoranová, Anna, Buršíková, Vilma, Černák, Mirko. 2003. Deposition of polymer films in diffuse coplanar surface discharge. In *Proceedings of 16th ISPC*. Bari (Italy): Dep. of Chem. Univ. Bari, 1–5.

Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Záhoranová, Anna, Janča, Jan, Bur-

šík, Jiří. 2003. Deposition of protective hydrophobic thin films in surface discharge at atmospheric pressure. In *Proceedings of 16th ISPC*. Bari (Italy): Dep. of Chem. Univ. Bari, 10–14.

Navrátil, Zdeněk, Zajíčková, Lenka, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Čech, Jan, Kučerová, Zuzana, Trunec, David. 2003. Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge. In *Proceedings of 16th ISPC*. Bari (Italy): Dep. of Chem. Univ. Bari, 100–104.

Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Trunec, David, Buršíková, Vilma, Brablec, Antonín. 2003. Optical diagnostics of atmospheric pressure glow discharge in nitrogen with admixture of organosilicon. In *Proceedings of ICPIG XXVI*. Greifswald : University of Greifswald, 53–54, ISBN 3-00-011689-3.

Čech, Jan, Sťahel, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Buršíková, Vilma, Trunec, David. 2003. Deposition of Polymer Coatings in Atmospheric pressure glow discharge. In *Juniormat'03 4th International Conference Proceedings*. Brno: Brno University of Technology, 40–41, ISBN 80-214-2462-1.

Čermák, Martin, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Trunec, David. 2003. Depozice hydrofobních polymerových vrstev v povrchovém barierovém výboji za atmosferického tlaku. In *Juniormat'03 4th International Conference Proceedings*. Brno: Brno University of Technology, 264-265, ISBN 80-214-2462-1.

Sťahel, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Buršíková, Vilma, Slavíček, Pavel, Brablec, Antonín, Trunec, David, Zahoranová, Anna. Plasma diagnostics of surface discharge at atmospheric pressure in nitrogen and organosilicon mixture. 2003. In *XV Symposium on Physics of Switching Arc, vol. I, Contributed Papers*. Brno: Department of Power Electrical and Electronic Engineering, 186–189, ISBN 80-214-2307-2.

Navrátil, Zdeněk, Brablec, Antonín, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Trunec, David, Zajíčková, Lenka. 2003. Surface treatment in atmospheric pressure glow discharge. In *XV Symposium on Physics of Switching Arc, vol. I, Contributed Papers*. Brno: Department of Power Electrical and Electronic Engineering, 18–21, ISBN 80-214-2307-2.

Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Zajíčková, Lenka, Buršíková, Vilma, Čech, Jan, Kučerová, Zuzana, Trunec, David. 2003. Utilization of atmospheric pressure glow discharge

B.3. PŘÍSPĚVKY NA KONFERENCÍCH

for the deposition of thin polymer films. In *WDS'03 Proceedings of Contributed Papers: Part II - Physics of Plasmas and Ionized Media*. Prague: Matfyzpress, 320–326, ISBN 80-86732-18-5.

Straňák, Vítězslav, Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Špatenka, Petr, Tichý, Milan, Trunec, David. 2004. Optical emission spectroscopy of argon plasma generated by surfatron at frequency 2.45 GHz. In Ciupina, V., Musa, G., Vladioiu, R. *Proceedings of the 17th Escampig 2004*. Constanta, Romania: Ovidius University of Constanta, 181-183.

Navrátil, Zdeněk, Trunec, David, Sťahel, Pavel, Brandenburg, Ronny, Wagner, Hans-Erich. 2004. Spatio-temporally resolved optical emission spectroscopy of APG discharge in neon. In *WDS'04 Proceedings of Contributed Papers: Part II - Physics of Plasmas and Ionized Media*. Praha: Matfyzpress, 344-349, ISBN 80-86732-32-0.

Straňák, Vítězslav, Šerý, Michal, Blažek, Josef, Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Tichý, Milan. 2004. Optical emission spectroscopy and probe measurement in Ar + N₂ surfatron discharge. In Šafránková, Jana. *WDS'04 Proceedings of Contributed Papers: Part II - Physics of Plasmas and Ionized Media*. Praha: Matfyzpress, 339-343, ISBN 80-86732-32-0.

Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Brandenburg, Ronny, Šíra, Martin, Trunec, David, Wagner, Hans-Erich. 2004. Experimental study of APG discharge in N₂-H₂ and Ne-H₂ mixtures. In *Proceedings of HAKONE IX*. Padova (Italy): University of Padova, 1P-01.

