

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta  
Ústav fyzikální elektroniky



## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

### **Laserem indukovaná fluorescence plazmatu**

Vojtěch Procházka

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Pavel Dvořák, Ph.D.

2010



---

Chtěl bych na tomto místě poděkovat zejména vedoucímu diplomové práce, Mgr. Pavlu Dvořákovi, Ph.D., za trpělivé a obětavé vedení, a to zejména v dobách, kdy už to vypadalo, že se tato práce vůbec nebude týkat laserem indukované fluorescence. Dále všem těm, kteří se podíleli na ustavičném uvádění laserového zařízení do funkčního stavu a dodávali i mně odvalu nevzdávat tento nerovný boj. Jmenovitě pak především Mgr. Petru Vašinovi, Ph.D. a Bc. Janu Voráčovi. Také bych rád poděkoval tvůrci Python Challenge za skvělou motivaci k osvojování si jazyka téměř neomezených možností. V neposlední řadě pak dík patří všem, na které mělo dopad hektické období před odevzdáním práce, že se mnou měli trpělivost.

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

V Brně dne

Vojtěch Procházka

---

---

## Abstrakt

Hlavním tématem práce je laserem indukovaná fluorescence plazmatu, což je metoda, která slouží mj. ke stanovení koncentrace radikálů a metastabilních částic v plazmatu. Použití dvoufotonové absorpce (TALIF) umožňuje dokonce detekci lehkých jednoatomových radikálů, jako vodík, dusík nebo kyslík. V této práci je popisováno měření fluorescence vodíkových radikálů v dohasínajícím plazmatu užitím dvoufotonové absorpce. Metoda byla podrobena důkladnému rozboru a byl zkoumán vliv některých parametrů na její vyhodnocování.

Kromě tohoto hlavního tématu byly zkoumány i další diagnostické metody, a to na vysokofrekvenčním kapacitně vázaném výboji ve vodíku a směsi vodíku s dusíkem. Jednalo se o optickou diagnostiku časového vývoje výboje s rozlišením 5 ns, která poskytla zásadní vhled do dějů ve výboji, měření koncentrace a střední energie elektronů pomocí jednoduché Langmuirovy sondy, hmotnostní spektroskopii kladných iontů a neutrálních částic a měření optických emisních spekter za účelem stanovení rotačních a vibračních teplot molekul  $H_2$ , teploty nabuzení vodíkových atomů a stupně disociace.

Klíčová slova: plazma, laser, fluorescence, LIF, TALIF

## Abstract

The main aim of this paper is laser-induced fluorescence of plasma, which is a method used especially for determination of radicals and metastable particles concentration in plasma. Using two-photon absorption (TALIF) even allows detection of light one-atom radicals such as hydrogen, nitrogen or oxygen. In this work, there is described fluorescence measurement of hydrogen radicals in plasma afterglow using two-photon absorption. The method was subjected to thorough analysis and the influence of some parameters on its evaluation was examined.

In addition to this main subject some other methods were used for diagnostics of capacitive RF discharge in hydrogen and in a mixture of hydrogen and nitrogen. The diagnostic methods involved time-resolved optical emission spectrometry with temporal resolution of 5 ns which provided crucial insight into processes in the RF discharge, measurement of electron concentration and mean energy by simple Langmuir probe, mass spectroscopy of positive ions and neutrals and time-averaged OES used for determination of rotational and vibrational temperatures of  $H_2$  molecules, excitation temperature of hydrogen atoms and the degree of hydrogen dissociation.

Keywords: plasma, laser, fluorescence, LIF, TALIF

---

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Diagnostika vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje</b>	<b>11</b>
2.1	Aparatura pro diagnostiku vysokofrekvenčního výboje . . . . .	11
2.2	Zpracování snímků z ICCD kamery . . . . .	14
2.2.1	ICCD kamera PI-MAX . . . . .	14
2.2.2	Zpracování snímků časového vývoje výboje . . . . .	15
2.2.3	Vyhodnocování snímků fluorescence . . . . .	17
2.3	Optické měření časového vývoje vysokofrekvenčního výboje . . .	20
2.3.1	Popis experimentu . . . . .	20
2.3.2	Měření při tlaku 4,5 Pa . . . . .	21
2.3.3	Měření při tlaku 10 Pa . . . . .	22
2.3.4	Měření při tlaku 34 Pa . . . . .	25
2.3.5	Měření při tlaku 146,5 Pa . . . . .	27
2.3.6	Shrnutí optického měření časového vývoje výboje . . . .	28
2.4	Měření pomocí jednoduché Langmuirovy sondy . . . . .	31
2.4.1	Teorie . . . . .	31
2.4.2	Zpracování měřených dat . . . . .	33
2.4.3	Popis experimentu . . . . .	34
2.4.4	Sondové měření za tlaku 34 Pa . . . . .	35
2.4.5	Sondové měření za tlaku 10,2 Pa . . . . .	37
2.4.6	Sondové měření za tlaku 4,5 Pa . . . . .	40
2.4.7	Shrnutí sondového měření . . . . .	42
2.5	Hmotnostní spektroskopie . . . . .	44
2.5.1	Popis experimentu . . . . .	44
2.5.2	Měření neutrální . . . . .	44
2.5.3	Měření iontů . . . . .	48
2.5.4	Shrnutí hmotnostní spektroskopie . . . . .	53
2.6	Optická emisní spektrometrie . . . . .	54

2.6.1	Popis experimentu . . . . .	54
2.6.2	Stanovení vibrační teploty molekul . . . . .	54
2.6.3	Stanovení rotační teploty molekul . . . . .	56
2.6.4	Stanovení teploty nabuzení vodíkových atomů . . . . .	57
2.6.5	Stanovení disociačního stupně vodíku . . . . .	58
2.6.6	Diskuse a shrnutí optické emisní spektroskopie . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Laserem indukovaná fluorescence dohasínajícího plazmatu</b>	<b>63</b>
3.1	Teorie . . . . .	64
3.1.1	Laserem indukovaná fluorescence (LIF) . . . . .	64
3.1.2	Dvoufotonová laserem indukovaná fluorescence (TALIF)	65
3.1.3	Další jevy založené na dvou- a vícefotonové absorpci . .	66
3.2	Popis aparatury . . . . .	68
3.2.1	Laserový systém . . . . .	68
3.2.2	Zařízení pro generování dohasínajícího plazmatu . . . . .	70
3.2.3	Kamerový systém pro snímání fluorescence . . . . .	70
3.3	Teoretický model . . . . .	72
3.3.1	Paprskový model . . . . .	72
3.3.2	Vlnový model . . . . .	76
3.4	Experiment . . . . .	84
3.4.1	Měření intenzity TALIF v závislosti na vlnové délce laseru	84
3.4.2	Měření intenzity TALIF v závislosti na čase . . . . .	86
3.4.3	Měření intenzity TALIF v závislosti na energii laseru . .	87
3.5	Shrnutí výsledků měření TALIF . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Závěr</b>	<b>91</b>
	<b>Literatura</b>	<b>93</b>



# Kapitola 1

## Úvod

Tato diplomová práce se věnuje nejen samotné laserem indukované fluorescenci, ale také širšímu okruhu metod sloužících k diagnostice plazmatu. Z tohoto důvodu je rozdělena na dva hlavní tematické bloky.

První část se zabývá diagnostikou vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje ve vodíku a směsi vodíku s dusíkem. Ke zkoumání byla vybrána čtveřice diagnostických metod. První z nich bylo optické měření časového vývoje výboje ve vodíku pomocí ICCD kamery, které mimo jiné ukázalo vliv tlaku na průběh výboje. Jako druhé bylo prováděno měření výboje ve směsi vodíku s dusíkem pomocí jednoduché Langmuirovy sondy, z jejíž charakteristiky byly stanoveny některé veličiny charakterizující plazma. Třetí zařazenou metodou bylo měření hmotnostním a energiovým analyzátozem, které ukázalo, jaké molekuly a ionty v dusíko-vodíkovém plazmatu vznikají a vypovídalo o jejich relativních koncentracích. Poslední metodou bylo měření optických emisních spekter ve směsi vodíku s dusíkem, kdy z intenzit atomových a molekulových čar vodíku byla určena vibrační a rotační teplota jeho molekul a dále teplota nabuzení a stupeň disociace a bylo zkoumáno, jak tyto veličiny závisí na tlaku a množství přidaného dusíku.

Ve druhé části je pozornost zaměřena na hlavní téma této práce, jímž byla laserem indukovaná fluorescence plazmatu. Zvoleno bylo dohasínající vodíkové plazma buzené výbojem v mikrovlnném rezonátoru. Zdrojem laserového záření byla soustava čerpacího pulsního Nd:YAG laseru a laditelného barvivového laseru doplněného generátorem třetí harmonické frekvence, takže se vlnová délka laserového záření pohybovala v blízkosti 205 nm. Jím byla buzena dvoufotonová fluorescence (TALIF) vodíkových atomů, které poté zářily na čáře  $H\alpha$  (656,3 nm), což bylo pozorováno ICCD kamerou. Laděním vlnové délky laseru byla naměřena šířka absorpční čáry vodíku, z časového vývoje fluorescence byla spočítána doba života excitovaných atomů a změnou výkonu laseru bylo

zkoumáno, zda nedochází k dalším jevům způsobeným vysokou intenzitou laserového záření. Experimentální výsledky zde byly porovnány s teoretickým modelem.

## Kapitola 2

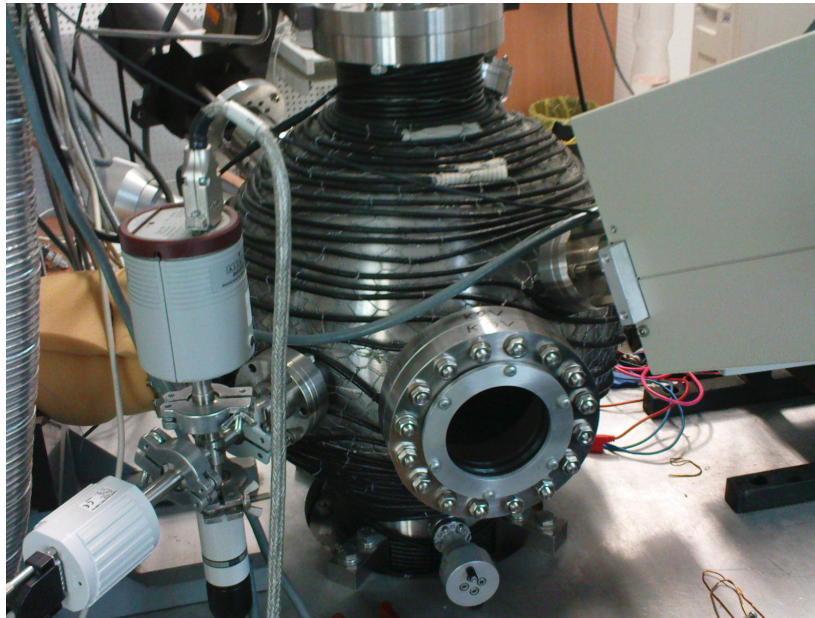
# Diagnostika vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje

První část této práce se zabývá několika různými metodami diagnostiky nízkotlakého vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje ve vodíku a směsích vodíku a dusíku. Ačkoli se netýkají přímo hlavního tématu této práce, byly do ní zahrnuty zejména z důvodu vnesení nadhledu do používaných diagnostických metod a možnosti pozdějšího porovnání jejich výsledků právě s výsledky měření fluorescence. Kromě toho tyto metody nebyly závislé na správné funkci laseru, který se potýkal během prvních dvou let provozu s několika závažnými problémy.

### 2.1 Aparatura pro diagnostiku vysokofrekvenčního výboje

Experimenty byly prováděny ve vakuovém reaktoru určeném pro diagnostiku kapacitních výbojů (obrázek 2.1), který má tvar koule o vnitřním průměru 33 cm a je vyroben z nerezové oceli. Uvnitř reaktoru je dvojice (též nerezových) vodorovně postavených kruhových elektrod o průměru 8 cm, jejichž vzájemná vzdálenost byla pro většinu měření 40 mm. Dolní elektroda je uzemněná (galvanicky spojena se stěnou reaktoru) a na horní elektrode je přes přizpůsobovací člen přiváděno budicí napětí o frekvenci 13,56 MHz, které mezi elektrodami budí kapacitně vázaný vysokofrekvenční doutnavý výboj.

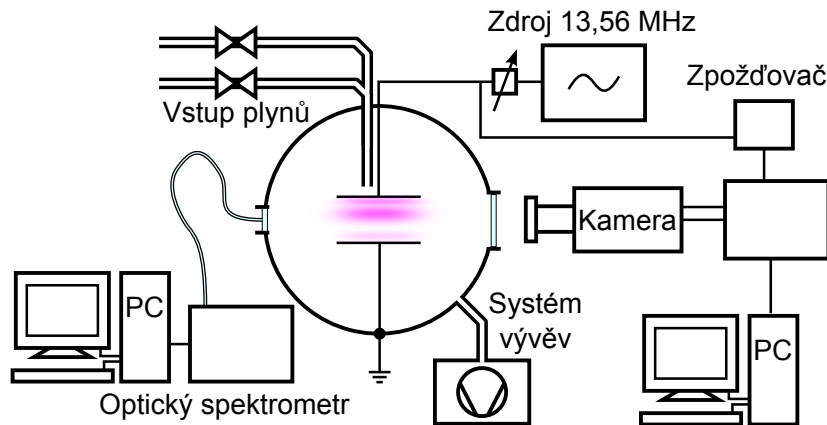
Reaktor je čerpán turbomolekulární vývěvou, která je předčerpávána vývěvou membránovou, kromě toho energiový a hmotnostní spektroskop obsahuje další dvojici těchto typů vývěv. Průtok plynů byl nastavován dvěma průtokoměry (průtokoměr pro vodík měl rozsah 51 sccm a pro dusík 10 sccm) a tlak



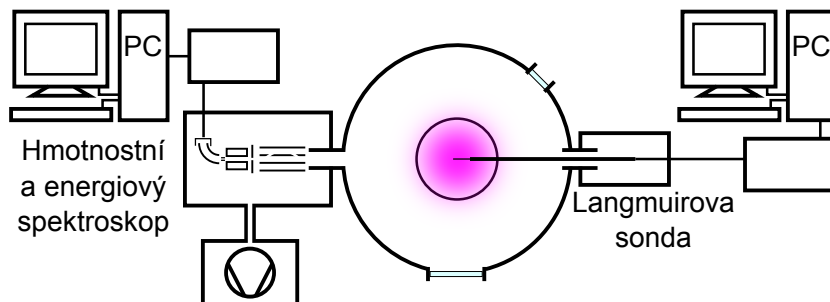
Obrázek 2.1: Vakuový reaktor určený pro diagnostiku kapacitních výbojů.

byl měřen dvojicí manometrů. Schéma aparatury je znázorněno na obrázcích 2.2 a 2.3.

V reaktoru byla prováděna čtveřice měření, a to optické sledování časového vývoje výboje pomocí ICCD kamery, měření charakteristiky Langmuirovou sondou, pozorování neutrálních částic a iontů hmotnostním spektroskopem a nakonec snímání optických spekter.



Obrázek 2.2: Schéma aparatury pro diagnostiku vysokofrekvenčního výboje (pohled z boku).



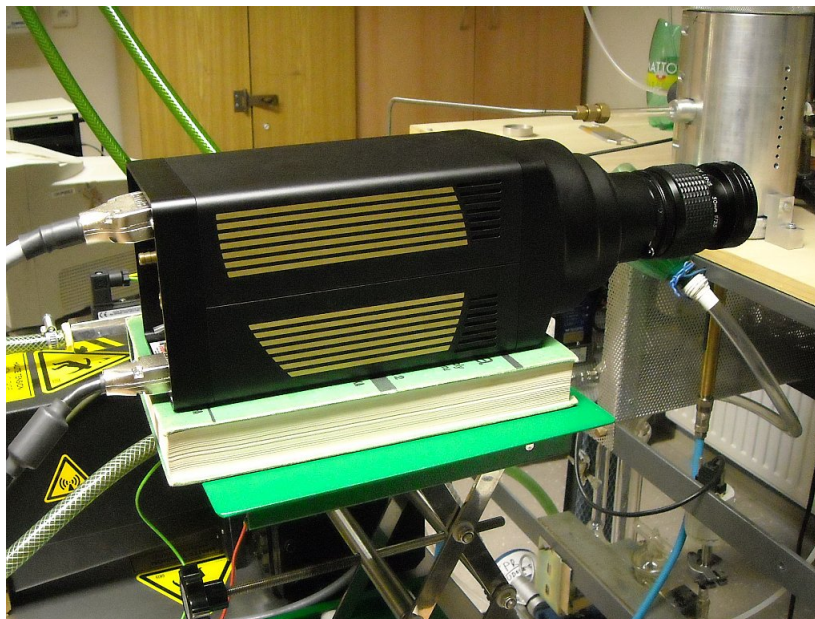
Obrázek 2.3: Schéma aparatury pro diagnostiku vysokofrekvenčního výboje (pohled shora).

## 2.2 Zpracování snímků z ICCD kamery

K pozdějšímu měření laserem indukované fluorescence bylo zapotřebí ovládat kameru schopnou velmi krátkých expozičních (v řádu nanosekund). Proto bylo i do diagnostiky vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje zařazeno optické měření časového průběhu tohoto výboje (kapitola 2.3), na kterém byla použita kamera testována za podobných podmínek, jaké byly později při měření fluorescence. Tato kapitola popisuje základní funkce kamery a dále také postupy, které byly v obou případech při vyhodnocování snímků z kamery použity.

### 2.2.1 ICCD kamera PI-MAX

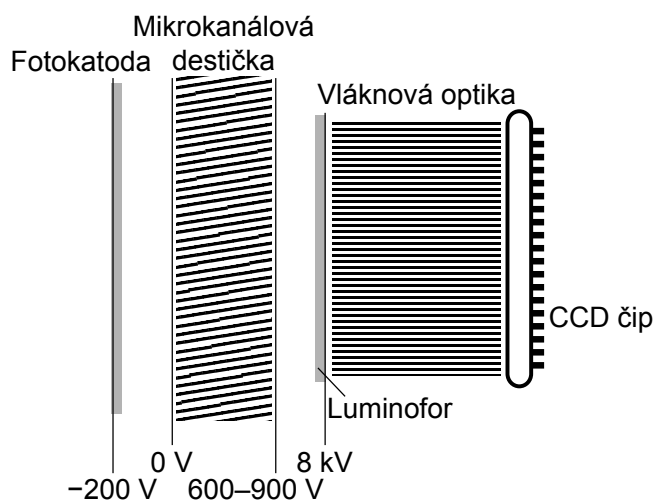
U pořizování snímků časového vývoje vysokofrekvenčního kapacitně vázaného výboje a později i laserem indukované fluorescence byla využívána ICCD kamera PI-MAX 1024RB-25-FG-43 (obrázek 2.4).



Obrázek 2.4: ICCD kamera PI-MAX 1024RB-25-FG-43.

Její hlavní částí je samotné ICCD (*intensified charge-coupled device*), jehož schéma je znázorněno na obrázku 2.5. Světelné záření dopadající na fotokatodu z ní vyráží elektrony, které jsou urychleny elektrickým polem a vstupují na mikrokanálovou destičku, v níž každý kanálek zastává funkci násobiče elektronů. Namnožené elektrony jsou opět urychleny dalším elektrickým polem a

dopadají na luminofor. Ten je spojen vláknovou optikou přímo s čipem CCD, v němž se světlo přeměňuje na elektrický náboj, který je pomocí analogově-digitálních převodníků převeden na obrazová data.



Obrázek 2.5: Schéma ICCD.

Mezi hlavní výhody ICCD, kromě jeho velké citlivosti, patří možnost rychlého spínání napětí na fotokatodě (tzv. *gating*) plnicího funkce elektronické závěrky. Použitá kamera dle výrobce dokáže pořizovat snímky s dobou expozice krátkou až 2 ns, při většině měření v této práci byla však použita délka expozice 5 ns.

Kamera byla ovládána kontrolérem ST-133 a k počítači byla připojena přes rozhraní USB 2.0. Pomocí softwaru WinSpec bylo možné nastavit dobu expozice a její časový posun vůči synchronizačnímu signálu a tyto parametry mohly být v nastaveném rozsahu automaticky měněny při pořizování sekvencí snímků. Software dále umožňoval nastavit napětí na mikrokanálové destičce (a tím její zesílení), počet akumulací na čipu CCD a rozměry snímků (rozlišení CCD bylo  $1024 \times 256$  px).

### 2.2.2 Zpracování snímků časového vývoje

Snímky z každé sady měření byly softwarem dodávaným ke kameře vyexportovány do formátu TIFF, ve kterém byl každý snímek uložen na vlastní stránku. Formát TIFF jako jeden z mála bitmapových obrazových formátů podporuje několikastránkové soubory. Vzhledem k tomu, že navíc podporuje bezztrátové ukládání obrázků v šestnácti i vícebitové intenzitní hloubce odstínů šedi, je formátem, který je (podobně jako například formát SPE od výrobce softwaru ke

kameře nebo FITS využívaný hojně v astronomii) výhodný právě pro ukládání snímků pořízených ICCD kamerou.

Nejdříve bylo třeba zprůměrovat snímky, které odpovídaly témuž zpoždění vůči řídicímu signálu (tedy každý třicátý nebo padesátý snímek). Byl použit aritmetický průměr intenzit pixelů o stejných souřadnicích s tím, že hodnoty nejsvětlejších a nejtmavších pixelů byly ignorovány, což napomáhalo odstranění vlivu náhodně přexponovaných pixelů například vlivem dopadu vysokoenergetických částic kosmického záření. Totéž bylo provedeno i s temným snímkem a ten byl následně od každého z obrazových snímků odečten.

Zpracovávání snímků bylo prováděno jednoduchými skripty jazyka Python (verze 2.6) a k práci s obrázky byl použit modul Image z PIL (*Python Imaging Library*). Kód skriptu k průměrování snímků (zde konkrétně temného snímku) byl následující:

```
import Image
img = Image.open("H_alfa_34Pa_dark.TIF") # vstupni vicestrankovy obrazek
x = img.size[0] # sirka obrazku
y = img.size[1] # vyska obrazku
p = 20 # pocet zpracovavanych stranek
prumer = Image.new("I", (x, y)) # vystupni zprumerovany obrazek
data = [()] for k in range(p)] # pole s daty z jednotlivych snimku
output = [()] for l in range(x*y)] # pole pro zapis prumernych intenzit
d = 2 # pocet nejjasnejsich a nejtmavsich ignorovanych pixelu
for k in range(p):
    img.seek(k+1) # skok na dalsi stranku (prvni je z duvodu sumu ignorovana)
    data[k] = list(img.getdata()) # precteni dat z kazde stranky
for l in range(x*y): # pro kazdy pixel v obrazku
    pixely = sorted(data[k][l] for k in range(p)) # serazeni pixelu podle
        intenzity
    output[l] = sum((pixely[k] for k in range(d, p-d-1)))/(p-2*d) # pocitani
        prumeru
prumer.putdata(output) # zapsani prumernych hodnot
prumer.save("H_alfa_34Pa_dark_med.TIF", "TIFF") # ulozeni zprumerovaneho
    obrazku
```

Pro další vyhodnocování, tedy sestavování diagramů závislosti rozložení intenzity na čase, bylo nutné u některých snímků provést korekci na náhodné malé natočení kamery vůči rovině elektrod. Následně byl ze středové části výboje vybrán obdélníkový výřez a ten převeden na obrázek šířky jednoho pixelu. Sloupcové obrázky odpovídající jednotlivým časům pak byly převedeny do 256 odstínů šedi, umístěny vodorovně vedle sebe a uloženy jako obrázek PNG, který je již podporovaný většinou grafických programů.

K tomuto účelu byl napsán následující skript:

```
import Image, math
name = "H_alfa_34Pa_"
n = 30 # pocet obrazku
w = 120 # sirka vyrezu
h = 256 # vyska vyrezu
```



```

x = 476 # vodorovne umistení vyrezu
y = 0 # svisle umistení vyrezu
s = 0.0304 # skalovací faktor pro intenzitu
o = 0 # ofset intenzity
prubeh = [0 for i in range(n)] # pole pro zapis intenzit
vystup = Image.new("RGB", (n, math.ceil(float(n)/float(n))*h))
for i in range(n):
    img = Image.open(name+str(i)+".TIF") # nactení obrazku
    img = img.rotate(-0.8, Image.BICUBIC).crop((x, y, x+w, y+h)) # natocení a
        vyrez
    img = img.resize((1, h), Image.ANTIALIAS) # prevod na sirku 1 px
    pixels = img.getdata()
    img.putdata(pixels, s, o) # skalování intenzity
    vystup.paste(img, (i, 0)) # umístění snímku do výstupního obrazku
    prubeh[i] = sum(pixels) # celková intenzita
prumer = float(sum(prubeh))/n # průměrná intenzita ze všech snímků
for i in range(n):
    print i/0.01356/n, prubeh[i]/prumer # vypsání normovaného časového vyvoje
        intenzity
vystup.save("vyrez_34Pa.png", "PNG") # výstupní obrázek časového vyvoje vyboje

```

Zároveň s obrázky byla výstupem také data pro graf závislostí průměrných intenzit výboje na čase pro jednotlivé tlaky. Kromě takto vytvořených statických obrázků vývoje výboje byly ze zprůměrovaných snímků vytvořeny animace ve formátu GIF89a, které velmi dobře ilustrují časový průběh výboje.

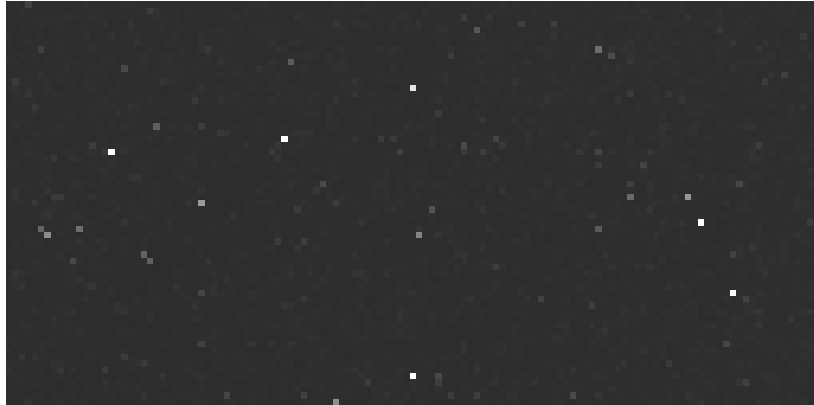
### 2.2.3 Vyhodnocování snímků fluorescence

(Následující oddíl popisuje vyhodnocování snímků dvoufotonové fluorescence použité dále v kapitole 3. Na toto místo byl zařazen z důvodu tématické návaznosti na předchozí podkapitolu.)

Při zpracovávání snímků TALIF bylo postupováno podobně jako u snímků z měření časového vývoje výboje. Jediný větší rozdíl byl v tom, že nebyla zaručena dlouhodobá stabilita energie laseru a nemohlo být pro každé měření snímáno takové množství snímků. Protože průměrování malého množství snímků neeliminuje tak dobře šum kamery, bylo třeba pro jeho omezení najít jiný postup.

Při pořizování snímků za nízkého osvětlení si bylo možné povšimnout, že stále tytéž pixely na kameře vykazují zvýšenou náchylnost k šumu. Typický příklad zašuměného snímku je na obrázku 2.6. Aby tedy bylo zabráněno vlivu těchto pixelů na výsledky měření, bylo je zapotřebí identifikovat a, pokud to bylo možné, nezahrnovat je do dalšího zpracování.

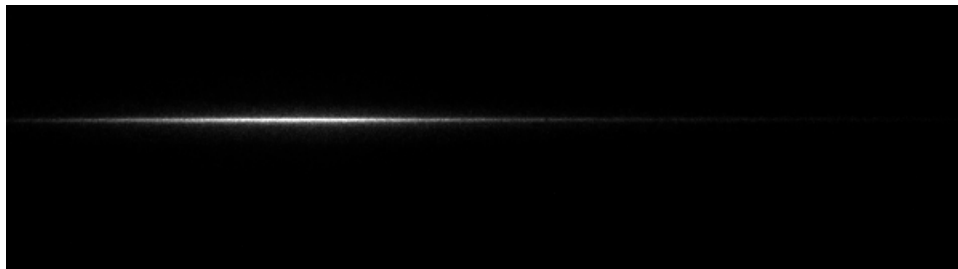
Za tímto účelem byl upraven skript pro průměrování snímků tak, že kromě výstupního zprůměrovaného snímku uloží do souboru také indexy těch pixelů, jejichž intenzita překročila nastavený limit. Tento skript pak byl aplikován na temné snímky odpovídající daným měřením.



Obrázek 2.6: Výřez z typického zašuměného temného snímku.

```
import Image
name = "100312h79_dark" # Nazev snímku
im1 = Image.open(name+".TIF") # Vstupni temny snimek (vicestrankovy TIFF)
limit = 500 # Limit intenzity pro oznaceni pixelu jako zasumeny
x = im1.size[0] # Sirka snímku
y = im1.size[1] # Vyska snímku
p = 9 # Pocet stranek
im = Image.new("I", (x, y)) # Vystupni zprumerovany snimek
data = [() for k in range(p)]
output = [() for l in range(x*y)]
noise = [] # Pole pro indexy zasumenych pixelu
noisef = open(name+"_sum.dat", "w") # Soubor pro ulozeni pole
d = 0 # Pocet ignorovanych nejjasnejsich a nejtmevejsich pixelu (zde nevyuzito)
)
for k in range(p):
    print "Reading frame "+str(k+1)
    im1.seek(k+1) # Preskok na dalsi stranku (prvni je vynechana)
    data[k] = list(im1.getdata()) # Precteni dat z jednotlivych stranek
for l in range(x*y):
    pixel = sorted(data[k][l] for k in range(p)) # Serazeni podle intenzity
    output[l] = sum((pixel[k] for k in range(d, p-d-1)))/(p-2*d) # Prumer
    if output[l] > limit: # Intenzita je nad limitem
        noise += [l] # Index zasumeneho snímku pridan do pole
        noisef.write(str(l)+"\n") # Index zasumeneho snímku zapsan do souboru
im.putdata(output) # Zapsani zprumerovaneho snímku
im.save(name+"_med.TIF", "TIFF") # Uložení snímku
noisef.close() # Zavření souboru s indexy zasumených pixelu
print "Noisy pixels (intensity over "+str(limit)+"): "+str(noise) # Vypsání pole
```

Výstup tohoto skriptu byl pak použit v následujícím, který pro každý ze sady snímků sečte intenzitu pixelů z řádků, na kterých se projevila fluorescence (za předpokladu, že stopa laseru je vodorovná). Při vyhodnocování jsou však vynechány ty pixely, které jsou předchozím skriptem označeny jako zašuměné (jejich indexy jsou zaznamenány v příslušném souboru).



Obrázek 2.7: Snímek pozorované fluorescence. Oproti skutečnosti je v zájmu konzistentnosti snímek stranově převrácen, laserový paprsek tedy vstupuje z levé strany.

```

import Image
df = Image.open("100312vykon_dark.TIF") # Temny snimek (jednostrankovy TIFF)
ddata = list(df.getdata()) # Precteni dat z temneho snimku
noise = open("100312hvykon_dark_sum.dat", "r").readlines() # Indexy zasumenych
    pixelu
for i in range(len(noise)):
    noise[i] = int(noise[i].replace("\n", "")) # Nacteni do pole
liff = open("lif_vystup.dat", "w") # Vystupni soubor pro manerena data
for i in (68, 69, 70, 71, 73, 74, 75, 76, 77): # Davkove zpracovani vice
    snimku
    name = "100312h"+str(i)
    im1 = Image.open(name+".TIF") # Vstupni soubor (vicestrankovy TIFF)
    p = 5 # Pocet stranek
    d = 0 # Pocet ignorovanych nejjasnejsich a nejtmevejsich pixelu (zde
        nevyuzito), lze pouzít, jen pokud bylo totez pouzito pri prumerovani
        temneho snimku
    x = im1.size[0] # Sirka snimku
    y = im1.size[1] # Vyska snimku
    im = Image.new("I", (x, y)) # Vystupni zprumerovany snimek pro dalsi
        zpracovani
    data = [() for k in range(p)]
    output = [() for l in range(x*y)]
    for k in range(p):
        print "Reading□frame□"+str(k+1)
        im1.seek(k+1) # Preskok na dalsi stranku (prvni je vynechana)
        data[k] = list(im1.getdata()) # Precteni dat z jednotlivych stranek
    for l in range(x*y):
        pixel = sorted(data[k][l] for k in range(p)) # Serazeni podle
            intenzity
        output[l] = sum((pixel[k] for k in range(d, p-d-1)))/(p-2*d) - ddata[
            l] # Prumer
    lif = sum(output[l] for l in range(20*x, 74*x) if l not in noise) #
        secteni intenzit pixelu z 20.-74. radku, pokud nebyly oznaceny jako
        zasumene
    print lif # Vypsani intenzity fluorescence
    liff.write(name+"□"+str(lif)+"\n") # Zapsani intenzity fluorescence do
        souboru
    im.putdata(output) # Zapsani zprumerovaneho snimku
    im.save(name+"_med.TIF", "TIFF") # Ulozeni snimku
liff.close() # Zavreni souboru s namerenymi daty

```

## 2.3 Optické měření časového vývoje vysokofrekvenčního výboje

Pro zkoumání vlastností plazmatu v radiofrekvenčním výboji je vhodné mít představu o vývoji výboje v průběhu periody. Z tohoto důvodu byla jako jedna z metod diagnostiky plazmatu zařazena optická analýza zářivých přechodů ve vodíkovém plazmatu s časovým rozlišením v řádu jednotek nanosekund, která do této problematiky přináší zásadní vhled.

U časově rozlišených měření byla pozornost zaměřena na vodíkovou čáru  $H\alpha$  (656,28 nm), tedy zářivý přechod atomárního vodíku ze 3. na 2. elektronovou energii hladinu. Ta je pro časově rozlišená měření vhodná zejména proto (kromě toho, že jde o nejjasnější vodíkovou čáru ve viditelné oblasti spektra), že radiační doba života třetí hladiny atomu vodíku (horní hladina čáry  $H\alpha$ ) je přibližně 10 ns a po excitaci vodíku tedy září krátce. Deexcitace srážkami dobu života tohoto stavu ještě zkrátí, což se projeví zejména při vyšších tlacích.

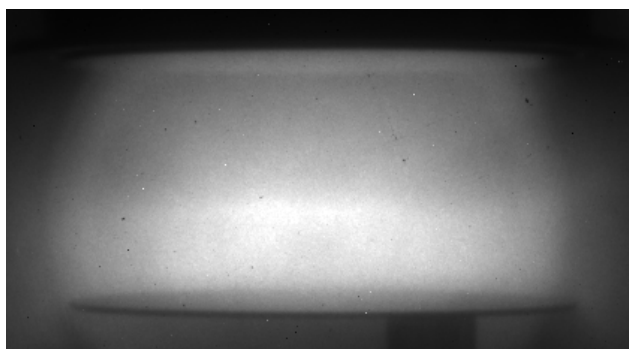
Ve výboji probíhají dva hlavní mechanismy excitace vodíku do horního stavu přechodu  $H\alpha$ . Jednak dochází k excitaci vodíkových atomů elektrony, a dále také k elektronové disociaci molekuly  $H_2$ , při níž může být alespoň jeden z atomů excitován [1]. Postupnou a kaskádní excitací lze v tomto případě zanedbat [2].

### 2.3.1 Popis experimentu

Výboj byl snímán ICCD kamerou od firmy Princeton instruments. Kamera snímala s dobou expozice 5 ns a snímky byly synchronizovány s budícím napětím. Protože má kamera omezení v maximální frekvenci snímaných snímků, byla vstupní frekvence podělena na hodnotu 44,9 kHz (byla vybírána každá 302. perioda). Pomocí ovládacího softwaru ke kameře byl nastaven tzv. Gate mode, při kterém funkci závěrky zastávalo přivádění napětí mezi fotokatodu a mikrokanálovou destičku ICCD. Na čipu CCD bylo takto vždy akumulováno podle jasů snímaného výboje 0,5–1,5 milionu expozic a výsledný snímek byl následně vyčten a přenesen do počítače. Zpoždění mezi řídicím pulzem a expozicí snímku bylo měněno ve 30–50 krocích v rozmezí jedné periody (což odpovídá kroku o délce 1,475–2,458 ns) a pro každou jeho hodnotu bylo uloženo 20–30 snímků. Celková doba snímání se tak pohybovala v rozmezí 8–14 hodin. Kromě snímků výboje byl u každého snímání za stejných podmínek nafocen i tzv. *darkframe*, tedy snímek se zakrytým objektivem, který sloužil pro odečtení hodnot pozadí.

### 2.3.2 Měření při tlaku 4,5 Pa

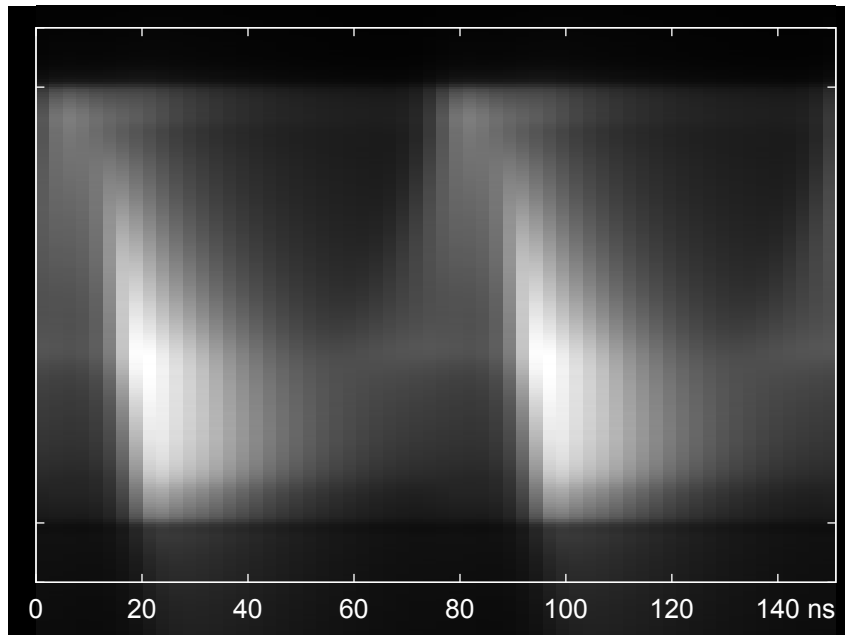
Za tlaku 4,5 Pa dosahuje jas výboje nízkých hodnot a proto muselo být pro dosažení potřebného odstupů signálu od šumu pro každý snímek provedeno na CCD čipu 1,5 milionu akumulací. Výboj byl snímán přes filtr propouštějící pouze úzké okolí čáry  $H\alpha$  (656,28 nm) a byl tak zaznamenán pouze zářivý přechod atomárního vodíku ze 3. na 2. elektronovou energiovou hladinu. Celkový časově zprůměrovaný snímek výboje je na obrázku 2.8.



Obrázek 2.8: Průměrná hodnota intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 4,5 Pa.

Ze snímku je patrné, že nejvyšší intenzity záření je dosaženo v dolní polovině výboje. Časový vývoj rozložení intenzity záření na čáře  $H\alpha$  je znázorněn na obrázku 2.9. Jde o zobrazení vodorovně zprůměrovaných výřezů ze středu výboje v rámci dvou period (147,5 ns). Pozice elektrod je vyznačena na svislých osách (v důsledku perspektivy je na snímku zobrazena i vnitřní plocha obou elektrod, na což musí být při vyhodnocování brán ohled).

Ve snímcích se dobře projevuje fakt, že po celou dobu výboje je horní elektroda záporně nabita. Změřená střední hodnota napětí byla  $-229$  V při amplitudě napětí  $194$  V (měřeno na vedení mezi přízpusobovacím členem a buzenou elektrodou, skutečná hodnota na elektrodě se tedy může od této poněkud lišit). Od času cca  $8$  ns se od horní elektrody začíná rozšiřovat stěnová vrstva (anglicky *sheath*), a to zpočátku rychlostí přibližně  $10^6$  ms<sup>-1</sup> (maximální výšky  $25$  mm dosahuje v čase okolo  $50$  ns). Elektronů jsou záporným potenciálem horní elektrody vytlačeny rychlostí  $2,8 \cdot 10^6$  ms<sup>-1</sup>, což odpovídá energii  $22,3$  eV, směrem ke spodní elektrodě, při čemž dochází k nepružným srážkám s atomy vodíku a jejich excitaci následované zářivým přechodem. Část elektronů při takto nízkém tlaku proletí celou oblastí plazmatu až k zemněné elektrodě. Tento jev (označovaný jako *electron beams*) již byl pozorován a je o něm zmínka například v [3]. U zemněné elektrody se elektrony odráží od její stěnové vrstvy a



Obrázek 2.9: Časový vývoj intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 4,5 Pa.

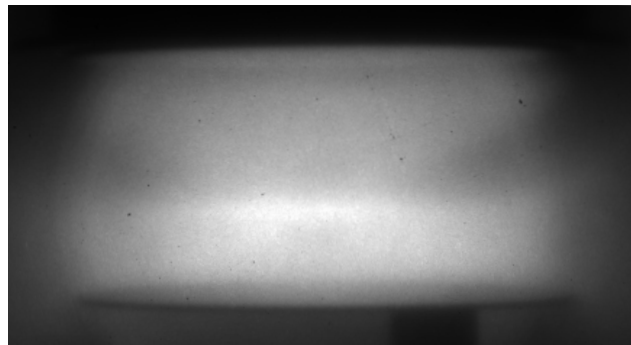
zůstávají v plazmatu. Při poklesu záporného potenciálu horní elektrody začíná horní stěnová vrstva ustupovat a část elektronů se vrací k horní elektrodě.

Měření bylo později opakováno za tohoto tlaku i bez filtru, tedy v celém viditelném spektru (obrázky 2.10 a 2.11). Snímky se od těch s filtrem příliš neliší, pouze je patrný vliv excitovaných částic s dlouhou dobou života, díky nimž záření ve výboji pohasíná pomaleji. Protože při nízkém tlaku jsou (z důvodu nízké koncentrace kladných iontů) stěnové vrstvy u obou elektrod široké, dochází ke střídavému vypuzování elektronů od obou elektrod a ve střední části výboje vzniká tenká vrstva, kde je jejich koncentrace zůstává vysoká. Proto část výboje těsně za hranicí horní stěnové vrstvy září v průběhu celé periody.

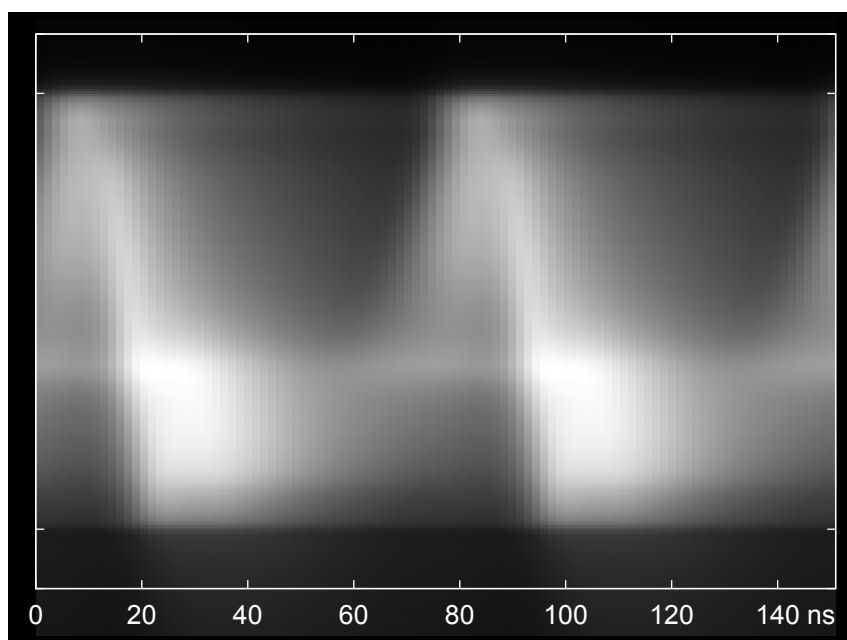
### 2.3.3 Měření při tlaku 10 Pa

Při nárůstu tlaku na 10 Pa si lze snadno všimnout jednak zvýšení jasů výboje, a pak také toho, že se svítivá vrstva přesunula směrem k horní elektrodě a jasněji se ohraničila (tloušťka nejjasnější části byla 12 mm). Jas obrázku 2.12 i ostatních snímků byl nastaven tak, aby opět vyplnil škálu šedi a zvýšení jasů tak z něj není patrné.

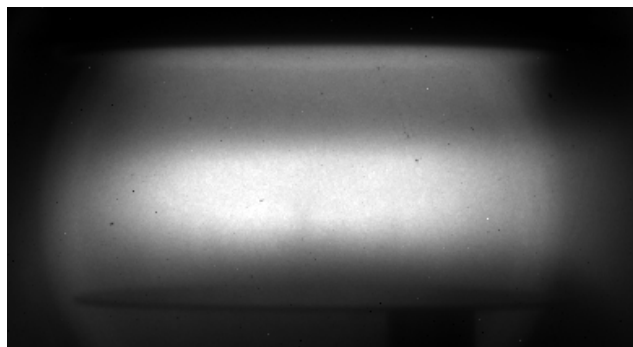
Časový vývoj výboje za tlaku 10 Pa (obrázek 2.13) se od toho za tlaku 4,5 Pa v principu neliší. Hlavní změna je v tom, že vzrostla koncentrace kladných iontů.



Obrázek 2.10: Průměrná hodnota celkové intenzity záření ve výboji při tlaku 4,5 Pa.

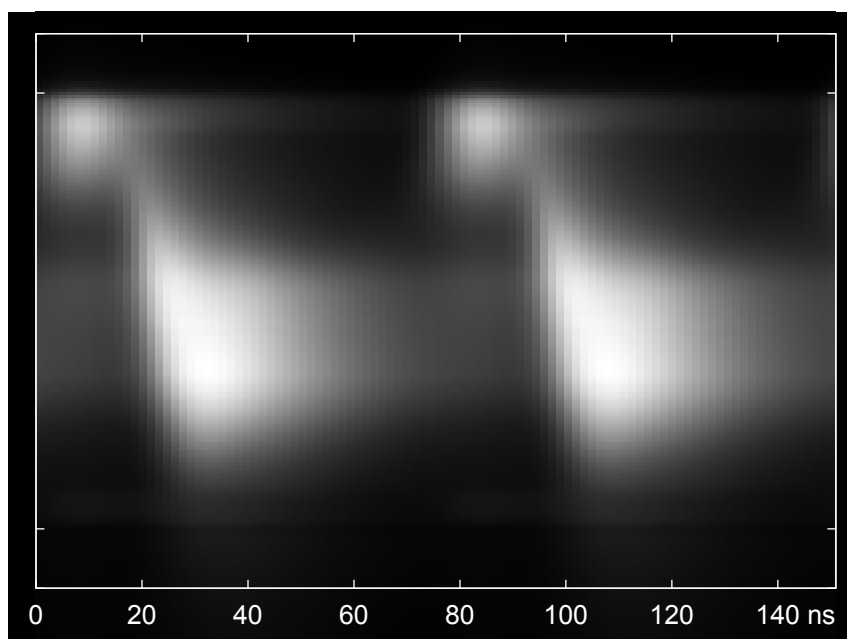


Obrázek 2.11: Časový vývoj celkové intenzity záření ve výboji při tlaku 4,5 Pa.



Obrázek 2.12: Průměrná hodnota intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 10 Pa.

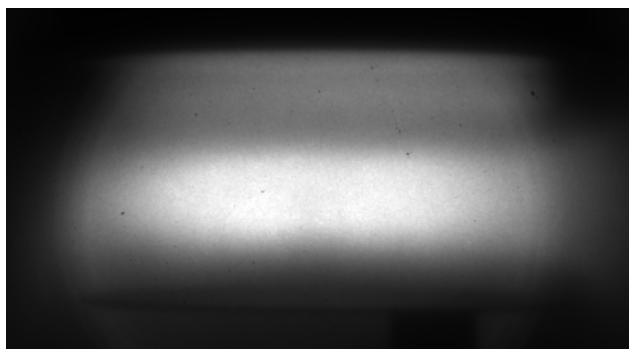
Stěnová vrstva u horní elektrody (kompenzující záporný náboj) proto nemusí mít takovou mocnost (dosahuje maximální výšky 16 mm a rozpíná se maximální rychlostí cca  $8 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ ). Rychlost elektronů urychlených elektrickým polem se příliš nezměnila (dosahovala  $2,6 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$ , energie elektronů 19,2 eV), avšak v tomto případě se zastavily již ve vzdálenosti 6 mm od zemněné elektrody. Podobně jako při nižším tlaku, i zde se vlivem vypuzování elektronů z blízkosti obou elektrod vytvořil jasný pás v místě jejich nejvyšší koncentrace, tedy ve středové části výbojového prostoru.



Obrázek 2.13: Časový vývoj intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 10 Pa.



V době, kdy klesá záporný potenciál horní elektrody a ustupuje její stěnová vrstva, se do této oblasti začínají vracet elektrony. Kvůli své hmotnosti a vlivem srážek však nestíhají dostatečně kompenzovat změny v elektrickém poli a u horní elektrody zůstává přebytek kladných iontů. Tento jev, označovaný jako *field reversal* [4], způsobuje urychlování elektronů směrem k oblasti kladného náboje v blízkosti elektrody. To vede k excitaci vodíkových atomů a jejich následnému záření v místě, kde byla dříve stěnová vrstva (čas kolem 85 ns). Tento jev (i když o mnoho slabší) lze pozorovat i na snímcích výboje při 4,5 Pa.



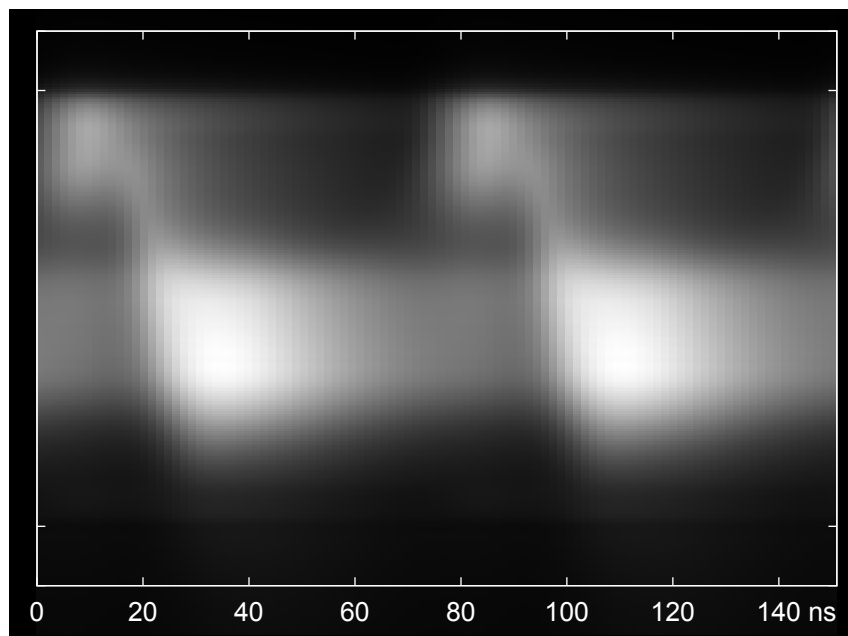
Obrázek 2.14: Průměrná hodnota celkové intenzity záření ve výboji při tlaku 10 Pa.