Slavíček, Pavel, Šimor, Marcel, Kovačik, D., Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Brablec, Antonín, Černák, Mirko. Spectroscopic and optical study of atmospheric pressure plasma generated by diffuse coplanar barrier discharges. In *HAKONE IX, Ninth International Symposium in high pressure, low temperature plasmas*. Padova (Italy): University of Padova, 2P-05

Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Šíra, Martin, Navrátil, Zdeněk, Leon Delgado, Marcos, Janča, Jan. 2004. Deposition of protective hydrophobic coatings in atmospheric pressure surface barrier discharge. In *Proceedings of XV. International Conference on Gas Discharges and their Applications*. Toulouse (France): Université Paul Sabatier, 235–238.

Brandenburg, Ronny, Navrátil, Zdeněk, Trunec, David, Wagner, Hans-Erich, Sťahel,

Pavel. 2004. Diffuse dielectric barrier discharges in gas mixtures of nitrogen with helium, neon and argon. In *Proceedings of XV. International Conference on Gas Discharges and their Applications*. Toulouse (France): Université Paul Sabatier, 255–258.

Straňák, Vítězslav, Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Šerý, Michal, Tichý, Milan, Špatenka, Petr, Trunec, David. 2004. Comparative diagnostics of Ar and He surfatron generated plasma by means of optical emission spectroscopy and probe measurements. In *Proceedings of 12th International Congress on Plasma Physics*. Nice (France): Euratom-CEA, 00002043–2048.

Jurmanová, Jana, Navrátil, Zdeněk. Využití CCD kamery při optických experimentech. 2005. In *DIDFYZ 2004 – Informačno-komunikačné technológie vo vyučovaní fyziky*. Nitra: Fakulta prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, 328–331, ISBN 80-8050-810-0.

Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Šíra, Martin, Navrátil, Zdeněk. 2005. Protective coatings deposition on paper by atmospheric pressure surface barrier discharge. In *SAPP 15 – Book of Contributed Papers*. Podbanské: Comenius University Press, 245-246, ISBN 80-223-2018-8.

Trunec, David, Šíra, Martin, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Zlámal, Filip, Navrátil, Zdeněk. 2005. Atmospheric pressure glow discharges and their applications. In *SAPP 15 – Book of Contributed Papers*. Podbanské: Comenius University Press, 107–108, ISBN 80-223-2018-8.

Straňák, Vítězslav, Tichý, Milan, Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Adámek, Petr, Blažek, Josef, Prokýšek, Miloš, Špatenka, Petr. 2005. Surfatron plasma source of jet type – construction and diagnostics. In *WDS '05 Proceedings of Contributed Papers. Part II - Physics of Plasmas and Ionized Media* Praha: MatfyzPress, 319, ISBN 80-86732-59-2.

Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Šíra, Martin, Navrátil, Zdeněk, Janča, Jan, Kloc, Petr. 2005. Modification of polymer surfaces using atmospheric pressure barrier discharges. In *International Conference ELMECO-5 Electromagnetic Devices and Processes for Environment Protection*. Lublin (Poland): Lublin University of Technology, 10-10, ISBN 83-89868-23-7.

Navrátil, Zdeněk, Slavíček, Pavel, Straňák, Vítězslav, Šerý, Michal, Tichý, Milan, Trunec,

David, Špatenka, Petr, Sťahel, Pavel. 2005. Optical emission spectroscopy of surfatron generated plasma in Ar + O₂ and N₂ + O₂ mixtures. In *Proceedings of ICPIG XXVII*. Eindhoven (The Netherlands): Technical University Eindhoven, 06-178, ISBN 90-386-2231-7.

B.4 Citace

Trunec, David, Navrátil, Zdeněk, Sťahel, Pavel, Zajíčková, Lenka, Buršíková, Vilma, Čech, Jan. 2004. Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**(15), 2112–2120, ISSN 0022-3727.

Zhu X. D., Arefi-Khonsari F., Petit-Etienne C. et al. 2005. Open air deposition of SiO₂ films by an atmospheric pressure line-shaped plasma. *Plasma Processes and Polymers*, **2**, 407–413, ISSN 1612-8850.

Šíra, Martin, Trunec, David, Sťahel, Pavel, Buršíková, Vilma, Navrátil, Zdeněk, Buršík, Jiří. 2005. Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(1), 621–627, ISSN 0022-3727.

Míkula, M., Prosnan, B., Jakubíková, Z. 2005. Degradation and optimal treatment of polypropylene by atmospheric DB discharge. *Chemické listy*, **99**, s525–528, ISSN 1213-7103.

B.5 Patenty

Sťahel, Pavel, Navrátil, Zdeněk, Buršíková, Vilma, Janča, Jan. 2004. *Zařízení pro měření povrchové energie pevných látek*. Zapsaný užitečný vzor 2004-15160/14420.