I pro tlak 10 Pa byl výboj snímán též bez filtru (obrázky 2.14 a 2.15). Také zde se projevuje pomalejší dohasínání nabuzených částic s delší dobou života a dále také přibližně o polovinu širší (ve vertikálním směru) zářící oblast u horní elektrody, což může být způsobeno zářením částic, kterým k excitaci postačují srážky s pomalejšími elektrony.

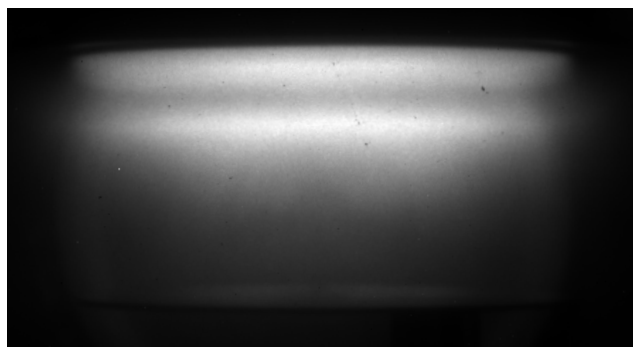
### 2.3.4 Měření při tlaku 34 Pa

Při tlaku 34 Pa výboj září již pouze v horní polovině (obrázek 2.16). Ve výboji jsou vidět dva jasně ohraničené světelné pásy s již téměř srovnatelným jasem.

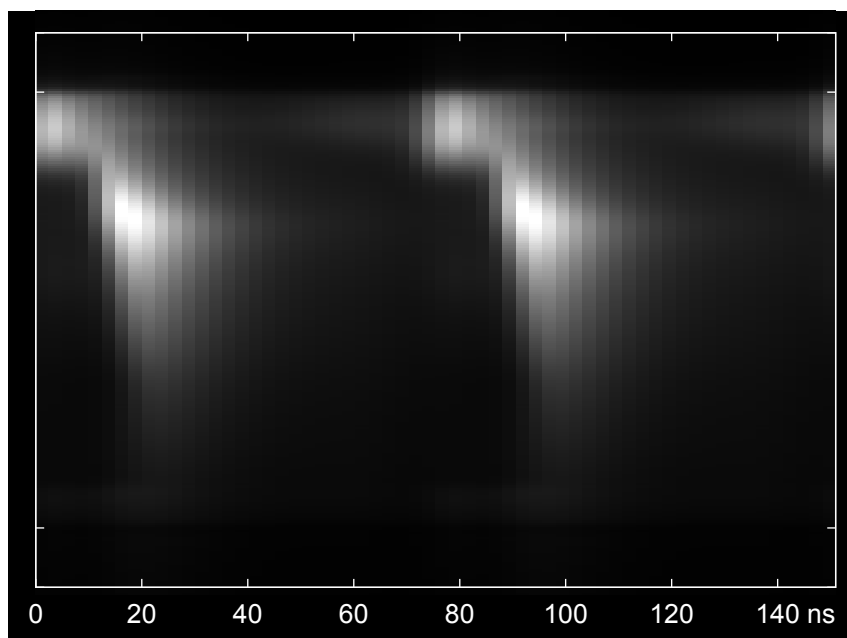
Z časového vývoje (obrázek 2.17) je opět patrný růst stěnové vrstvy u horní elektrody, ovšem rychlost jejího růstu klesla na  $5 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$  a maximální šířka na 11 mm. Rychlost šíření rychlých elektronů je již obtížně měřitelná, ale je patrné, že kvůli menší střední volné dráze málo z nich proletí celé plazma. Tloušťka stěnovou vrstvou vytlačené zářivé oblasti se také zúžila, a to na cca 5 mm. Tvar světlé oblasti u horní elektrody v okolí osmdesáté nanosekundy se téměř nezměnil.



Obrázek 2.15: Časový vývoj celkové intenzity záření ve výboji při tlaku 10 Pa.



Obrázek 2.16: Průměrná hodnota intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 34 Pa.



Obrázek 2.17: Časový vývoj intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 34 Pa.

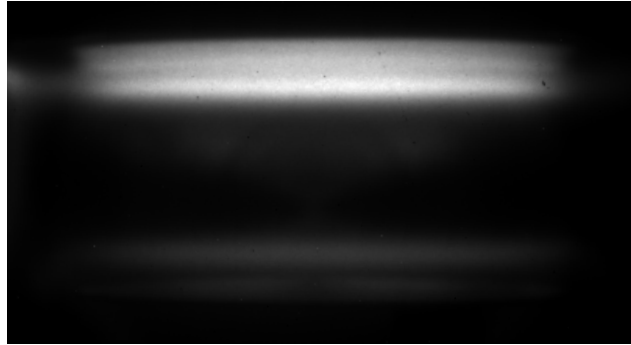
### 2.3.5 Měření při tlaku 146,5 Pa

Nejvyšší sledovaný tlak byl 146,5 Pa. Hlavní světlý pás se opět ještě přiblížil k horní elektrodě a zúžil se na tloušťku 3 mm. Kromě dále patrné světlé oblasti u horní elektrody začal být dobře pozorovatelný světlý pás v blízkosti zemněné dolní elektrody.

Šířka horní stěnové vrstvy za tohoto tlaku dosahovala pouze 7 mm a rychlost jejího rozšiřování nepřesáhla  $3,5 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ . Světla oblast u vnějšího okraje stěnové vrstvy zářila jen po dobu 10 ns, ale zato velmi intenzivně, protože za takto vysokého tlaku dochází k častějším srážkám elektronů z těžšími částicemi. To je také důvod, proč rychlé elektrony urazily jen velmi krátkou vzdálenost.

Od 50. nanosekundy (v době nejširší stěnové vrstvy) si lze všimnout slabého světla u horní elektrody. Jde o gama procesy, kdy kladné ionty vyrážejí ze záporně nabitých elektrod elektronů a ty jsou následně silným elektrickým polem urychlovány do plazmatu [6, 7]. Tento jev je patrný již při tlaku 34 Pa. Tyto elektrony, které mohou ve stěnové vrstvě nabrat vysokou energii, mají následně vliv také na ionizaci (účinný průřez pro ni může být větší než pro excitaci), která ačkoli není ze snímků přímo patrná, zásadně ovlivňuje výboj [8].

Mezi 60. a 70. nanosekundou vznikla slabě zářící oblast ve vzdálenosti 6 mm od zemněné elektrody, která je v protifázi s hlavní svítivou oblastí. I u zemněné



Obrázek 2.18: Průměrná hodnota intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 146,5 Pa.

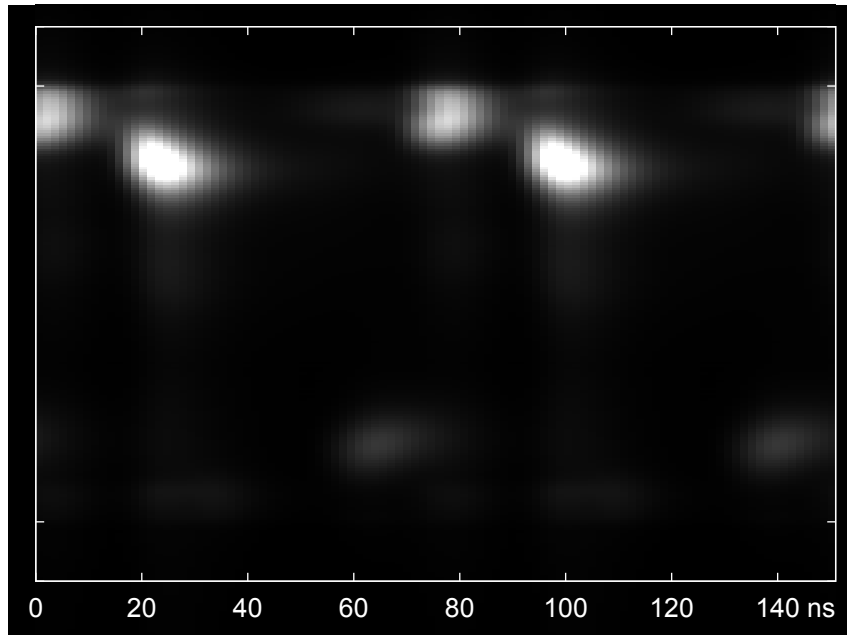
elektrody totiž dochází také k excitacím, protože se při vyšším tlaku zvyšuje symetrie výboje a roste napětí na stěnové vrstvě u zemněné elektrody [5]. Hned poté opět začala zářit i oblast u horní elektrody podobně, jako tomu bylo u nižších tlaků.

### 2.3.6 Shrnutí optického měření časového vývoje výboje

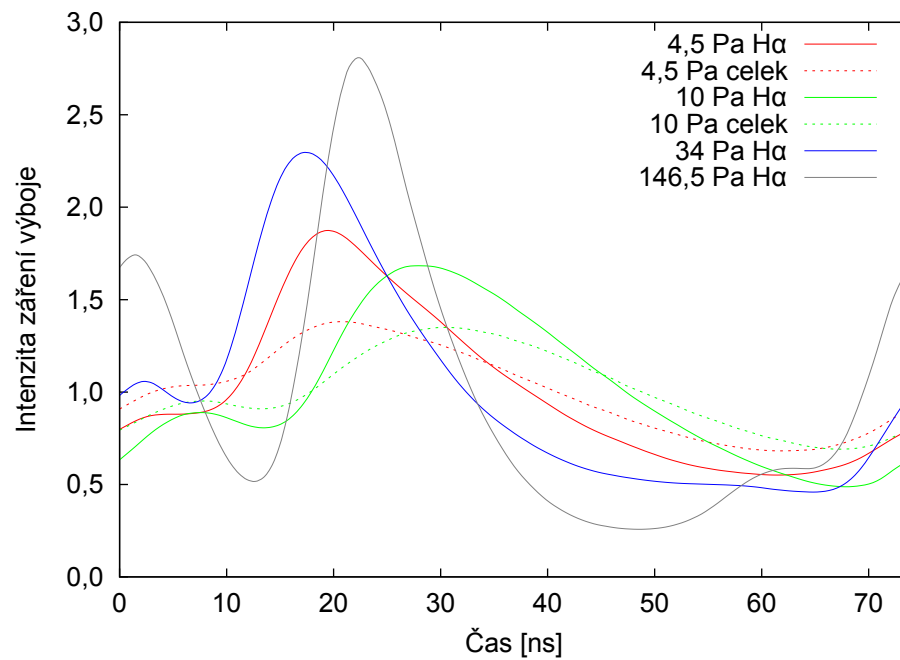
Z časových vývoju je velmi dobře vidět velký vliv takzvaného stochastického ohřevu [5], tedy dodání energie do plazmatu přes elektrony vypuzené z rozpínající se stěnové vrstvy, resp. při nižším tlaku i odražené od stěnové vrstvy u opačné elektrody, a to i při tlacích nad 10 Pa. Vznik svazku rychlých elektronů při rozpínání stěnové vrstvy je také vysvětlením, proč se v této fázi výboje vybudí kmity proudu plazmatem (a s tím i vyšší harmonické frekvence výbojového proudu a napětí) [9]. Zejména při vyšších tlacích se dále projevil ohřev plazmatu v důsledku tzv. *field reversal*.

Při zvyšování tlaku přechází výboj od nelokálních chování, kdy je rozdělovací funkce elektronů v určitém místě je silně ovlivněná elektrickým polem v ostatních místech (elektrony s dlouhou volnou dráhou proletují napříč celým výbojovým prostorem), k lokálnímu chování (rozdělovací funkce elektronů je daná především lokálním elektrickým polem) [10].

Pro srovnání byly ještě do grafu na obrázku 2.20 vyneseny normované závislosti průměrných intenzit záření výboje při jednotlivých tlacích v průběhu jedné periody. Je patrné, že s rostoucím tlakem výrazně rostl rozdíl mezi nejvyšší a nejnižší intenzitou záření výboje (rychlejší předání energie elektronů vodíkovým atomům i jejich následná rychlejší deexcitace). A dále pak také to, že kromě vodíku na čáře  $H\alpha$  jsou ve výboji i částice s delší dobou života, které



Obrázek 2.19: Časový vývoj intenzity čáry  $H\alpha$  ve výboji při tlaku 146,5 Pa.



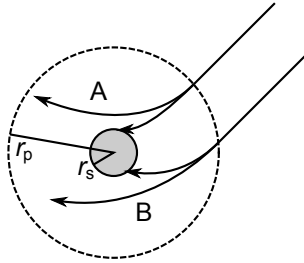
Obrázek 2.20: Porovnání časových průběhů intenzit záření výboje při jednotlivých tlacích. Závislosti byly normovány tak, aby průměrná hodnota intenzity u všech výbojů byla rovna jedné.

září téměř po celou periodu.

## 2.4 Měření pomocí jednoduché Langmuirovy sondy

Langmuirovou sondou je chápán vodič malých rozměrů vložený do plazmatu. Naměřením voltampérové charakteristiky sondy lze určit některé z parametrů popisujících chování plazmatu.

### 2.4.1 Teorie



Obrázek 2.21: Chování nabitých částic v okolí sondy: A – odpuzované částice, B – přitahované částice.

Tok nabitých částic přitahovaných sondou závisí na několika parametrech. Zejména jde o Debyeovu délku  $\lambda_D$ , od které se odvíjí poloměr oblasti prostorového náboje kolem sondy  $r_p$ , dále o střední volnou dráhu nabitých částic  $\lambda$  a v neposlední řadě také o poloměr samotné sondy  $r_s$  (sonda měla v tomto případě válcový tvar). Je uvažován případ, kdy v oblasti prostorového náboje nedochází ke srážkám, tedy  $\lambda \gg \lambda_D$ . Vyjádření proudu tekoucího na sondu není obecně triviální. Jednou z metod je počítání částic z oblasti prostorového náboje, které dopadnou na povrch sondy. Za předpokladu Maxwellova rozdělení rychlostí vychází pro přitahované částice [11]

$$I = ejS F, \quad (2.1)$$

kde  $e$  značí elementární náboj,  $j$  hustotu toku přitahovaných částic hranicí prostorového náboje a  $S$  plochu sondy. Dále

$$F = \frac{r_s}{r_p} \sqrt{\text{erf}\Phi + e^\eta} \left( 1 - \sqrt{\text{erf}\Phi + \eta} \right), \text{ kde} \quad (2.2)$$

$$\eta = \frac{\eta|U|}{kT} \quad (2.3)$$

$$\Phi = \frac{r_p^2}{r_s^2 - r_p^2} \eta. \quad (2.4)$$

(Gaussova chybová funkce  $\operatorname{erf}x$  je definována jako  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ .)

Mohou nastat případy, kdy  $r_s - r_p \ll r_p$ . V tomto případě funkce  $F$  nabývá hodnoty  $F = r_s/r_p \approx 1$ . Naopak pro případ  $r_s - r_p \gg r_p$  lze předpokládat  $F \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \eta}$ .

Nyní je třeba zmínit ještě vliv částic, které jsou sondou odpuzovány. Například elektrony, aby mohly překonat potenciálovou bariéru, musí mít rychlost

$$v \geq \sqrt{-\frac{2eU}{m}}. \quad (2.5)$$

Naopak nesmí být tečná složka jejich rychlosti větší než

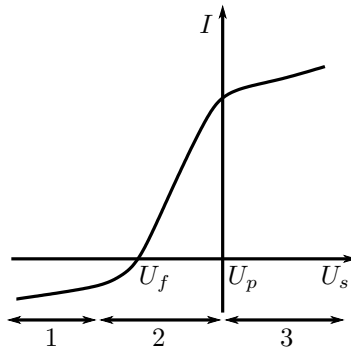
$$v_{t \max} = \sqrt{\frac{v_r^2 + 2eU/m}{r_s^2/r_p^2 - 1}}, \quad (2.6)$$

kde  $v_r$  je radiální (dostředná) složka rychlosti. V opačném případě by totiž částice nedopadla na sondu, ale proletěla oblastí prostorového náboje zpět do plazmatu. Celkový proud vlivem elektronů splňujících uvedené podmínky je roven

$$I_e = \frac{eS}{2\sqrt{2m}} \int_{e|U|}^{\infty} \frac{E - e|U|}{\sqrt{E}} f(E) dE. \quad (2.7)$$

Speciálně pro Maxwellovo rozdělení rychlostí elektronů

$$I_e = eS \frac{1}{4} n_e \bar{v} \exp\left(\frac{eU}{kT_e}\right), \quad \text{kde } \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}}. \quad (2.8)$$



Obrázek 2.22: Voltampérová charakteristika Langmuirovy sondy.

Voltampérovou charakteristiku Langmuirovy sondy (obrázek 2.22) lze rozdělit na tři základní části.



Sonda na velmi záporném potenciálu (1) odpuzuje drtivou většinu elektronů a naopak přitahuje ionty, pro jejichž proud platí vztah

$$I_i = I_{i0} \left(1 - \frac{eU}{kT_e}\right)^\kappa. \quad (2.9)$$

Pro případ  $r_s - r_p \gg r_p$  platí  $\kappa = 0,5$ , srážky v oblasti prostorového náboje vedou ke zvýšení parametru  $\kappa$ .

Jestliže je křivka této části extrapolována k potenciálu plazmatu, odečtením extrapolovaného iontového proudu od naměřeného proudu zůstává čistý elektronový proud.

Zvýšení potenciálu má za následek, že na sondu začnou dopadat i rychlejší elektrony (2). Jakmile jejich proud vyrovná proud iontů, je sonda na plovoucím potenciálu  $U_f$ . Dalším zvyšováním potenciálu proud elektronů velmi roste až k potenciálu plazmatu, při kterém je  $d^2I/dU_s^2 = 0$ . Pokud mají elektrony Maxwellovu rozdělovací funkci, platí

$$U_p - U_f = \frac{k T_e}{2e} \ln \frac{m_i}{2\pi m}. \quad (2.10)$$

Dále je pro tento případ možné pomocí vztahu 2.8 dopočítat koncentraci a teplotu elektronů proložením přímkou zlogaritmovanou VA charakteristikou.

Pro poslední případ, kdy je sonda vůči plazmatu nabita kladně (3), odpuzuje ionty a přitahuje elektrony, jejichž proud je pro případ  $r_s - r_p \gg r_p$

$$I_e \propto n_e \bar{v} \sqrt{1 + \frac{U}{kT_e}}. \quad (2.11)$$

Tento vztah by sice teoreticky bylo možné využít opět ke stanovení  $n_e$  a  $T_e$ , ale v praxi je to problematické, protože sonda s kladným potenciálem značně ovlivňuje plazma (při větších napětích dokonce přebírá funkci anody).

## 2.4.2 Zpracování měřených dat

Z naměřených voltampérových charakteristik byla nejdříve zjištěna rozdělovací funkce energií elektronů (EEDF – *electron energy distribution function*). U maxwellovských rozdělovacích funkcí byl jejich přesný tvar stanoven proložením přímkou zlogaritmovanou závislostí elektronového proudu na napětí. Pokud se rozdělovací funkce příliš lišila od maxwellovské, mohla být rozdělovací funkce spočítána pomocí druhé derivace voltampérové charakteristiky. Toto bylo ovšem možné pouze u málo zašuměných dat. Pro nejnižší tlak, kdy

v důsledku nízké koncentrace elektronů mělo sondové měření menší odstup signálu od šumu, byla zlogaritmovanou závislostí elektronového proudu proložena standardní rozdělovací funkce, která má tvar

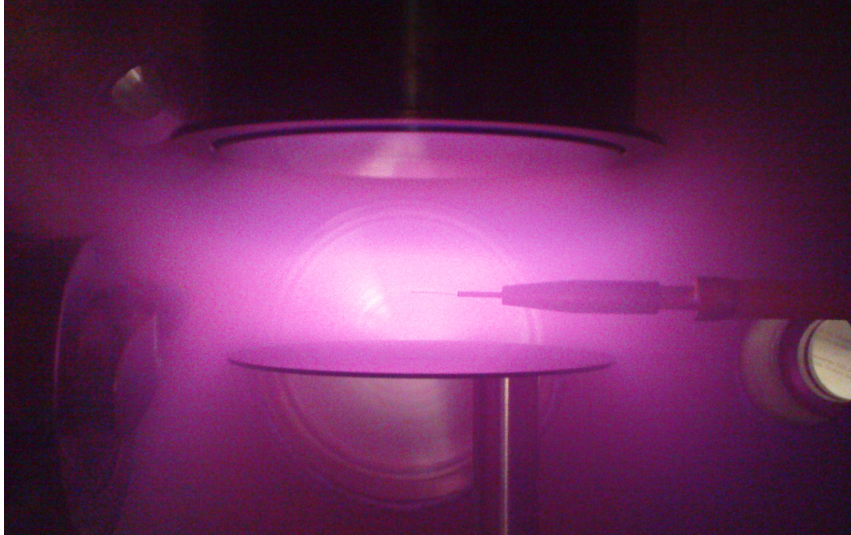
$$f = C_{\text{st}} n_e \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E^\kappa}{2\kappa E_p^\kappa}\right), \quad (2.12)$$

kde  $E_p$  značí nejpravděpodobnější energii,  $n_e$  hmotnost elektronů a konstanta  $C_{\text{st}} = 2^{3/2\kappa} k^{(3-2\kappa)/2\kappa} E_p^{3/2} \Gamma(3/2\kappa)$ . Pro  $\kappa = 1$  přejde rozdělení na Maxwellovo a pro  $\kappa = 2$  na Druyvesteynovo.

### 2.4.3 Popis experimentu

Na plazmatu ve výboji ve směsi vodíku s dusíkem bylo provedeno měření válcovou Langmuirovou sondou délky 1 cm o poloměru 0,19 mm. Sonda byla z boku zasunuta do prostoru mezi elektrodami, mezi nimiž probíhal výboj (obrázek 2.23).

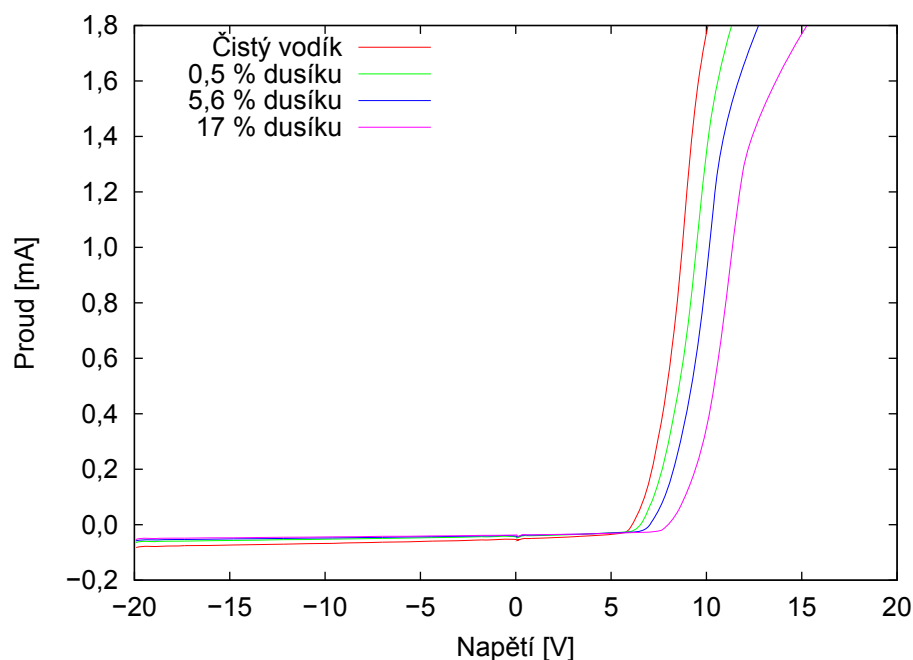
Měření byla prováděna za trojice tlaků, a to 4,5, 10,2 a 34 Pa. Za každého tlaku byl měněn podíl přidaného dusíku do výboje a z naměřené voltampérové charakteristiky byl zjišťován vliv na veličiny jako plovoucí potenciál, potenciál plazmatu, koncentrace elektronů a jejich průměrná energie.



Obrázek 2.23: Langmuirova válcová sonda vložená do výboje za tlaku 4,5 Pa.

### 2.4.4 Sondové měření za tlaku 34 Pa

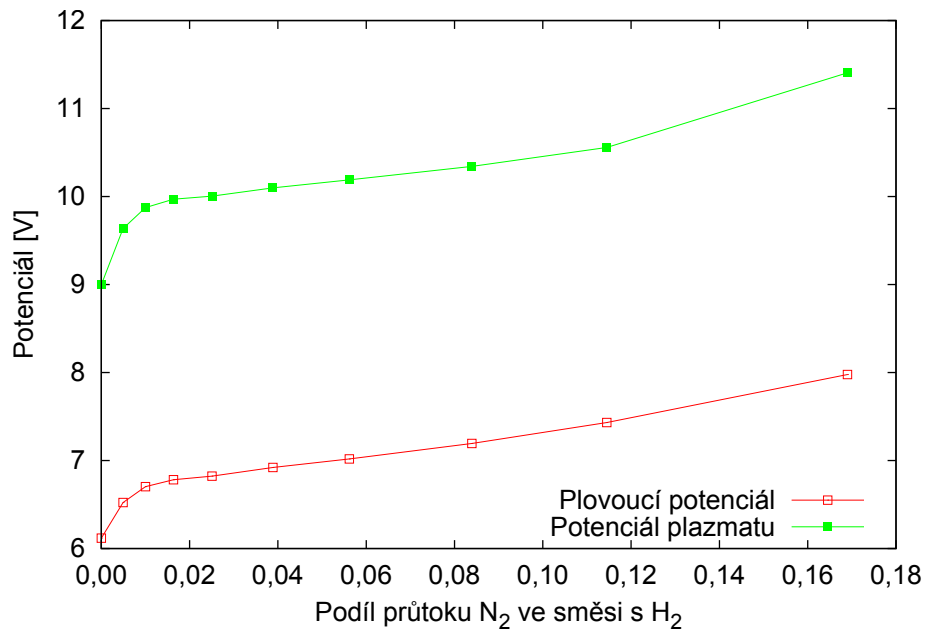
První měření Langmuirovou sondou bylo prováděno za tlaku 34 Pa. Začínalo v čistém vodíku při průtoku 51,5 sccm a v desíti krocích byl postupně přidáván dusík až do jeho konečného průtoku 6,0 sccm, při kterém byl pro udržení stálého tlaku ve výboji průtok vodíku snížen na 29,5 sccm (ve skutečnosti bylo měřeno až do průtoku N<sub>2</sub> 10 sccm, ale při posledních dvou měřeních výboj přeskočil do jiného módu a data musela být vyřazena – tento jev je popisován v [12]).



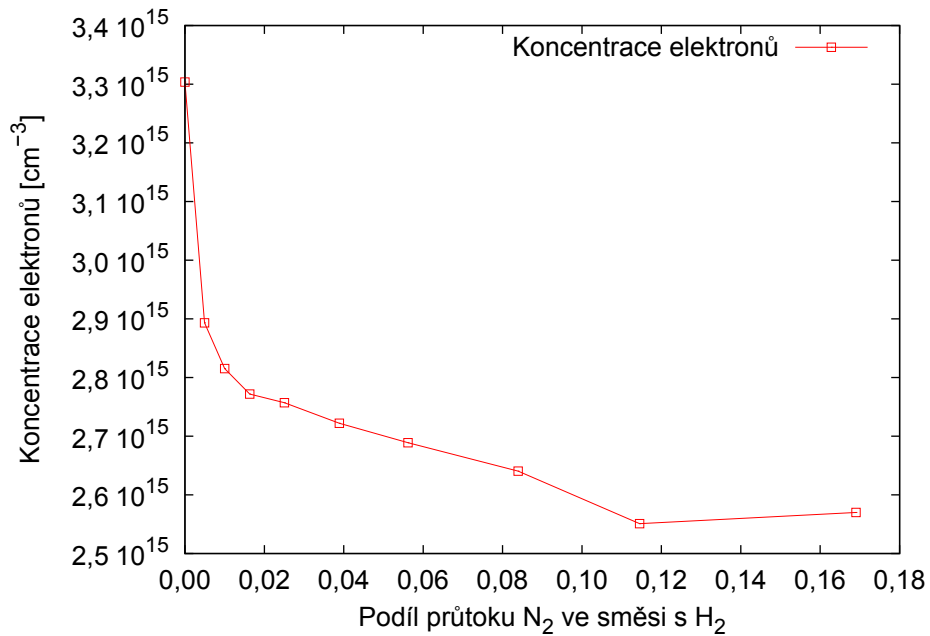
Obrázek 2.24: Voltampérová charakteristika jednoduché Langmuirovy sondy za tlaku 34 Pa pro různé relativní průtoky dusíku.

Z grafu na obrázku 2.25 je patrné, že jak plovoucí potenciál, tak i potenciál plazmatu s přibývajícím dusíkem ve směsi rostly, a to zpočátku (do 1% podílu průtoku dusíku) poměrně strmě (o 0,6, resp. 0,9 V) a později již velmi pozvolna.

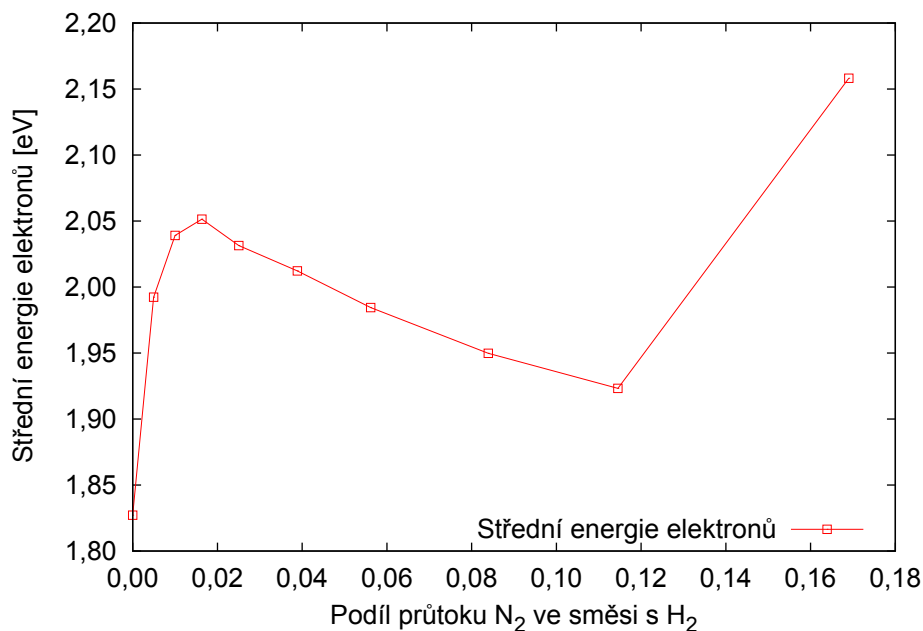
Tato závislost se projevila i na vývoji koncentrace a střední energie elektronů, které byly stanoveny integrací rozdělovací funkce získané druhou derivací voltampérové charakteristiky. Koncentrace elektronů (obrázek 2.26) klesla přidáním 1,6 % dusíku přibližně o 16 % a nadále již klesala pomaleji. Střední energie elektronů (obrázek 2.27) při 1,6% podílu průtoku stoupla oproti čistému vodíku o 12 % a dosáhla zde lokálního maxima. Při zvyšování podílu dusíku až do 11 % průtoku střední energie elektronů postupně klesla o 6 % z této hodnoty.



Obrázek 2.25: Závislost plovoucího potenciálu a potenciálu plazmatu na podílu přítoku dusíku za tlaku 34 Pa.



Obrázek 2.26: Závislost koncentrace elektronů na podílu přítoku dusíku za tlaku 34 Pa.



Obrázek 2.27: Závislost střední energie elektronů na podílu prouku dusíku za tlaku 34 Pa.

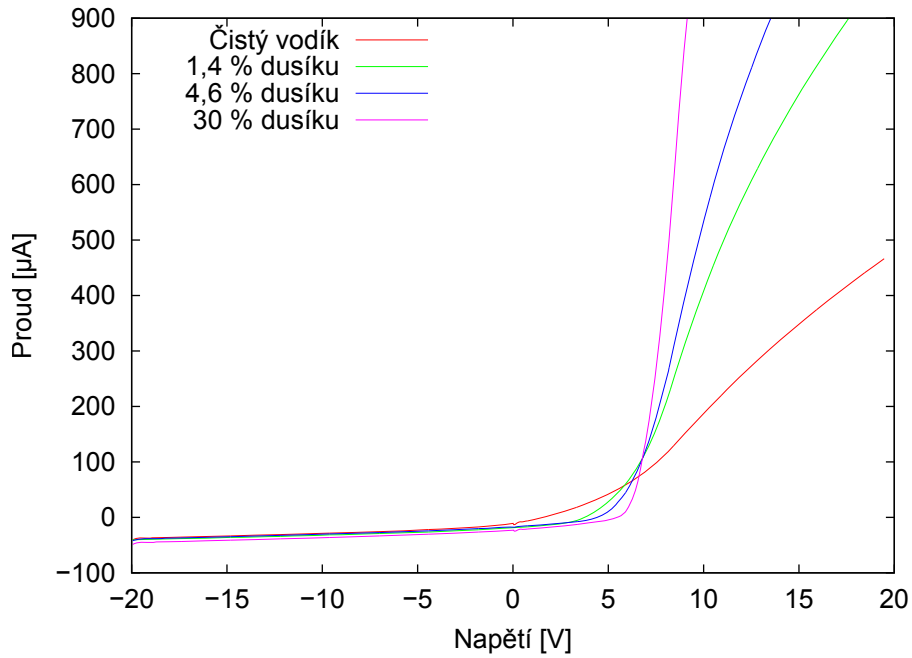
Prudký nárůst energie elektronů při 17% podílu prouku dusíku lze jen obtížně interpretovat.

### 2.4.5 Sondové měření za tlaku 10,2 Pa

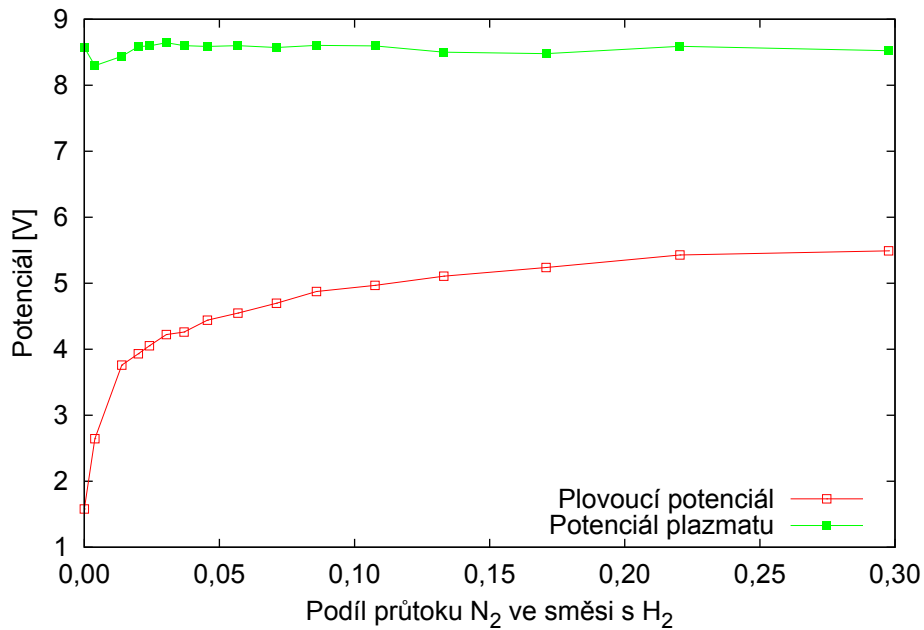
Při tlaku 10,2 Pa bylo sondové měření provedeno také nejdříve v čistém vodíku (maximální průtok 51,2 sccm) a do reaktoru byl postupně přidáván dusík, a to v šestnácti krocích až do prouku 10 sccm, při kterém byl průtok vodíku omezen na 23,6 sccm.

Plovoucí potenciál (obrázek 2.29) s přidáváním dusíku do výboje rostl, a to, podobně jako při tlaku 34 Pa, zejména zpočátku, kdy při 3% podílu prouku dusíku vzrostl o 2,6 V. Oproti tomu se plovoucí potenciál držel po celou dobu na přibližně konstantní hodnotě, pouze při 0,4–1,4 % dusíku byl zaznamenán drobný pokles (o méně než 0,3 V).

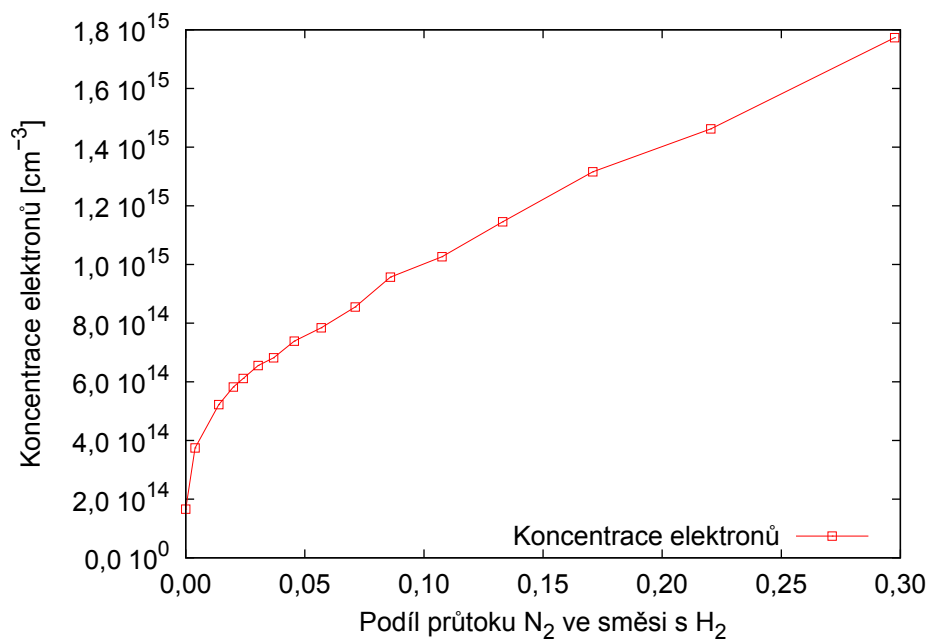
Protože se rozdělovací funkce elektronů velmi podobala Maxwellově, byla určena proložení přímky zlogaritmovanou závislostí elektronového proudu na napětí. Z ní určená koncentrace elektronů (obrázek 2.30) po celou dobu přidávání dusíku do výboje rostla, a to při celém zkoumaném rozsahu na více než desetinásobek, ovšem dominantní nárůst byl zaznamenán při podílu prouku



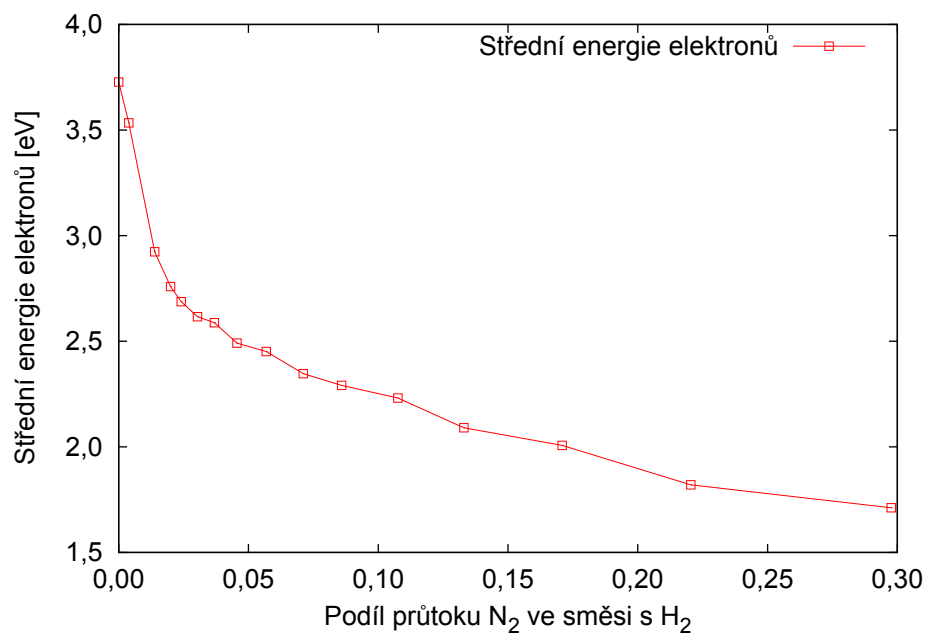
Obrázek 2.28: Voltampérová charakteristika jednoduché Langmuirovy sondy za tlaku 10,2 Pa pro různé relativní průtoky dusíku.



Obrázek 2.29: Závislost plovoucího potenciálu a potenciálu plazmatu na podílu přítoku dusíku za tlaku 10,2 Pa.



Obrázek 2.30: Závislost koncentrace elektronů na podílu přítoku dusíku za tlaku 10,2 Pa.

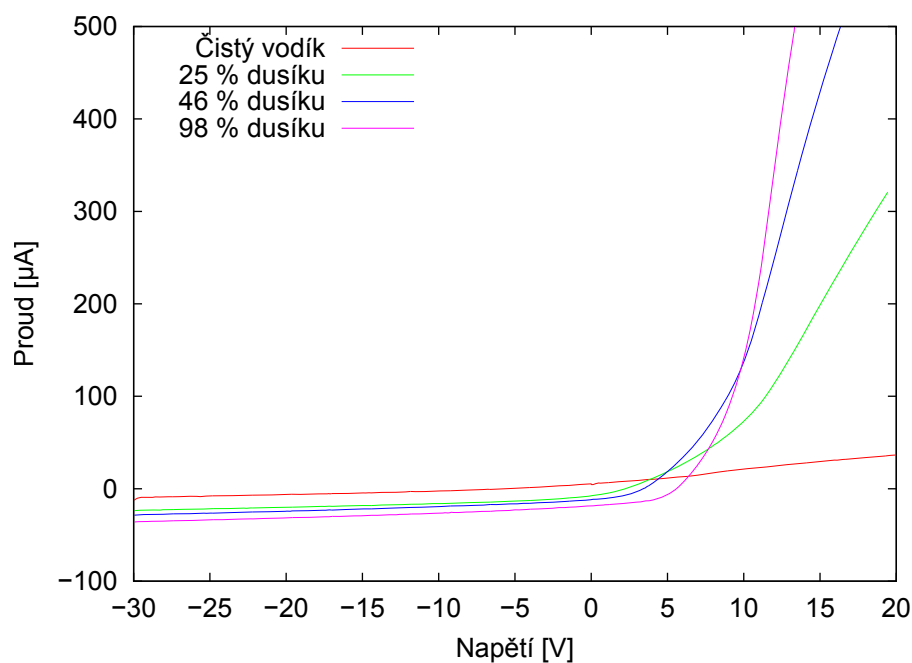


Obrázek 2.31: Závislost střední energie elektronů na podílu přítoku dusíku za tlaku 10,2 Pa.

dusíku do 2%. Střední energie elektronů (obrázek 2.31) naopak klesala, a to z původních 3,7 eV na méně než polovinu, též nejvýrazněji při malém podílu dusíku.

### 2.4.6 Sondové měření za tlaku 4,5 Pa

Nakonec byly sondové charakteristiky naměřeny i za tlaku 4,5 Pa. Podíl průtoku dusíku ve směsi s vodíkem byl ve čtrnácti krocích měněn v rozsahu 2–98 % (průtok  $H_2$  15,9–0,12 sccm, průtok  $N_2$  0,39–6,0 sccm; ve skutečnosti bylo měřeno i v čistém vodíku, ale data byla znehodnocena přeskokem výboje do jiného módu).

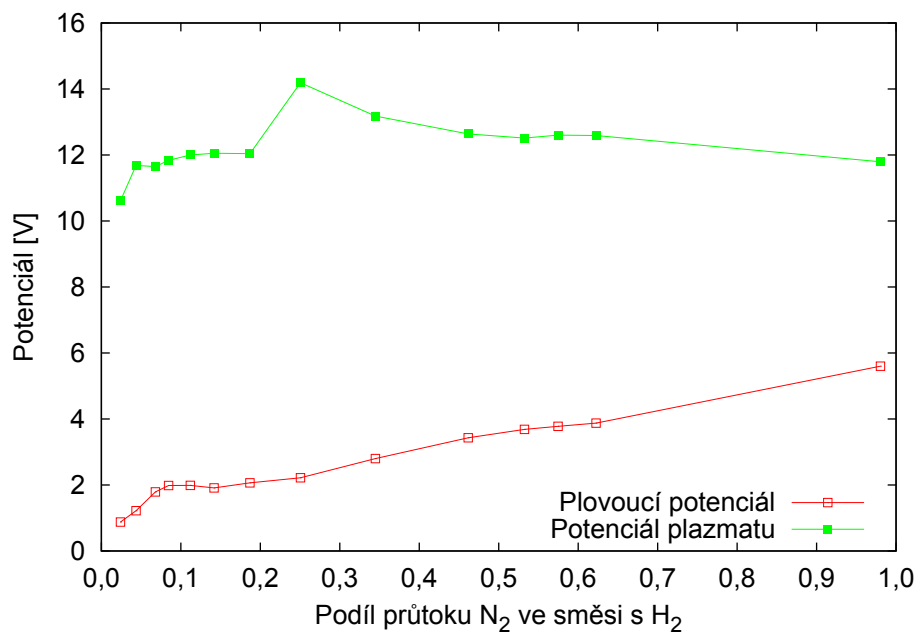


Obrázek 2.32: Voltampérová charakteristika jednoduché Langmuirovy sondy za tlaku 4,5 Pa pro různé relativní průtoky dusíku.

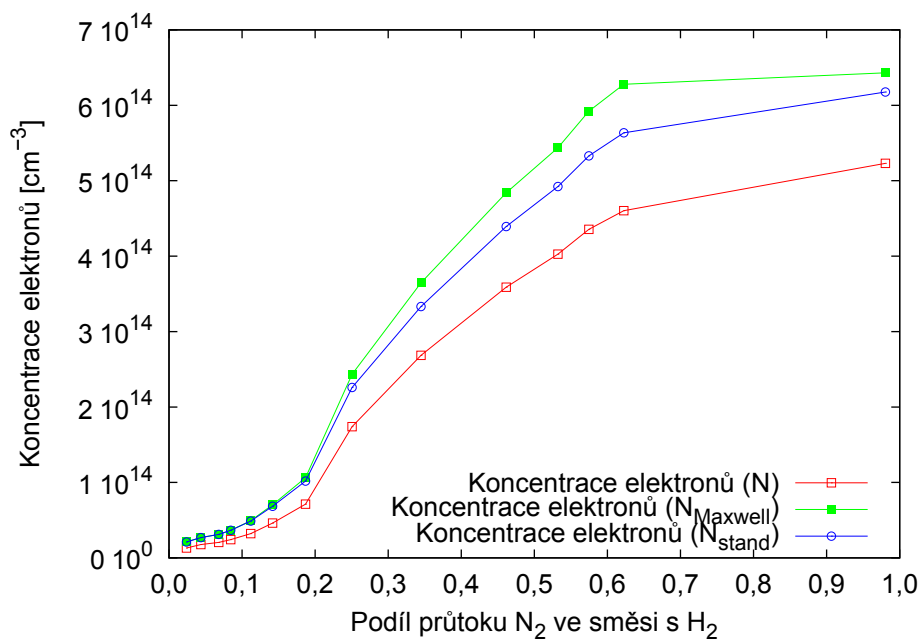
Plovoucí potenciál ve výboji opět s přidáváním dusíku rostl, a to z 0,9 V až na 5,6 V (obrázek 2.33). Potenciál plazmatu také vykazoval zpočátku mírně stoupavou tendenci, ale při 25% podílu průtoku dusíku byl zaznamenán prudký nárůst o více než 2 V a s dalším přidáváním dusíku potenciál plazmatu pomalu klesal zpět k původní hodnotě.

Koncentrace elektronů (obrázek 2.34) s rostoucím podílem dusíku, podobně jako při tlaku 10,2 Pa, rostla, ale zpočátku jen velmi pozvolna a teprve až



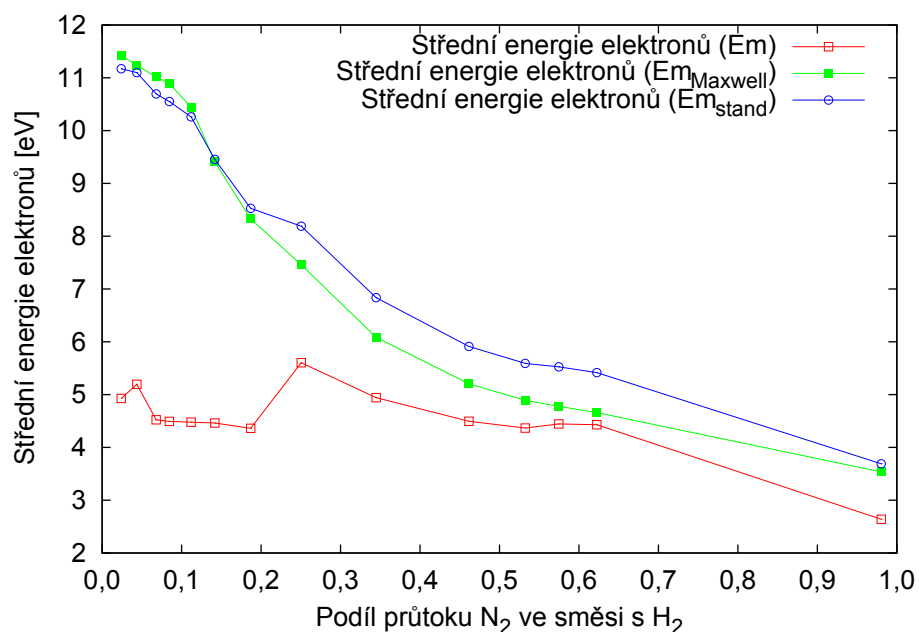


Obrázek 2.33: Závislost plovoucího potenciálu a potenciálu plazmatu na podílu přítoku dusíku za tlaku 4,5 Pa.



Obrázek 2.34: Závislost koncentrace elektronů na podílu přítoku dusíku za tlaku 4,5 Pa.

v rozmezí 20–60% podílu průtoku dusíku mnohem výrazněji. U koncentrace získané integrací rozdělovací funkce získané druhou derivací charakteristiky byl určen nárůst z  $1,3 \cdot 10^{13}$  na  $5,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Protože byla při tomto tlaku data příliš zašuměná, byla naměřenými daty též proložena Maxwellova a standardní rozdělovací funkce (ta je v tomto případě zřejmě nejvěrohodnější, protože při fitování sedla nejlépe). Zde byl nárůst z  $2,1 \cdot 10^{13}$  na  $6,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , resp.  $2,1 \cdot 10^{13}$  na  $6,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .



Obrázek 2.35: Závislost střední energie elektronů na podílu průtoku dusíku za tlaku 4,5 Pa.

Střední energie elektronů (obrázek 2.35) také zde zaznamenala pokles. U ní se hodnoty získané prostou integrací naměřené rozdělovací funkce (které zřejmě z důvodu výrazného vlivu šumu nevykazují až do 60% podílu dusíku výraznou změnu) výrazně liší od dat získaných fitem Maxwellovy i standardní rozdělovací funkce, u nichž při nízkých koncentracích dusíku vychází střední energie elektronů přes 11 eV a s přibývajícím dusíkem téměř rovnoměrně klesá na cca 3,6 eV.

### 2.4.7 Shrnutí sondového měření

Výsledky měření Langmuirovou sondou ukazují, že zatímco při vyšším tlaku (34 Pa) způsobuje přidání malého množství dusíku do vodíkového plazmatu

pokles koncentrace volných elektronů a naopak nárůst jejich střední energie, za nižších tlaků (10,2 Pa a 4,5 Pa) byl pozorován opačný jev, tedy nárůst koncentrace elektronů na úkor jejich střední energie.

Z porovnání měření za jednotlivých tlaků vyplývá, že při snižování tlaku klesala koncentrace elektronů (menší pravděpodobnost ionizační srážky) a naopak rostla jejich střední energie (roste totiž výkon připadající na jeden elektron).

## 2.5 Hmotnostní spektroskopie

### 2.5.1 Popis experimentu

Výboj ve směsi vodíku s dusíkem byl zkoumán i pomocí hmotnostní spektroskopie. K tomuto byl použit hmotnostní a energiový analyzátor PPM 421 Balzers, který je přímo napojen na používaný reaktor. Částice do něj z reaktoru vstupují vstupní optikou, která navíc umožňuje ionizovat neutrální částice. Ionty dále pokračují do válcového zrcadlového energiového analyzátoru. Ten dovolí projít pouze částicím o určité energii a ty pokračují do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru zakončeného detektorem s násobičem.

V reaktoru byl udržován stálý tlak 4,5 Pa a změnou průtoku plynů byl měněn podíl dusíku ve směsi. Měření byla prováděna ve čtrnácti krocích od čistého vodíku k čistému dusíku.

V každém z kroků byl po ustálení tlaku proveden sken přes hmotnostní spektrum 0–50  $m_u$  v módu pro zobrazení neutrálních atomů a molekul a dále v režimu pro zobrazení atomových a molekulových iontů byla zvlášť provedena energiová spektra pro fixní hmotnosti, které odpovídají iontům  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $N^+$ ,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NH_3^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $N_2^+$  a  $N_2H^+$ . Protože zastoupení jednotlivých iontů se lišilo v rámci několika řádů, bylo měření prováděno pro několik různých napětí na násobiči v rozmezí 2600–3500 V a taktéž u skenu neutrální byla použita napětí 2800 a 3000 V.

### 2.5.2 Měření neutrální

Při hmotnostní spektroskopii neutrálních částic byly vyhodnocovány intenzity jednotlivých čar naměřených v rozsahu 0–50  $m_u$  (při letném skenu v širším rozsahu již žádné výraznější čáry nebyly nalezeny a nejtěžší detekovaná molekula tedy dosahovala hmotnosti 29  $m_u$ ). Přehled všech identifikovaných molekul je v tabulce 2.1.

V každém ze čtrnácti kroků byla u každé čáry stanovena její maximální intenzita a také integrál z intenzit pro hmotnosti z rozsahů dle tabulky 2.1. Protože se ukázala dobrá míra úměry mezi maximem intenzity a integrálem, jsou dále zobrazena data z integrálu intenzit, která zejména u spodní hranice citlivosti spektroskopu vykazovala nižší šum.

Nejintenzivnější byly dle očekávání čáry odpovídající hmotnostem molekul  $H_2$  a  $N_2$ . Z měřených dat toho nelze vyčíst o mnoho více, než že s přibývajícím procentem dusíku stoupala i intenzita jeho signálu na úkor intenzity signálu od molekuly vodíku. Přibližně o dva řády slabší signál než molekula  $N_2$  zaznamenala čára atomárního dusíku, přičemž stupeň disociace se držel po celou dobu

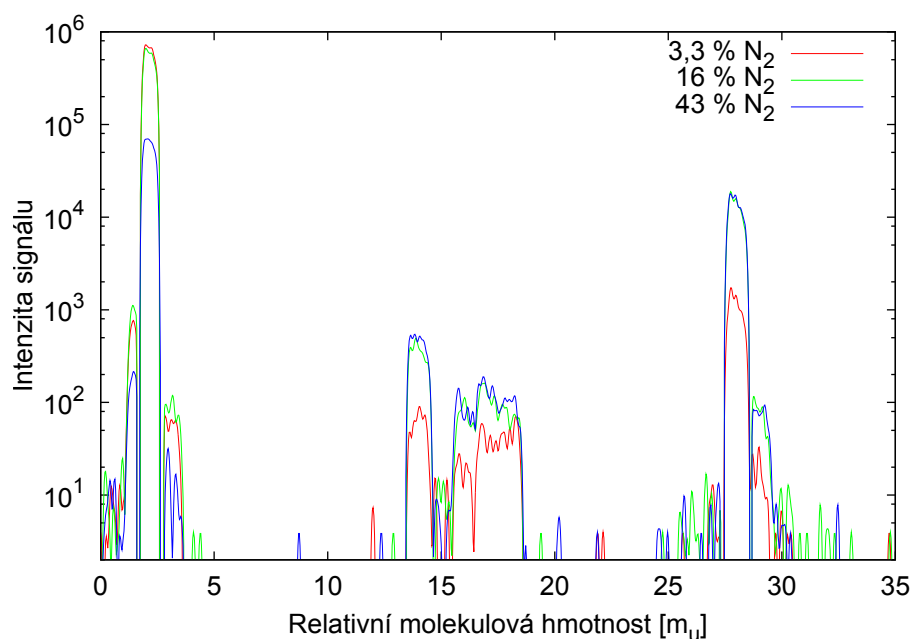
hmotnost [ $m_u$ ]	molekula
1,1–1,7	H
1,7–2,7	H <sub>2</sub>
2,8–3,7	HD
13,4–14,7	N
14,7–15,4	NH nebo <sup>15</sup> N
15,4–16,5	NH <sub>2</sub> nebo O
16,5–17,5	NH <sub>3</sub> nebo OH
17,5–18,7	NH <sub>4</sub> nebo H <sub>2</sub> O
27,4–28,6	N <sub>2</sub>
28,7–29,7	N <sub>2</sub> H nebo <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N

Tabulka 2.1: Čáry identifikovaných neutrálních molekul.

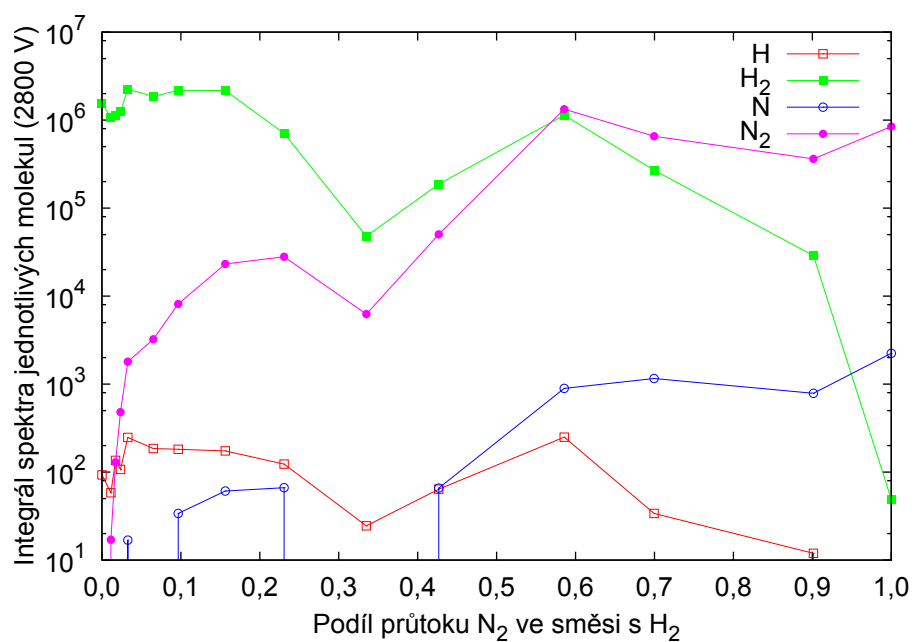
přibližně na stálé úrovni. Podobně na tom byla i čára atomárního vodíku, jejíž intenzita se držela po celou dobu přibližně o tři řády níž než intenzita čáry molekuly H<sub>2</sub>. Vzhledem k tomu, že je disociace také vedlejším efektem ionizace neutrálních částic před vstupem do analyzátoru, nevypovídá příliš o samotných dějích v plazmatu. Z molekul prvků byla detekována ještě molekula o hmotnosti odpovídající 3  $m_u$  se signálem úměrným signálu H<sub>2</sub>, ovšem o necelé čtyři řády slabším. Toto odpovídá procentu zastoupení těžkého vodíku <sup>2</sup>D (0,015 %) a jedná se zde tedy o dvouatomovou molekulu HD. Taktéž signál na hmotnosti 15  $m_u$  je nejspíš způsoben nikoliv molekulou NH, ale izotopem <sup>15</sup>N který je zastoupen z 0,37 %. Totéž platí pro čáru na 29  $m_u$ , kterou způsobila molekula složená z izotopu <sup>15</sup>N a standardního <sup>14</sup>N.

Z molekul sloučenin pak přibližně shodnou intenzitu v průběhu celého měření vykazovaly čáry odpovídající hmotnostem 16, 17 a 18  $m_u$ , tedy molekulám NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub>. V rozmezí 10–90% podílu průtoku dusíku se intenzita čar těchto molekul změnila jen nepatrně a výrazný pokles nastal až při nedostatku dusíku nebo vodíku, a to podle očekávání nejdříve u těch molekul, které obsahují největší stechiometrický podíl nedostatkového prvku. Tento jev by parazitní molekuly vody a jejích fragmenty (odpovídající příslušným hmotnostem) nevykazovaly a jejich vliv tedy v tomto případě není dominantní.

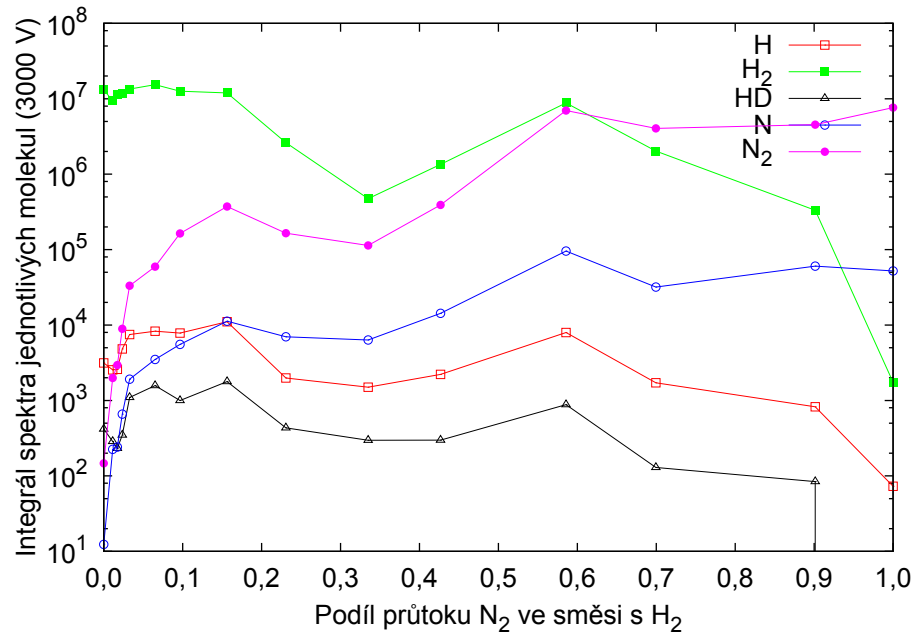
Ze všech naměřených dat neutrálních molekul poněkud vybočuje měření při 59% podílu průtoku dusíku, což je způsobeno zřejmě chybou přístroje a nemá tedy fyzikální význam.



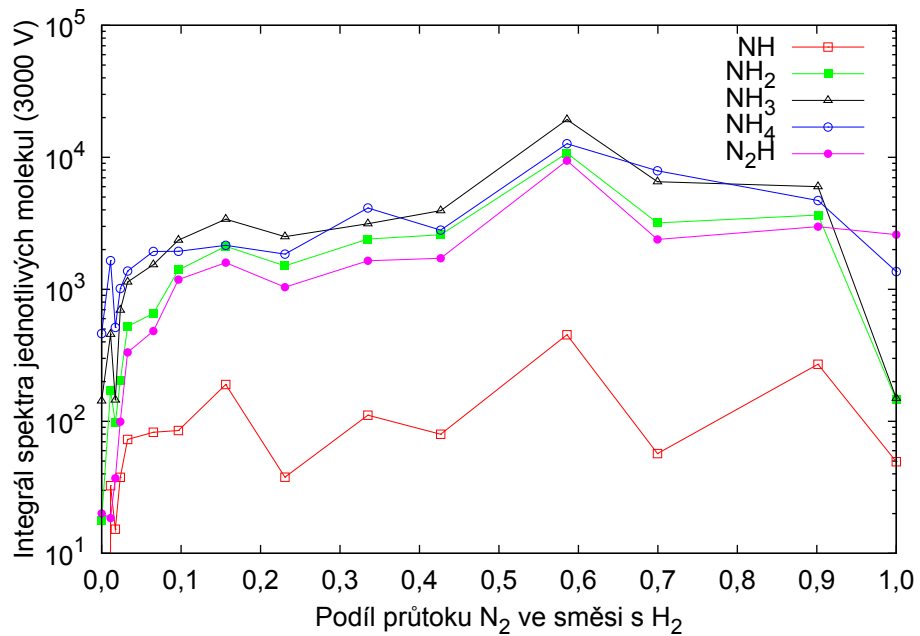
Obrázek 2.36: Příklad trojice vybraných hmotnostních spekter neutrálních molekul při napětí na násobiči 3000 V.



Obrázek 2.37: Zastoupení neutrálních molekul při napětí na násobiči 2800 V.



Obrázek 2.38: Zastoupení neutrálních molekul při napětí na násobici 3000 V (molekuly s vysokou intenzitou).



Obrázek 2.39: Zastoupení neutrálních molekul při napětí na násobici 3000 V (molekuly s nízkou intenzitou).

### 2.5.3 Měření iontů

Hmotnostní spektroskopie atomových a molekulových iontů byla prováděna, v porovnání se spektroskopií neutrálních částic, důkladněji. Nebylo totiž měřeno celé hmotnostní spektrum naráz, ale v každém ze čtrnácti kroků bylo měřeno u každého z iontů ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $N^+$ ,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$ ,  $NH_3^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $N_2^+$  a  $N_2H^+$ ) samostatně energiové spektrum, a to navíc pro několik napětí na násobiči. Spektroskop byl tedy pro každý iont nastaven na měření jemu odpovídající hmotnosti a každé toto spektrum potom bylo vyhodnoceno. Při vyhodnocování spekter bylo bráno v potaz, že iontová optika PPM 421 není pro všechny energie stejně citlivá. Ionty s vyšší energií mají menší kritický úhel, pro který je optika schopna je zfokusovat, toto je zčásti kompenzováno neizotropií směru pohybu iontů. Před integrací tedy byla provedena korekce spekter interpolovanými daty z tabulky 2.2 [13]. Z naměřených dat nelze bez kalibrace určit parciální tlaky (saturace, složitá závislost citlivosti na mnoha parametrech) a slouží tedy pouze k orientačnímu kvalitativnímu přehledu.

energie	citlivost	7,0	0,947662	21,0	0,998916
0,6	1,000000	8,0	0,950107	22,0	0,999303
0,7	0,999791	9,0	0,953737	24,0	0,999405
0,8	0,999529	10,0	0,959307	27,0	0,999396
1,0	0,997404	12,0	0,968996	30,0	0,999380
2,0	0,978230	14,0	0,980034	35,0	0,999032
3,0	0,966475	15,0	0,983753	40,0	0,998727
4,0	0,957696	16,5	0,988342	50,0	0,998007
5,0	0,955080	18,0	0,992219	60,0	0,997458
6,0	0,949171	20,0	0,996261	80,0	0,863740

Tabulka 2.2: Tabulka citlivosti vstupní iontové optiky spektroskopu PPM 421.

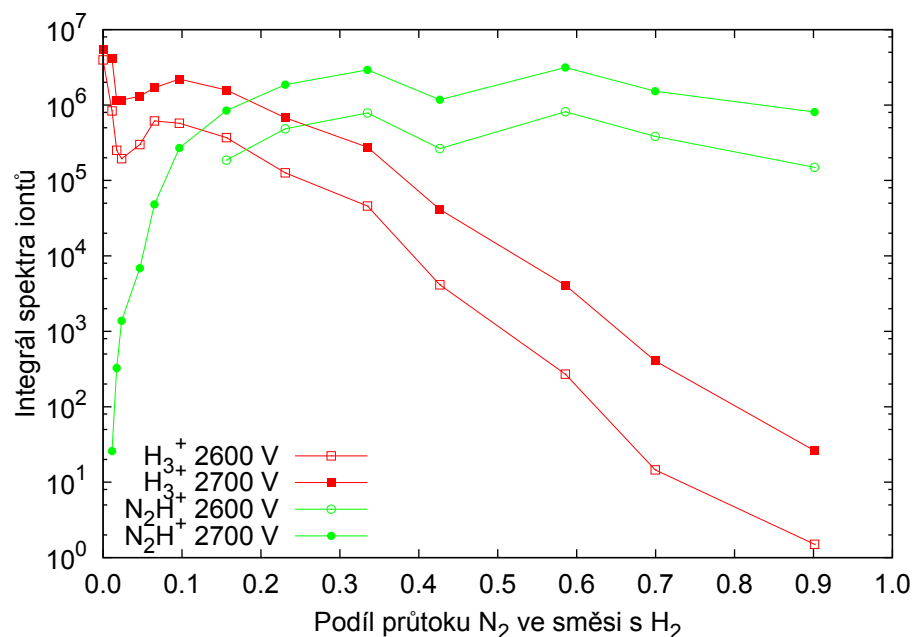
Nejvíce zastoupené ionty, na jejichž detekci bohatě stačilo na násobiči napětí 2600–2700 V, byly  $H_3^+$  a  $N_2H^+$ .

Iont  $H_3^+$  vzniká z molekuly  $H_2$  a iontu  $H_2^+$  reakcí



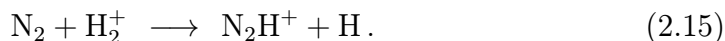
Z grafů na obrázcích 2.40 a 2.41 je patrné, že s přibývajícím množstvím dusíku ve směsi koncentrace iontu  $H_3^+$  prudce klesá (přibližně exponenciálně), a to tak, že při 50% podílu průtoku dusíku je již naměřený signál o tři řády slabší oproti signálu naměřenému v čistém vodíku, což je způsobeno tím, že začínají převažovat reakce s dusíkem.





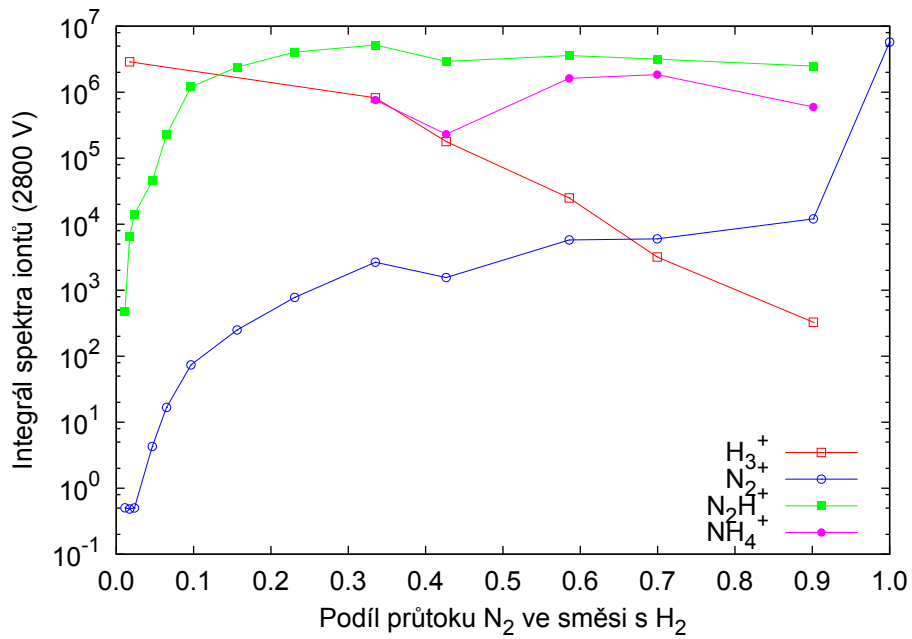
Obrázek 2.40: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 2600 a 2700 V.

Naopak s rostoucím množstvím dusíku prudce vzrůstá signál od iontu  $\text{N}_2\text{H}^+$ , a to zejména v rozmezí 0–20 % (obrázky 2.40–2.42). Při vyšším podílu průtoku dusíku se již drží signál, tedy i koncentrace iontu  $\text{N}_2\text{H}^+$ , na stálé hodnotě. Iont  $\text{N}_2\text{H}^+$  vzniká reakcemi [14]

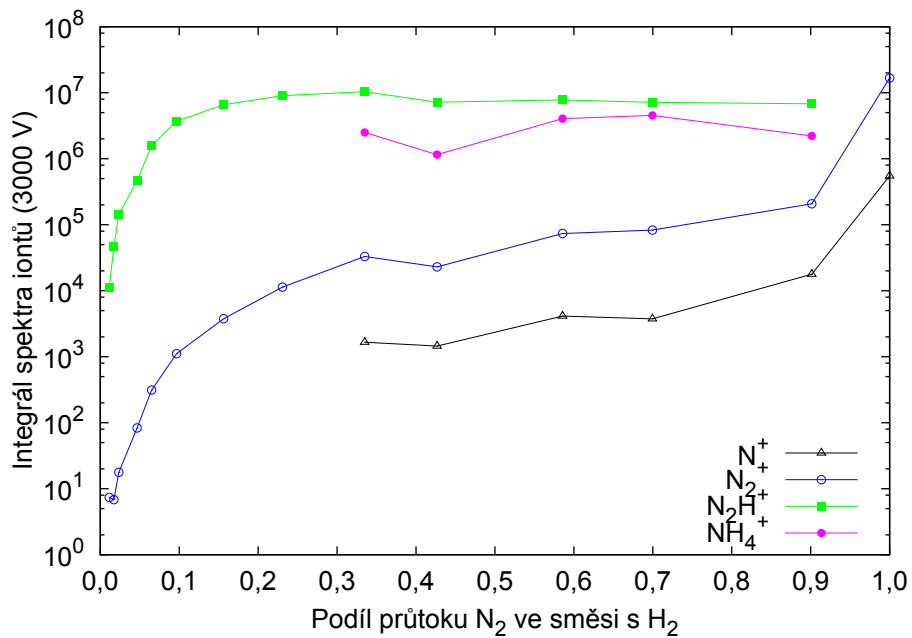


Podobně strmý vývoj již při nepatrném množství přidaného dusíku do směsi zaznamenal také iont  $\text{NH}_4^+$  (obrázky 2.43 a 2.44). Signál od tohoto iontu také rostl v rozmezí 0–20% podílu průtoku dusíku. Při jeho vyšších hodnotách rostl už jen v rámci jednoho řádu a od 70 % dusíku začal signál od tohoto iontu klesat vlivem nedostatku vodíku. I z grafů je však patrné, že se jedná o velmi stabilní iont.

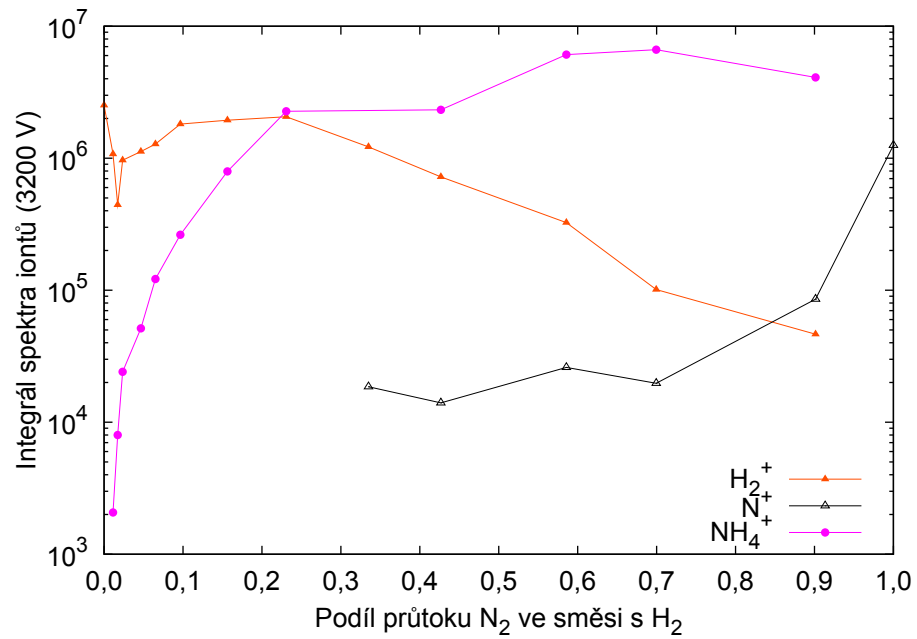
Poněkud jiný vývoj zaznamenal iont  $\text{N}_2^+$  (obrázky 2.41, 2.42, 2.44 a 2.46). Až do 4,5 % dusíku se držel signál tohoto iontu na neměřitelné nebo velmi nepatrné úrovni a teprve při jeho vyšším podílu byl zaznamenán výraznější růst, a to v plném rozsahu podílu dusíku ve směsi. U čistého dusíku pak signál od iontu  $\text{N}_2^+$  vzrostl o více než dva řády oproti signálu ve směsi s 10% podílem průtoku vodíku. Významná část iontů  $\text{N}_2^+$  zřejmě zachytávala molekuly vodíku a reagovala s nimi například podle rovnice [14, 15]



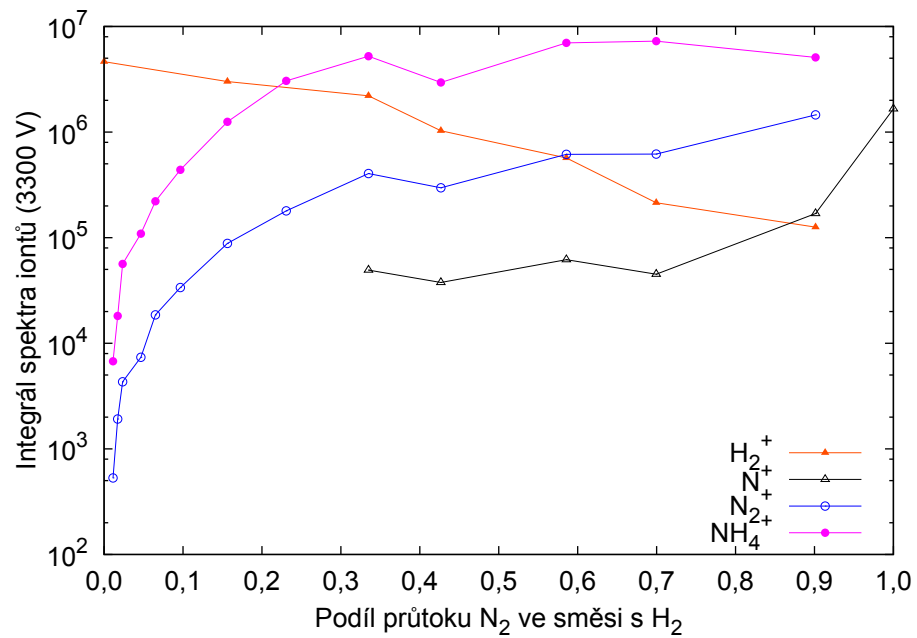
Obrázek 2.41: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 2800 V.



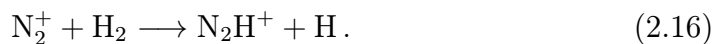
Obrázek 2.42: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 3000 V.



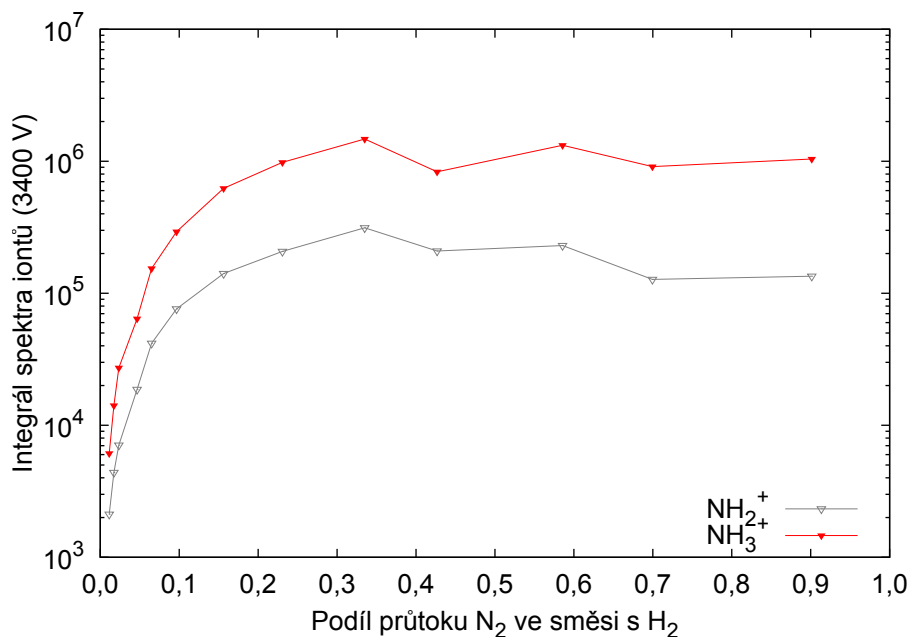
Obrázek 2.43: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 3200 V.



Obrázek 2.44: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 3300 V.



Další ionty jsou již zastoupeny zřejmě v menší míře, protože jejich signál začal nabývat významných hodnot až při napětí na násobiči nad 3000 V.

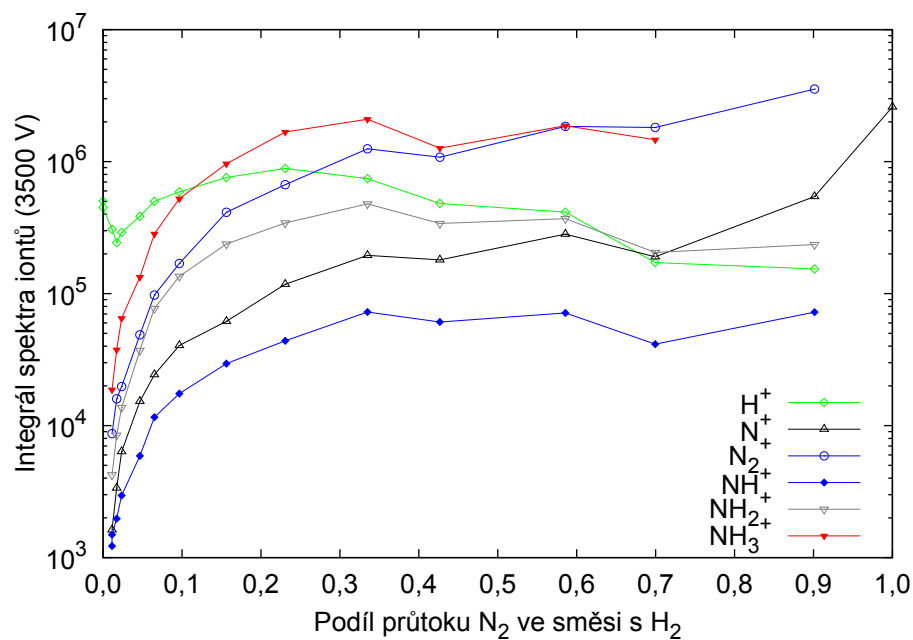


Obrázek 2.45: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 3400 V.

Iontu atomárního dusíku  $\text{N}^+$  (obrázky 2.42–2.44 a 2.46) ve výboji přibývalo spolu se zvyšujícím se podílem průtoku dusíku. Také signál tohoto iontu zaznamenal viditelný vzestup poté, co byl do reaktoru vpouštěn pouze samotný dusík a iont  $\text{N}^+$  již nebyl spotřebováván v reakcích s vodíkem.

Oproti němu iont atomárního vodíku  $\text{H}^+$  (obrázek 2.46) zaznamenal téměř setrvalou úroveň a s přibývajícím dusíkem (až do 90% podílu průtoku) neklesl signál od tohoto iontu ani o celý řád. U iontů  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  i  $\text{H}_3^+$  byl navíc zaznamenán pokles naměřeného signálu v rozmezí 1–10% podílu průtoku dusíku.

Nakonec stojí za zmínku ještě ionty  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  a  $\text{NH}_3^+$  (obrázky 2.45 a 2.46). Vývoj signálu všech těchto tří iontů vykazoval podobnou závislost na množství dusíku ve směsi. Až do třetinového podílu průtoku dusíku rostl signál podobně, jako tomu bylo u iontu atomárního dusíku  $\text{N}^+$  a dále až do 90% podílu dusíku se signál držel na stabilní úrovni. U těchto iontů nebyl (na rozdíl od neutrálních molekul) zjištěn rozdílný vliv na jejich úbytek při nedostatku dusíku pro rozdílné poměrné zastoupení dusíku v jednotlivých molekulách.



Obrázek 2.46: Zastoupení kladných iontů při napětí na násobiči 3500 V.

#### 2.5.4 Shrnutí hmotnostní spektroskopie

Z měření plyne, že dominantními ionty v plazmatu byly zejména  $\text{H}_3^+$  a  $\text{N}_2\text{H}^+$  a dále také  $\text{NH}_4^+$  a při vyšších koncentracích dusíku také  $\text{N}_2^+$ .

Zkoumání výboje hmotnostním spektrometrem kromě informace o zastoupení jednotlivých neutrálních částic a iontů podalo také zprávu o tom, jaké chemické reakce v dusíko-vodíkovém nízkotlakém plazmatu probíhají a jaký vliv na ně má relativní zastoupení obou plynů.

## 2.6 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie je metodou, která, aniž by zasahovala do dějů probíhajících ve výboji, umožňuje stanovit přítomnost určitých částic a určit některé veličiny popisující plazma.

V měřeném plazmatu ve většině případů převažoval vodík, pozornost tedy byla zaměřena primárně na něj. Protože viditelnému spektru atomu vodíku dominuje Balmerova série a pro vodíkové molekuly je významná Fulcherova série (obrázek 2.47), byly právě tyto použity k následné diagnostice. Použitá metoda je podrobně popsána v [12].

### 2.6.1 Popis experimentu

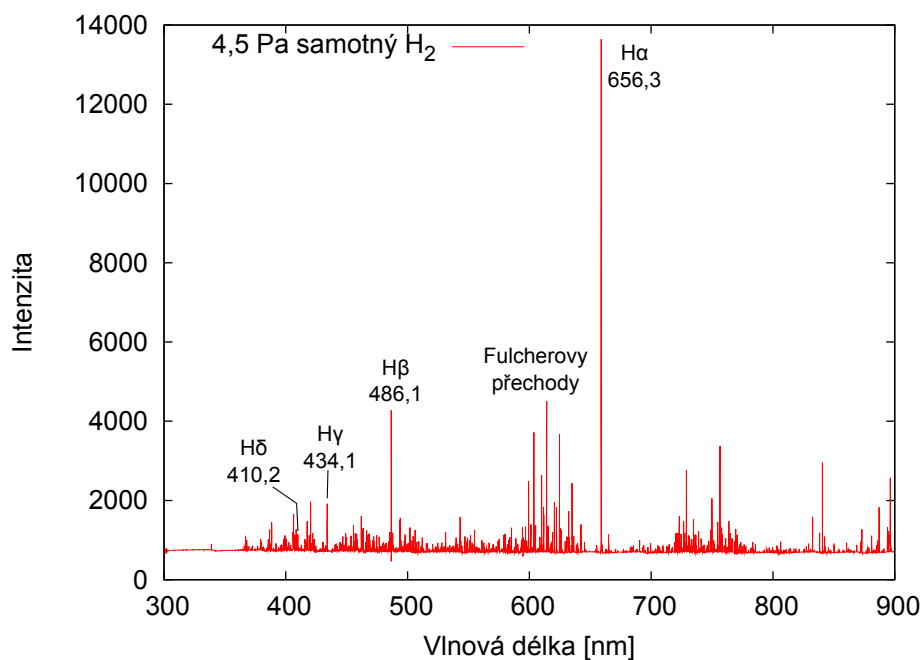
Pro tlaky 4,5 Pa, 10 Pa a 34 Pa bylo zkoumáno optické emisní spektrum výboje ve směsi vodíku s dusíkem, a to vždy pro různé poměry průtoků těchto plynů. Z intenzity vybraných čar bylo možno určit některé veličiny popisující plazma, a to teplotu nabuzení, rotační a vibrační teplotu a disociační stupeň (protože byl ve směsi dominantní vodík, byly tyto veličiny určovány pouze pro molekuly a atomy vodíku).

Intenzita čar byla měřena přes křemenné okénko (měření probíhalo v rozmezí vlnových délek 300–900 nm) spektrometrem Jobin Yvon Triax 550.

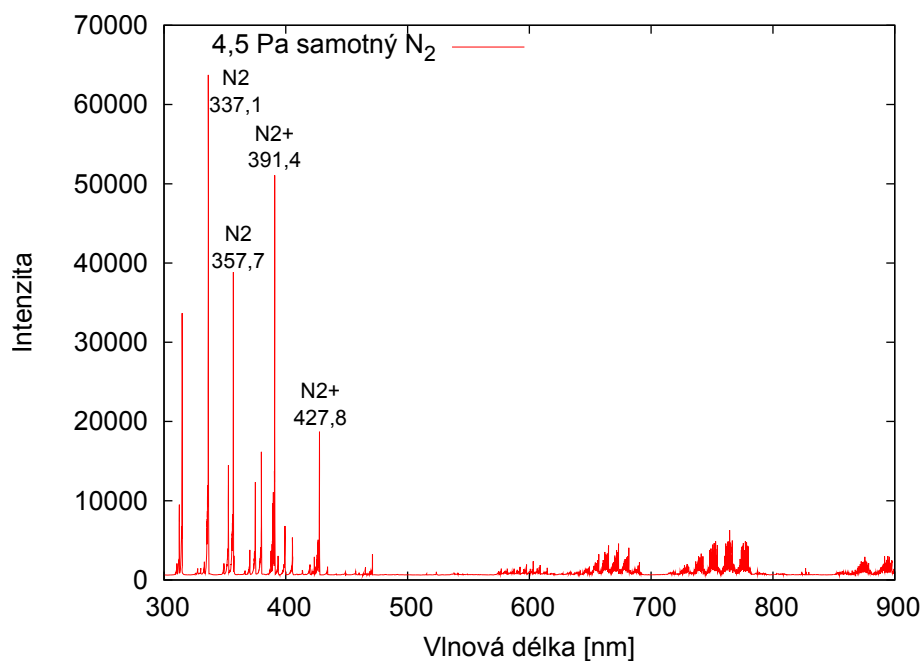
### 2.6.2 Stanovení vibrační teploty molekul

Vibrační teplota molekul vodíku v základním stavu byla počítána srovnáním teoreticky spočítané relativní rychlosti populace d stavu s rychlostí určenou z měřených intenzit vibračních pásů Fulcherova přechodu (601,8, 609,2, 622,5, 632,7 a 642,8 nm). Z grafu na obrázku 2.50 je vidět, že vibrační teplota molekul  $H_2$  nabývá pro všechny měřené tlaky srovnatelných hodnot a s přibývajícím množstvím dusíku pomalu klesá. Pozorované snižování vibrační excitace vodíku vlivem příměsí popisuje také například [19]. Při tlaku 10 Pa se kvůli problémům s experimentálním vybavením nepodařilo velkou část dat vyhodnotit. Pro tlak 4,5 Pa naopak byla vyhodnocena měření i pro velký podíl dusíku ve směsi (až po relativní průtok 56 %) a jsou zobrazena v grafu na obrázku 2.54. Při vyšším podílu dusíku však zřejmě kvůli nedostatečné intenzitě vodíkových čar vedl výpočet k nesprávným (příliš nízkým) hodnotám.

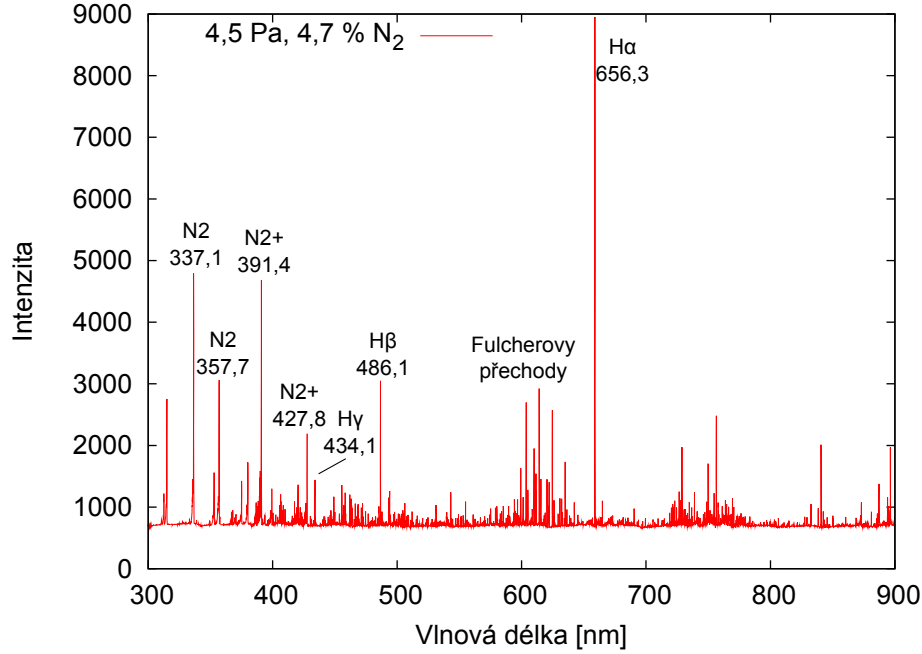
Vibrační kinetika směsi vodíku s dusíkem může být poměrně komplikovaná. V důsledku vibračně-vibračních procesů mívá dusík rozložení vibračních stavů silně odlišné od Boltzmannova. Ve směsi dusíku s vodíkem se kromě vibrační



Obrázek 2.47: Optické emisní spektrum čistého vodíku za tlaku 4,5 Pa.

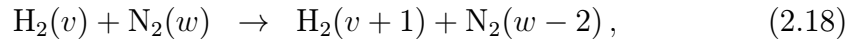
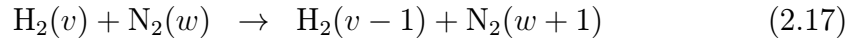


Obrázek 2.48: Optické emisní spektrum čistého dusíku za tlaku 4,5 Pa.

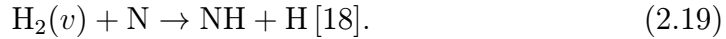


Obrázek 2.49: Optické emisní spektrum směsi vodíku a dusíku za tlaku 4,5 Pa.

kinetiky těchto plynů musí brát v úvahu i reakce typu



kde  $v$  a  $w$  jsou označení vibračních stavů, a reakce vibračně excitovaných molekul jako



Pro vysvětlení chování vibrační teploty by proto byl potřeba značně komplexní model.

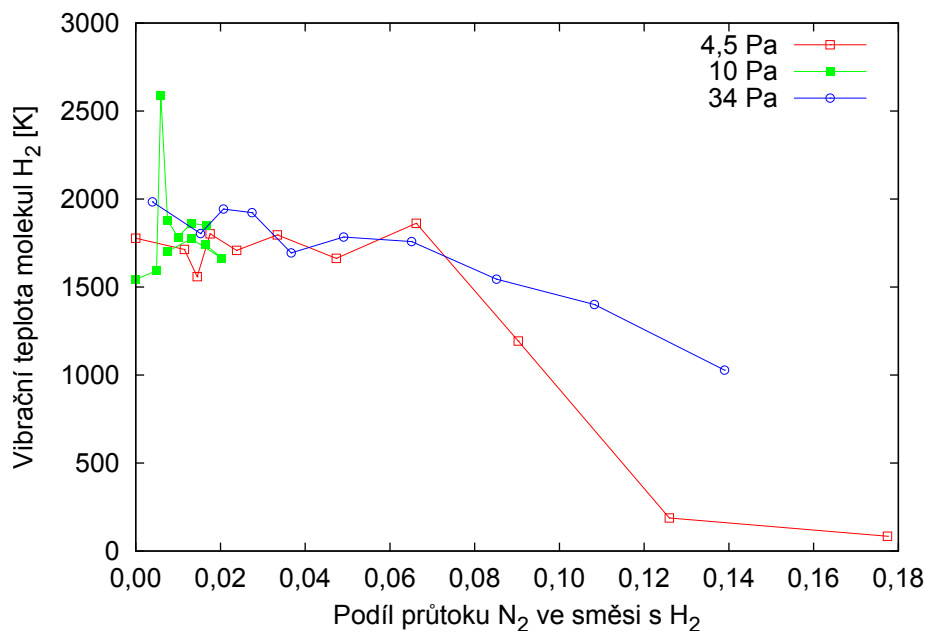
### 2.6.3 Stanovení rotační teploty molekul

Rotační teplota molekul vodíku byla počítána ze tří čar Q větve Fulcherova pásu (0–0) přechodu  $d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$  (601,8291, 602,1273 a 603,19 nm). Pro intenzitu rotačních čar Q větve platí

$$I_J \propto \nu^4 g_J(2J+1) e^{-\frac{E_{X0J}}{kT_r}}, \quad (2.20)$$

kde  $N_{X0J}$  je koncentrace molekul v základním elektronovém stavu na nejnižší vibrační hladině a na  $J$ -té rotační hladině,  $g_J(2J+1)$  je degenerace  $J$ -té hladiny,





Obrázek 2.50: Vibrační teplota molekul vodíku v závislosti na relativním průtoku dusíku při tlacích 4,5, 10 a 34 Pa.

$E_{X0J}$  její energie a  $T_r$  rotační teplota. Z tohoto vztahu lze po zlogaritmování fitováním určit hledanou rotační teplotu [16, 17].

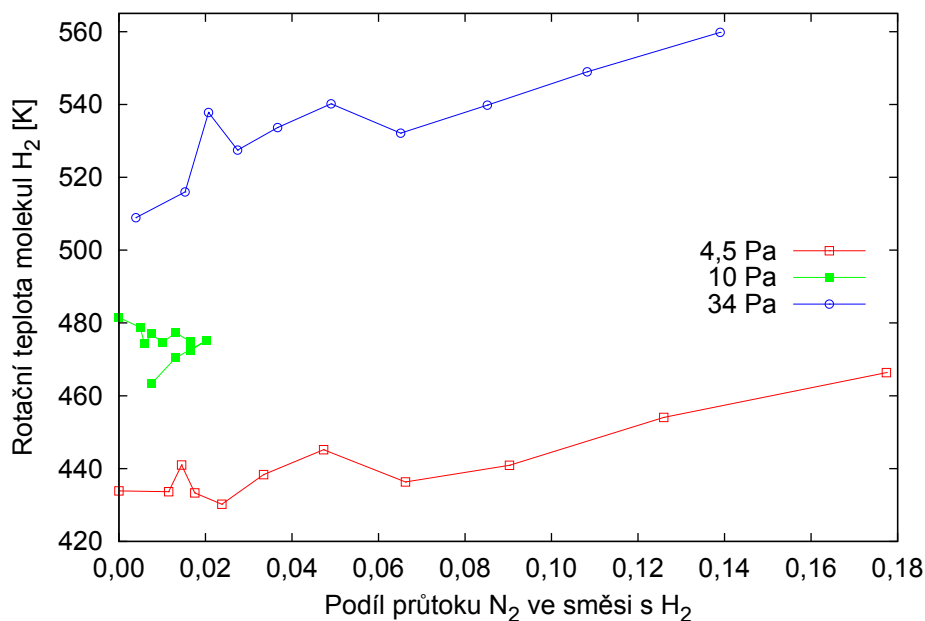
Pro různé tlaky se vypočtené hodnoty výrazně lišily (obrázek 2.51) a to tak, že teplota s rostoucím tlakem rostla. S přidáváním dusíku do směsi rotační teplota molekul H<sub>2</sub> pomalu rostla. Pro tlak 4,5 Pa však od 18% podílu průtoku dusíku rotační teplota začala jevit klesající tendenci. Rotační teplota většinou dobře odpovídá translační teplotě neutrálního plynu.

#### 2.6.4 Stanovení teploty nabuzení vodíkových atomů

Teplota nabuzení vypovídá o zastoupení jednotlivých elektronových stavů v atomech a molekulách a má smysl ji zavádět tehdy, když je jejich zastoupení alespoň přibližně popsáno Boltzmannovým rozdělením. U atomů vodíku byla teplota počítána ze čtyř čar Balmerovy série (656,3, 486, 434 a 410 nm), pro jejichž intenzitu platí

$$I_i \propto A_i \nu_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT_b}}, \quad (2.21)$$

kde  $A_i$  je pravděpodobnost přechodu,  $\nu_i$  frekvence záření,  $g_i$  degenerace elektronového stavu vodíku,  $E_i$  jeho energie a  $T_b$  právě hledaná teplota nabuzení.



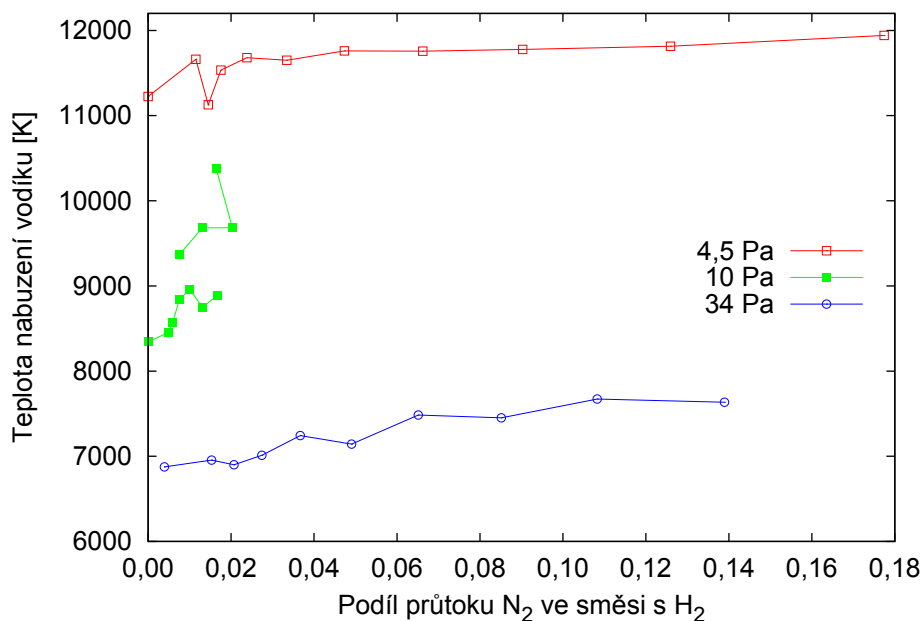
Obrázek 2.51: Rotační teplota molekul vodíku v závislosti na relativním průtoku dusíku při tlacích 4,5, 10 a 34 Pa.

Na rozdíl od rotační teploty tato s rostoucím tlakem klesala. Excitace je totiž způsobena elektrony a jejich teplota také roste s klesajícím tlakem, jak je vidět na sondových měřeních. S přidáváním dusíku se teplota nabuzení vodíkových atomů téměř neměnila, pouze při tlaku 34 Pa jeví mírný vzestup. U tlaku 10 Pa se projevil přeskok do jiného režimu výboje (viditelné v grafu – režimy zde nejsou propojeny), což bylo také jedním z důvodů, proč nebyla data pro vyšší podíl dusíku vyhodnocena.

### 2.6.5 Stanovení disociačního stupně vodíku

Stupeň disociace lze určit porovnáním intenzit záření vodíkových molekul a atomů [20]. V tomto případě byla srovnávána intenzita čáry H $\alpha$  a Fulcherovy čáry Q1 (2–2) a při výpočtu byla využita znalost vibrační a rotační teploty molekul H<sub>2</sub> a teploty elektronů (byla předpokládána její podobnost s teplotou nabuzení, která přibližně odpovídá teplotě elektronů s energií dostatečnou k příslušným excitacím).

S rostoucím tlakem disociační stupeň klesal (pro tlak 34 Pa nabýval 3 $\times$  nižších hodnot než pro tlak 4,5 Pa). S přidáváním dusíku do směsi disociační stupeň vodíku rostl (pro tlaky 4,5 i 34 Pa při relativním průtoku dusíku 14 %

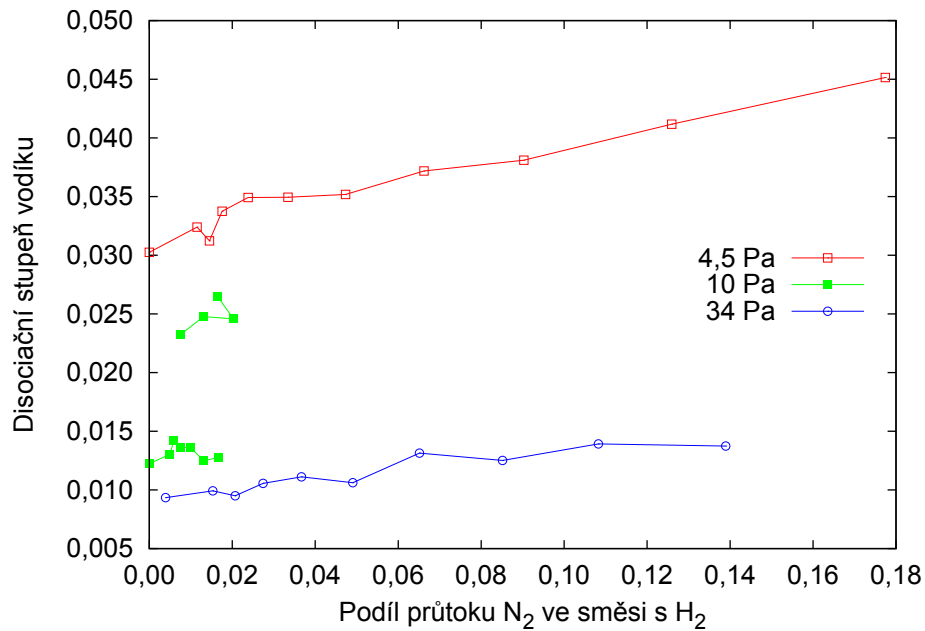


Obrázek 2.52: Teplota nabuzení vodíku v závislosti na relativním průtoku dusíku při tlacích 4,5, 10 a 34 Pa.

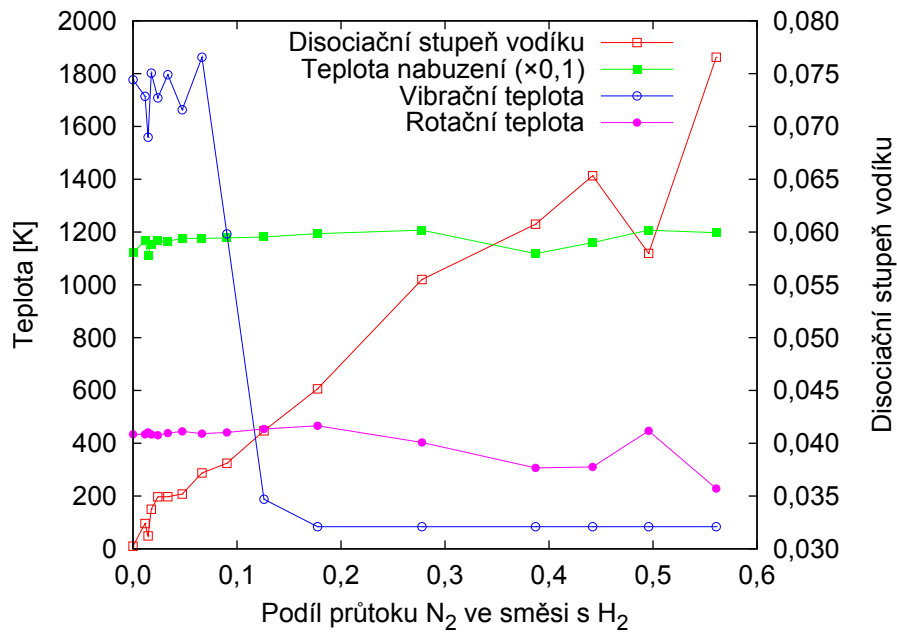
stoupl o polovinu). Zvýšení disociačního stupně vodíku pomocí dusíku je v souladu s pozorováními [21], kde malá příměs dusíku do dohasínání způsobila velký nárůst koncentrace vodíkových radikálů, a [22], kde byl ve výboji buzeném 500 MHz pozorován nárůst koncentrace atomů vodíku při přidání malého množství N<sub>2</sub>. V [22] je zmiňována možnost využití přidání dusíku do vodíkového plazmatu pro zvýšení efektivity plazmového leptání.

## 2.6.6 Diskuse a shrnutí optické emisní spektroskopie

Použitá metoda vyhodnocení spekter byla odvozena pro čistý vodík, v němž k nabuzení do horní hladiny čáry H $\alpha$  dochází excitací vodíkového radikálu nebo disociací molekuly H<sub>2</sub> na atomy, z nichž je alespoň jeden excitován. Stojí do budoucna za zvážení, zda se zejména při vyšších koncentracích dusíku neprojeví i další procesy, které nejsou v modelu zahrnuty (například disociativní excitaci radikálů obsahujících dusík i vodík). Metoda počítá s průměrnými teplotami elektronů (resp. teplotami nabuzení), avšak z časově rozlišených měření popsaných v kapitole 2.3 plyne, že se rozdělovací funkce energie elektronů v průběhu periody značně mění a vliv tohoto faktu na použitou metodu by se měl v budoucnosti také zvážit.



Obrázek 2.53: Disociační stupeň vodíku v závislosti na relativním průtoku dusíku při tlacích 4,5, 10 a 34 Pa.



Obrázek 2.54: Disociační stupeň, vibrační, rotační teplota a teplota nabuzení vodíku v závislosti na relativním průtoku dusíku při tlaku 4,5 Pa.

Výsledky měření ukazují, že příměs dusíku do vodíkového plazmatu způsobuje pokles vibrační a nárůst rotační teploty molekul  $H_2$  a dále nárůst teploty nabuzení vodíkových atomů a stupně disociace vodíku. S rostoucím tlakem rostla rotační teplota a klesala teplota nabuzení i stupeň disociace, zatímco vibrační teplota vodíkových molekul nebyla změnami tlaku příliš ovlivněna.



## Kapitola 3

# Laserem indukovaná fluorescence dohasínajícího plazmatu

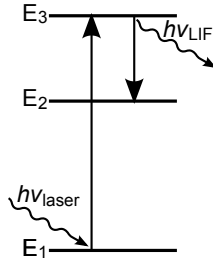
Náplní druhé části této diplomové práce je její hlavní téma, a sice laserem indukovaná fluorescence plazmatu. Je zde popisováno několik základních experimentů, které byly prováděny, a to včetně jejich porovnání s teoretickým modelem. Protože byl použitý laser poměrně nedávno zakoupen a jeho uvádění do provozu se zkomplikovalo několika závažnými poruchami, nebylo možné metodu prozatím použít k vlastnímu měření koncentrací zkoumaných částic. Přesto však byla úspěšně detekována fluorescence vodíku a zjištěny základní parametry fluorescenčního záření. Tato práce tedy může sloužit jako podklad pro další výzkum.

## 3.1 Teorie

### 3.1.1 Laserem indukovaná fluorescence (LIF)

Laserem indukovaná fluorescence (LIF) je metoda, která umožňuje detekci atomů, molekul nebo radikálů, a to jak v základním stavu, tak v metastabilních stavech s dlouhou dobou života.

Základní princip metody je možné rozdělit do dvou kroků (obrázek 3.1). V prvním kroku je částice doposud setrvávající v energiovém stavu  $E_1$  nabuzena absorpcí laserového záření o vhodné vlnové délce  $\lambda_{\text{laser}}$  do vyššího stavu s energií  $E_3 = E_1 + hc/\lambda_{\text{laser}}$ . Z tohoto stavu pak částice za spontánní emise záření o vlnové délce  $\lambda_{\text{LIF}}$ , která bývá ve většině případů větší než  $\lambda_{\text{laser}}$ , přejde do nižšího stavu s energií  $E_2 = E_3 - hc/\lambda_{\text{LIF}}$ .



Obrázek 3.1: Princip laserem indukované fluorescence (LIF)

Pro intenzitu fluorescenčního záření  $I_{\text{LIF}}$  platí

$$I_{\text{LIF}} \propto A_{3,2}n_3, \quad (3.1)$$

kde  $A_{3,2}$  je Einsteinův koeficient pro spontánní emisi a  $n_3$  hustota populace částic ve stavu s energií  $E_3$ . Pro ni platí rychlostní rovnice

$$\frac{dn_3}{dt} = \left( n_1 - \frac{g_1}{g_3}n_3 \right) B_{1,3}I_{\text{laser}} - n_3(Q_3 + A_3). \quad (3.2)$$

Zde  $g_1$  a  $g_3$  určují statistické váhy příslušných hladin,  $B_{1,3}$  Einsteinův koeficient absorpce,  $I_{\text{laser}}$  značí intenzitu laserového záření, parametr  $Q_3$  zahrnuje depopulaci hladiny s energií  $E_3$  v důsledku srážek a  $A_3$  součet pravděpodobností všech spontánních přechodů na nižší hladiny.

Pro měření v časech výrazně delších, než je doba laserového pulzu, mohou nastat dvě krajní možnosti.



Pro nízkou intenzitu laserového záření je intenzita fluorescence úměrná hustotě populace částic v základním stavu a též intenzitě laseru dle vztahu

$$I_{\text{LIF}} \propto n_1 B_{1,3} I_{\text{laser}} \frac{A_{3,2}}{A_3 + Q_3}. \quad (3.3)$$

Konstanta úměrnosti závisí na geometrii aparatury a citlivosti detektoru záření a je ji v praxi velmi obtížné stanovit.

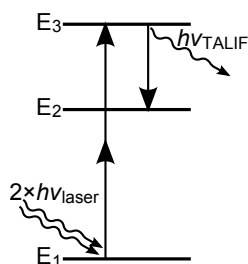
Při vysokých intenzitách laseru může dojít k saturaci, kdy další zvyšování intenzity laseru nemá vliv a hustoty populací  $n_1$  a  $n_3$  jsou v rovnovážném poměru rovném podílu  $g_3/g_1$ . Pro intenzitu fluorescence pak platí

$$I_{\text{LIF}} \propto n_1 \frac{g_3}{g_1} \frac{A_{3,2}}{A_3 + Q_3}. \quad (3.4)$$

Standardní (jednofotonová) laserem indukovaná fluorescence je vhodná pouze pro částice, u kterých excitační energie nenabývá příliš vysokých hodnot, protože buzení laserovým zářením o vlnových délkách kratších než 190 nm (VUV) s sebou přináší značné komplikace. Je tedy vhodná pro těžší prvky (jako Al, As, Cu, Fe, Ge, Mo, Si nebo Zn), některé molekuly a radikály. Pro lehčí prvky, jako je vodík, uhlík, kyslík, dusík nebo fluor, a pro mnohé molekuly a ionty, u kterých excitační energie převyšuje 6,5 eV, již tato metoda není dobře použitelná. Využívá se tu jiné metody, a sice dvoufotonové laserem indukované fluorescence (TALIF), která je popsána v následující kapitole.

### 3.1.2 Dvoufotonová laserem indukovaná fluorescence (TALIF)

Dvoufotonová laserem indukovaná fluorescence (*two-photon absorption laser induced fluorescence* – TALIF) se od standardní LIF liší v tom, že k excitaci částic do zářivého stavu musí dojít k současnému záchytu dvou fotonů (obrázek 3.2). Využívá se k ní nejčastěji laserového záření o vlnové délce v rozmezí 200–305 nm. Pravděpodobnost současného záchytu dvou fotonů je samozřejmě podstatně menší, proto je zapotřebí laserů s vysokými výkony, jejichž záření je potřeba často fokusovat na malou plochu, aby dosáhlo výkonové hustoty alespoň  $10^8 \text{ W cm}^{-2}$  [24]. Intenzita fluorescence je úměrná kvadrátu intenzity laseru a k saturaci dochází až při jejich velmi vysokých hodnotách.

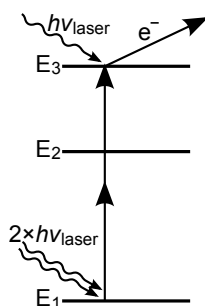


Obrázek 3.2: Princip dvoufotonové laserem indukované fluorescence (TALIF)

### 3.1.3 Další jevy založené na dvou- a vícefotonové absorpci

#### REMPI

Ačkoli se u tohoto jevu nejedná o fluorescenci, ale o ionizaci (REMPI = *resonance enhanced multiphoton ionization*), doprovází často dvoufotonovou laserem indukovanou fluorescenci. Jestliže excitovaná částice (ještě dříve, než dojde ke spontánní emisi) zachytí třetí foton laseru, může dojít k její ionizaci (obrázek 3.3). Odtržený foton může dát vznik lavině a odstartovat výboj i v oblasti původně mimo plazma.

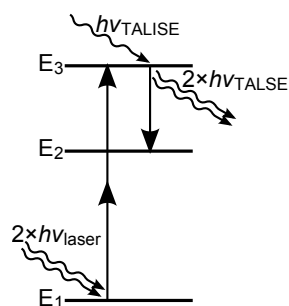


Obrázek 3.3: Princip REMPI

#### TALISE

Dvoufotonová laserem indukovaná stimulovaná emise (*two-photon laser induced stimulated emission*) je jev, který může nastat, jestliže je buzení laserem tak silné, že dojde až k inverzi v obsazení hladin s energiemi  $E_2$  a  $E_3$ . Fotony fluorescenčního záření mohou při interakci s částicemi v excitovaném stavu vybudit stimulovanou emisi, která je pak (kromě ionizace, spontánní emise a

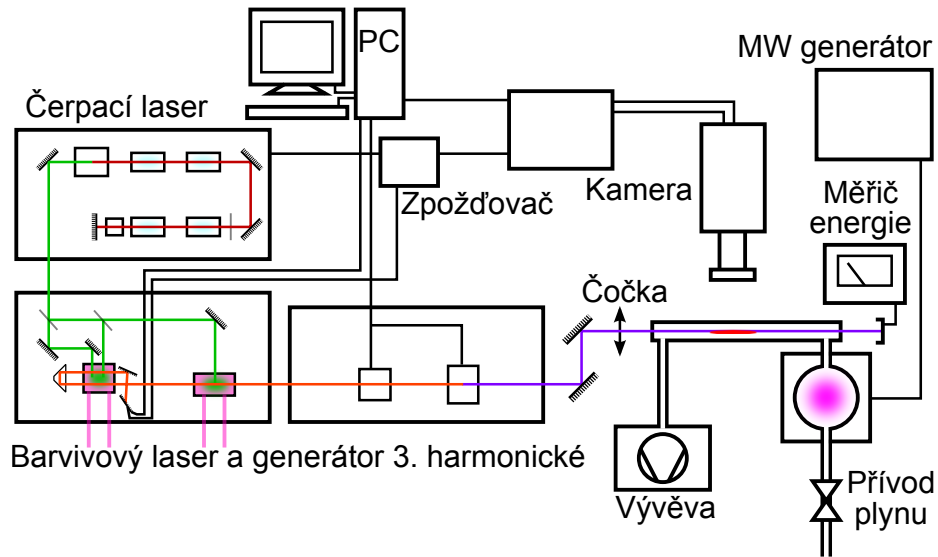
srážek) dalším z jevů způsobujících depopulaci hladiny s energií  $E_3$  (obrázek 3.4). Tento jev se v důsledku geometrie laserového svazku projevuje převážně ve směrech jemu blízkých a má za následek vznik nelinearity mezi hustotou zkoumaných částic a intenzitou pozorovaného fluorescenčního záření.



Obrázek 3.4: Princip dvoufotonové laserem indukované stimulované emise (TA-LISE)

## 3.2 Popis aparatury

Aparatura pro měření TALIF (obrázek 3.5) se sestávala ze tří základních částí, a sice laserového systému, zařízení pro generování dohasínajícího plazmatu a kamerového systému pro snímání fluorescence.

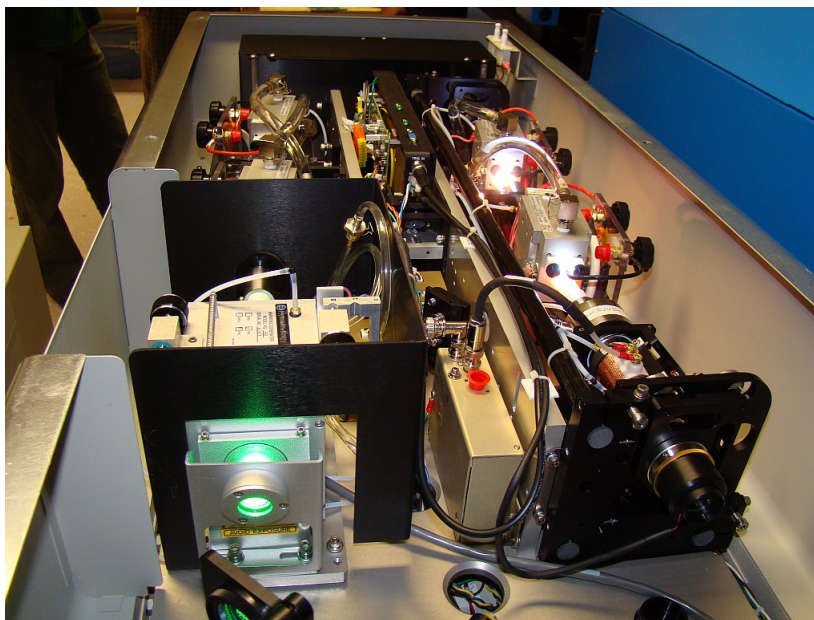


Obrázek 3.5: Schéma aparatury pro měření TALIF.

### 3.2.1 Laserový systém

Laserový systém se skládal z čerpacího laseru Nd:YAG Quanta-Ray PRO-270-30, barvivoého laseru Sirah PrecisionScan PRSC-D-24-EG s generátorem třetí harmonické a optiky pro namíření a zfokusování laserového svazku dovnitř trubice s dohasínajícím plazmatem.

Čerpací pulsní Nd:YAG laser (obrázek 3.6) je buzen čtveřicí xenonových výbojek, které jsou umístěny uvnitř čerpacích komor s pozlacenými eliptickými reflektory spolu s Nd:YAG krystaly. První dvojice čerpacích komor tvoří dohromady s Pockelsovou celou (sloužící ke Q-spínání), polarizátorem a výstupním couplerem (částečně propustné zrcadlo) optický oscilátor na vlnové délce 1064 nm. Další dvě čerpací komory pak slouží k zesílení laserového záření. To dále pokračuje do soustavy nelineárních KD\*P (*potassium dideutrium phosphate*) krystalů schopných generovat druhou nebo třetí harmonickou frekvenci (v tomto případě byla využívána druhá harmonická, tedy 532 nm) a soustavy dichoroických zrcadel sloužících k oddělení zbytku infračerveného

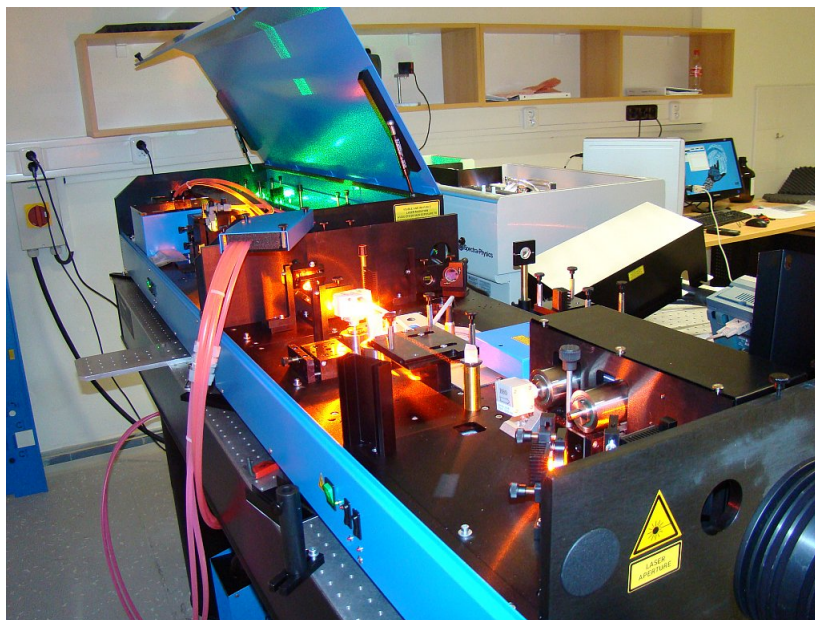


Obrázek 3.6: Čerpací Nd:YAG laser Quanta-Ray PRO-270-30.

záření. Podle údajů výrobce je laser schopný s frekvencí 30 Hz generovat pulsy o energii 600 mJ a délce 7–9 ns.

Světelný svazek pokračuje do barvivového laseru (obrázek 3.7). V něm se část paprsku oddělí a rozptýlený válcovými čočkami vstupuje do kyvety s barvivem, jímž byla směs rhodaminu B a rhodaminu 101. Použité barvivo přeměňuje vstupní laserové světlo na širší pás vlnových délek (delších než je ta vstupní), z nichž je v laditelném rezonátoru složeného z dvojice mřížek a výstupního coupleru vybrána jedna konkrétní (pro měření fluorescence vodíku byla vlnová délka nastavena na okolí 615 nm). Paprsek je ještě jedním průchodem kyvetou zesílen a pokračuje do druhé kyvety s barvivem, na kterou je nasměrován zbytek vstupního laserového svazku. Zde se paprsek opět zesílí a putuje do nelineárních krystalů ke generování třetí harmonické (205 nm) následovaného kompenzátorem. Zbytky základní vlnové délky jsou odděleny soustavou Pellinových–Broccových hranolů.

Ultrafialový svazek je dále pomocí dvojice zrcadel přenesen do výšky, ve které se nachází trubice s dohasínajícím plazmatem, a je zfokusován ploskovypuklou sférickou křemennou čočkou SPX030 (ohnisková vzdálenost 350 mm) umístěnou tak, aby její ohnisko bylo uvnitř trubice.



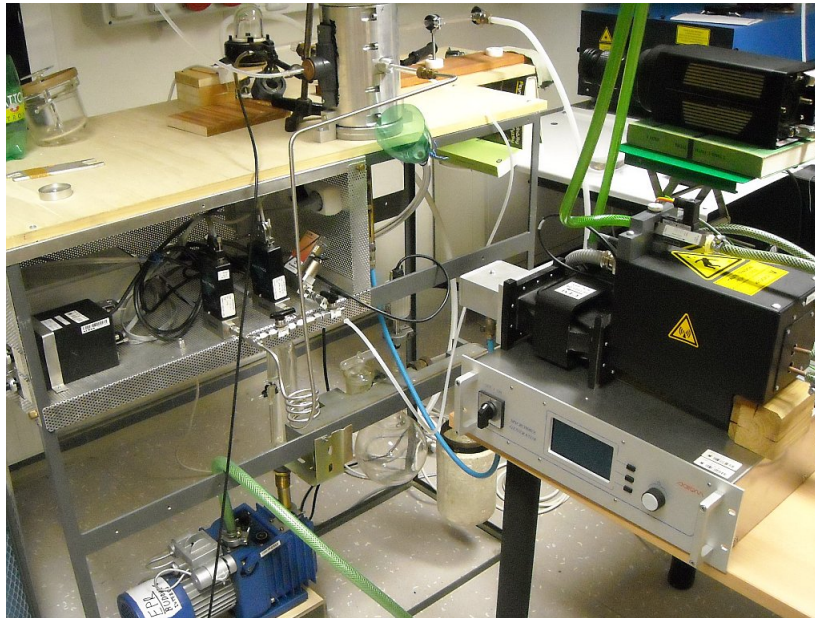
Obrázek 3.7: Barvivový laser Sirah PrecisionScan PRSC-D-24-EG s generátorem třetí harmonické.

### **3.2.2 Zařízení pro generování dohasínajícího plazmatu**

Jako zdroj energie pro generování plazmatu byl použit mikrovlnný generátor Sairem GMP 20 KED (obrázek 3.8). Pomocí něj byl buzen výboj ve válcovém dutinovém rezonátoru, do nějž byl přes průtokoměr přiváděn zkoumaný plyn, v tomto konkrétním případě tedy vodík. Aparatura umožňuje budit výboj i ve směsi dvou plynů, ale této možnosti při měření fluorescence prozatím nebylo využito. Z výboje je plazma přivedeno z boku do skleněné trubice uzavřené z obou stran křemennými okénky umožňujícími průchod ultrafialového záření. Z trubice je plyn dále odčerpáván pomocí olejové rotační vývěvy, která v aparatuře udržovala tlak na hodnotě 30 Pa.

### **3.2.3 Kamerový systém pro snímání fluorescence**

Fluorescence byla snímána ICCD kamerou PI-MAX 1024RB-25-FG-43. Aby bylo zabráněno rušení jinými vlnovými délkami, než měla zkoumaná fluorescence, byl před objektiv umístěn filtr propouštějící světlo na vlnové délce 657,7 nm se šířkou pásma 9,7 nm, což odpovídá vodíkové emisní čáře  $H\alpha$ . Protože fluorescence vodíku netrvá déle než několik desítek nanosekund, bylo nutné snímání kamery sesynchronizovat s laserovými pulsy. Pro tento účel byl použit výstup

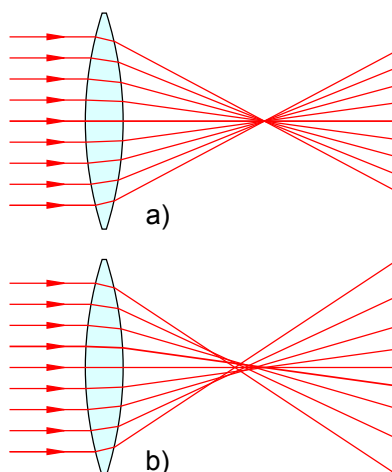


Obrázek 3.8: Mikrovlnný generátor Sairem GMP 20 KED. V pozadí zbývající části aparatury pro generování dohasínajícího plazmatu.

z čerpacího laseru označený Q-SW ADV SYNC, který posílá elektrické pulsy podle nastavení ovládacího prvku v rozmezí 700 ns před až 500 ns po Q-spínání a lze tedy nastavit do dostatečného předstihu před laserovým pulsem. Signál z laseru šel do generátoru zpoždění BNC 575-2C, který mimo jiné umožňoval také po propojení s elektronikou ovládající polohu mřížky v barvivovém laseru zamezit posílání elektrických pulsů při změnách vlnové délky laseru. Pro přesné nastavení okamžiku snímání kamery byl použit ovládací software Win-Spec. Zároveň se snímáním fluorescence byla měřena energie laserových pulsů, a to pyroelektrickou detekční hlavicí PE25-V2-SH snímající laserový svazek prošlý trubicí.

### 3.3 Teoretický model

Laserový paprsek je kvůli dosažení vysoké hustoty záření nutné k dosažení TALIF fokusován spojnou čočkou do jejího ohniska, umístěného do místa uvnitř plazmatu, ve kterém je zkoumána koncentrace sledovaných částic.



Obrázek 3.9: a) ideální čočka – paprsky se sbíhají v ohnisku; b) čočka zatížená sférickou vadou – dochází k aberaci.

Za předpokladu, že by čočka opravdu fokusovala laserový svazek do jediného bodu, by se hustota záření v tomto místě blížila nekonečnu (obrázek 3.9a). V tom případě by ale nutně došlo k saturaci fluorescenčního signálu, způsobeném vybuzením většiny částic do vyššího stavu, a jevům, jako je REMPI (ionizace nabuzených částic) nebo TALISE (stimulovaná emise převážně ve směru laserového svazku). Toto by zřejmě komplikovalo vyhodnocování měření.

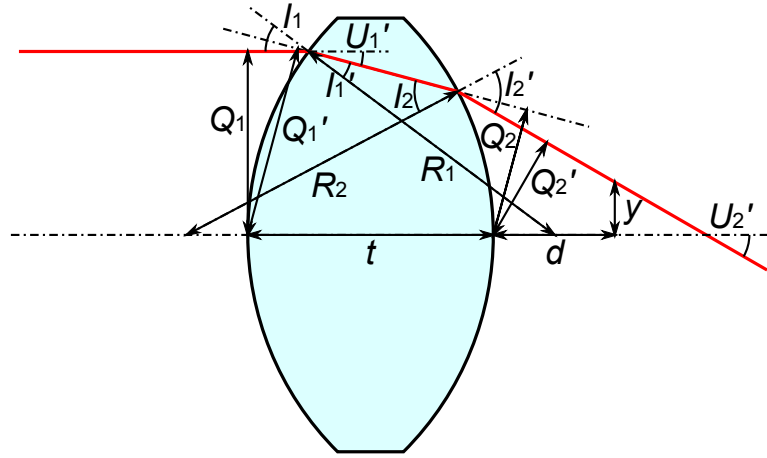
Ve skutečnosti je však většina čoček zatížena optickými vadami. Pro případ monochromatického svazku rovnoběžného s optickou osou byla jako první uvažována sférická vada. Ta způsobí, že paprsky vzdálenější od optické osy se lámou více, než by tomu bylo u ideální čočky (obrázek 3.9b), a tedy se laserový svazek nesbíhá do jediného bodu a hustota záření nabývá ve všech místech konečných hodnot.

#### 3.3.1 Paprskový model

Pro zjištění skutečného rozložení hustoty záření byl vytvořen model, ve kterém byl analyticky určen průběh jednotlivých paprsků v závislosti na vzdálenosti od optické osy a poté pro různé vzdálenosti od čočky numericky spočítáno



rozložení hustoty záření a jemu odpovídající intenzita fluorescenčního signálu za předpokladu, že nedochází k saturaci (výpočty v analytickém modelu převzaty z [25]).



Obrázek 3.10: Průběh paprsku spojnou čočkou.

Na obrázku 3.10 je znázorněn průběh paprsku spojnou čočkou. Paprsek do čočky vstupuje ve vzdálenosti  $Q_1$  rovnoběžně s optickou osou. Na první lámavou plochu dopadá pod úhlem

$$I_1 = \arcsin \left( \frac{Q_1}{R_1} + \sin U_1 \right), \quad (3.5)$$

kde  $R_1$  je poloměr křivosti první lámavé plochy a  $U_1 = 0$  sklon dopadajícího paprsku vůči optické ose. Na rozhraní se paprsek láme podle Snellova zákona, takže pro úhel lomu  $I_1'$  platí

$$I_1' = \arcsin \left( \frac{n_1 \sin I_1}{n_2} \right), \quad (3.6)$$

kde  $n_1$  je index lomu vzduchu a  $n_2$  index lomu skla, ze kterého je vyrobena čočka. Sklon paprsku vůči optické ose se lomem změní na

$$U_1' = U_1 - I_1 + I_1' \quad (3.7)$$

a vzdálenost paprsku od průsečíku optické osy s první lámavou plochou je rovna

$$Q_1' = Q_1 \frac{\cos U_1' + \cos I_1'}{\cos U_1 + \cos I_1}. \quad (3.8)$$

Paprsek dále putuje k druhému rozhraní. Jeho kolmá vzdálenost od průsečíku optické osy s druhou lámavou plochou je

$$Q_2 = Q_1' + t \sin U_1', \quad (3.9)$$

kde  $t$  je tloušťka čočky (vzdálenost průsečíků optické osy s každou z lámavých ploch). Sklon paprsku vůči optické ose je roven  $U_2 = U_1'$  a úhel dopadu na druhou lámavou plochu je tedy roven

$$I_2 = \arcsin \left( \frac{Q_2}{R_2} + \sin U_2 \right), \quad (3.10)$$

kde  $R_2$  je poloměr křivosti druhé lámavé plochy. Pro lom na rozhraní opět platí Snellův zákon

$$I_2' = \arcsin \left( \frac{n_2 \sin I_2}{n_1} \right) \quad (3.11)$$

a sklon paprsku vůči optické ose po druhém lomu se změní na

$$U_2' = U_2 - I_2 + I_2'. \quad (3.12)$$

Kolmá vzdálenost průsečíku optické osy s druhým rozhráním od paprsku prošlého čočkou je dána vztahem

$$Q_2' = Q_2 \frac{\cos U_2' + \cos I_2'}{\cos U_2 + \cos I_2}. \quad (3.13)$$

Vzdálenost  $y$  paprsku od optické osy v libovolné vzdálenosti  $d$  lze snadno určit pomocí vztahu

$$y = Q_2' \cos U_2' + d \tan U_2'. \quad (3.14)$$

Následně byla v každém plošném elementu příslušné roviny kolmé na optickou osu zjištěna intenzita laserového záření jako součet příspěvků jednotlivých paprsků jdoucích touto ploškou. Dále byla spočítána relativní intenzita fluorescence v daném bodě jako druhá mocnina intenzity laseru a intenzita fluorescence byla následně zintegrována přes celou rovinu kolmou k optické ose.

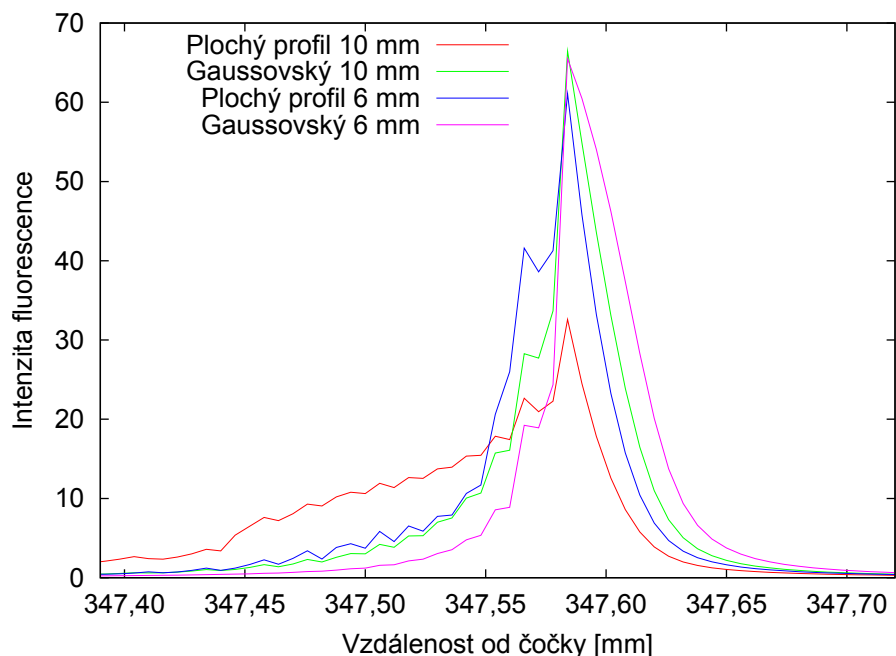
Předpokládané rozložení intenzity fluorescenčního záření v závislosti na vzdálenosti od čočky bylo modelováno pomocí skriptu jazyka Python. Vzhledem k tomu, že byla použita ploskovypuklá čočka, bylo by možné výpočet chodu paprsku zjednodušit. Ale protože samotný výpočet chodu paprsků není tak náročný na výpočetní výkon jako následné modelování fluorescence, byl skript ponechán v původní podobě, pouze nekonečný poloměr druhého rozhraní  $R_2$  byl nahrazen nulovou křivostí  $c_2$ .

```

import math
# Analytické modelování chodu paprsku čočkou
R1 = 0.160445 # Polomer krivosti 1. rozhraní
c2 = 0 # Krivost 2. rozhraní (1/R2)
t = 0.0035 # Tloušťka čočky
n1 = 1.0 # Index lomu vzduchu
n2 = 1.4584 # Index lomu skla
U1 = 0 # Svazek rovnoběžný s optickou osou
n = 20000000 # Počet modelovaných paprsků
pole = [()] for i in range(n)]
for i in range(n):
    Q1 = 0.003*i/n # Vzdálenost paprsku od optické osy (polomer svazku 3 mm)
    # Lom na 1. rozhraní
    I1 = math.asin(Q1/R1 + math.sin(U1))
    I1p = math.asin(n1*math.sin(I1)/n2)
    U1p = U1 - I1 + I1p
    Q1p = Q1 * (math.cos(U1p) + math.cos(I1p)) / (math.cos(U1) + math.cos(I1))
    # Cesta k 2. rozhraní
    Q2 = Q1p + t*math.sin(U1p)
    U2 = U1p
    # Lom na 2. rozhraní
    I2 = math.asin(Q2*c2 + math.sin(U2))
    I2p = math.asin(n2*math.sin(I2)/n1)
    U2p = U2 - I2 + I2p
    Q2p = Q2 * (math.cos(U2p) + math.cos(I2p)) / (math.cos(U2) + math.cos(I2))
    pole[i] = (U2p, Q2p) # Uložení vypočítaných hodnot
# Numericky modelována fluorescence
gauss = [math.exp(-(2.0*i/n*1000)**2) for i in range(n/1000)] # Gaussovský
profil
m = 500 # Počet kroku pro vzdálenost od čočky
k = 15000000 # Počet modelovaných elementů na jednotkovou vzdálenost od
optické osy
for j in range(m):
    d = 0.346 + 0.003*j/m # Vzdálenost od čočky
    p = [0 for i in range(15000)]
    for i in range(n):
        y = pole[i][1]*math.cos(pole[i][0]) + d*math.tan(pole[i][0]) #
        vzdálenost paprsku od optické osy
        p[int(abs(k*y))] += i*gauss[i/1000] # Celková intenzita záření v
        elementu se vzdálenosti y od optické osy (příspěvek od každého
        paprsku uměrný jeho původní vzdálenosti od optické osy + započtení
        gaussovského profilu)
    lif = sum((2*math.pi/(i+0.5)*(p[i])**2) for i in range(15000)) # Intenzita
    TALIF
    print d, lif # Vypsání spočítané intenzity TALIF pro danou vzdálenost od
    čočky

```

Celkem byla provedena čtveřice modelů, a to pro průměr svazku 6 a 10 mm a pro každý z nich pak jak pro plochý, tak i pro gaussovský profil svazku. Gaussovský profil byl zvolen tak, aby jeho šířka při poloviční výšce (*full width at half maximum* – FWHM) byla rovna 49 % průměru uvažovaného kruhového výřezu; na jeho okraji tedy intenzita dosahuje 13,5 % svého maxima a uvnitř uvažovaného výřezu leží 96,3 % výkonu laserového svazku. Modelovaný profil intenzity TALIF (integrované přes celý profil svazku) jako závislosti na vzdálenosti od čočky je zobrazen v grafu na obrázku 3.11.



Obrázek 3.11: Modelovaná závislost intenzity TALIF na vzdálenosti od čočky pro různé profily laserového svazku.

Podle tohoto jednoduchého modelu by oblast s fluorescencí měla mít délku pouze 0,1–0,2 mm. To odpovídá i faktu, že posunutí ohniska pro paprsky jdoucí 5 mm od optické osy je  $79 \mu\text{m}$  a pro ty vzdálené 3 mm dokonce pouze  $28 \mu\text{m}$  a šířka svazku v ohnisku tedy dosahuje pouze 2,3 resp.  $0,8 \mu\text{m}$ . Pokud by tedy sférická vada čočky byla jediným vlivem na výsledný profil intenzity fluorescence, musela by být zaznamenána pouze jako velmi jasný bod (jeden pixel na kameře odpovídal přibližně 0,17 mm).

### 3.3.2 Vlnový model

Další vliv, který se zde však může projevit, je vlnová povaha laserového záření. Světelný svazek konečného průměru se chová podobně, jako by procházely nekonečné rovinné vlnoplochy kruhovou clonou, a po zfokusování byť i ideální čočkou vytvoří v ohnisku Airyho disk, pro jehož průměr  $D$  platí

$$D = 1,22 \frac{\lambda f}{D_0}, \quad (3.15)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka laseru,  $D_0$  průměr rovnoběžného laserového svazku a  $f$  ohnisková vzdálenost čočky. Pro vlnovou délku 205 nm a ohniskovou vzdále-

nost 347,6 mm vychází hodnoty  $17,3 \mu\text{m}$  pro svazek průměru 5 mm,  $29,0 \mu\text{m}$  pro průměr svazku 3 mm a  $43,5 \mu\text{m}$  pro průměr 2 mm (Pro jednoduchost je předpokládáno ploché rozložení intenzity v laserovém svazku). Tento efekt má tedy i pro takto krátkou vlnovou délku podstatně větší vliv než sférická vada čočky.

Z tohoto důvodu byl původní paprskový model modifikován. Každý bod na druhé lámavé ploše je uvažován jako zdroj vlnění s posuvem fáze odpovídajícím průchodu paprsku čočkou. Pro výpočet bylo nutné určit souřadnice obou lomů. Pro první z nich platí

$$y_1 = Q_1 \quad (3.16)$$

$$z_1 = -t + R_1 \cdot (1 - \cos I_1) \quad (3.17)$$

a pro druhý pak

$$y_2 = R_2 \cdot \sin(I_2 - U'_1) \quad (3.18)$$

$$z_2 = R_2 \cdot (1 - \cos(I_2 - U'_1)), \quad (3.19)$$

což je pro  $R_2 = \infty$  nutné modifikovat na

$$y_2 = y_1 - z_1 \cdot \tan U'_1 \quad (3.20)$$

$$z_2 = 0. \quad (3.21)$$

Celková optická dráha daného paprsku po průchodu čočkou je rovna

$$\Delta = n_1 z_1 + n_2 \sqrt{(z_2 - z_1)^2 + (y_2 - y_1)^2}. \quad (3.22)$$

Fáze záření odpovídající danému paprsku je v libovolném bodě ve vzdálenosti  $d$  od druhé lámavé plochy a  $y$  od optické osy dána vztahem

$$\varphi = \frac{2\pi(n_1 r + \Delta)}{\lambda}, \quad (3.23)$$

kde  $r$  je vzdálenost od takto uvažovaného zdroje vlnění na druhé lámavé ploše čočky.

Protože je ohnisková vzdálenost čočky mnohem větší než průměr laserového svazku a vlnoplochy odpovídající jednotlivým paprskům jsou téměř rovnoběžné, stačí o světle uvažovat jako o skalární komplexní vlně, pro jejíž reálnou a imaginární složku platí

$$a_r = A \frac{d}{r^2} \cos \varphi \quad (3.24)$$

$$a_i = A \frac{d}{r^2} \sin \varphi, \quad (3.25)$$

kde  $A$  je amplituda úměrná odmocnině z intenzity uvažovaného paprsku.

Vlny vycházející z celé plochy čočky spolu interferují a intenzitu záření v daném bodě lze určit jako kvadrát absolutní hodnoty součtu příspěvků jednotlivých vln. Předpokládaná fluorescence (TALIF) je opět úměrná kvadrátu této intenzity.

Model rozšířený o započítání vlnových vlastností laserového záření byl opět simulován pomocí pythonovského skriptu.

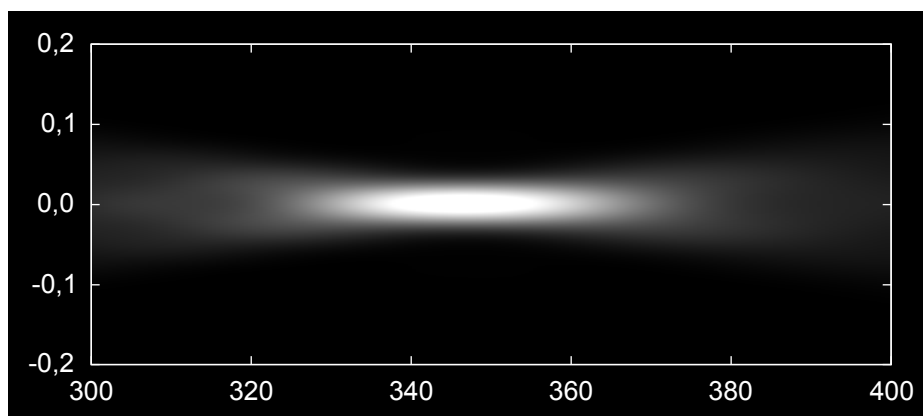
```
import math, Image
# Analytické modelování chodu paprsku čočkou
R1 = 0.160445 # Polomer krivosti 1. rozhraní
c2 = 0 # Krivost 2. rozhraní (1/R2)
t = 0.0035 # Tloušťka čočky
n1 = 1.0 # Index lomu vzduchu
n2 = 1.4584 # Index lomu skla
U1 = 0 # Svazek rovnoběžný s optickou osou
n = 100 # Počet modelovaných paprsků
o = 360 # Počet uhlových elementů
lamb = 205E-9 # Vlnová délka
pole = [[() for j in range(o)] for i in range(n)]
for i in range(n):
    Q1 = 0.002*i/n # Vzdálenost paprsku od optické osy
    # Lom na 1. rozhraní
    I1 = math.asin(Q1/R1 + math.sin(U1))
    y1 = Q1 # y-ová souřadnice 1. lomu
    z1 = -t+R1*(1-math.cos(I1)) # z-ová souřadnice 1. lomu
    I1p = math.asin(n1*math.sin(I1)/n2)
    U1p = U1-I1 + I1p
    Q1p = Q1 * (math.cos(U1p) + math.cos(I1p)) / (math.cos(U1) + math.cos(I1))
    # Cesta k 2. rozhraní
    Q2 = Q1p + t*math.sin(U1p)
    U2 = U1p
    # Lom na 2. rozhraní
    I2 = math.asin(Q2*c2 + math.sin(U2))
    # y2 = R2*math.sin(I2-U1p) # y-ová souřadnice 2. lomu
    # z2 = R2*(1-math.cos(I2-U1p)) # z-ová souřadnice 2. lomu
    y2 = y1-z1*math.tan(U1p) # y-ová souřadnice 2. lomu pro R2 = nekonečno
    z2 = 0 # z-ová souřadnice 2. lomu pro R2 = nekonečno
    delta = n1*z1 + n2*math.sqrt((z2-z1)**2+(y2-y1)**2) # Optická dráha
    gauss = math.exp(-(2.0*i/n)**2) # Gaussovský profil
    for j in range(o):
        psi = 2*math.pi*j/o
        pole[i][j] = (y2*math.sin(psi), y2*math.cos(psi), z2, delta, math.sqrt
            (i*gauss/2)) # Uložení vypočítaných hodnot (x, y, z, fázový posun,
            amplituda)
# Numericky modelovaná fluorescence
p = 500 # Počet kroků pro vzdálenost od optické osy
m = 200 # Počet kroků pro vzdálenost od čočky
img = Image.new("I", (m, p))
intenzita = [0 for k in range(p)]
for h in range(m):
    d = 0.3 + 0.1*h/m # Vzdálenost od čočky
    for k in range(p):
        y = 0.0002*k/p # Vzdálenost od optické osy
        ar = 0
        ai = 0
```

```

for i in range(n):
    for j in range(o):
        r2 = pole[i][j][0]**2+(y-pole[i][j][1])**2+(d-pole[i][j][2])
            **2 # Kvadrat vzdalenosti
        phi = 2*math.pi*(n1*math.sqrt(r2)+pole[i][j][3])/lamb # Faze
            vlny
        ar += pole[i][j][4]*math.cos(phi)/r2 # Realna slozka vlny
        ai += pole[i][j][4]*math.sin(phi)/r2 # Imaginarni slozka vlny
    intenzita[k] = d**2*(ar**2 + ai**2) # Intenzita zarení v danem bode
    img.putpixel((h, k), intenzita[k]/100000) # Zapsani intenzity do
        obrazu
print d, sum([intenzita[k]*k for k in range(1, p)] + [intenzita[0]/8]),
    sum([intenzita[k]**2*k for k in range(1, p)] + [intenzita[0]**2/8]) #
    Vypsani celkoveho vykonu (mel by byt konstantni) a intenzity TALIF pro
    danou vzdalenost od cocky
img.save("wavetrace2_4.tif", "TIFF") # Ulozeni obrazu

```

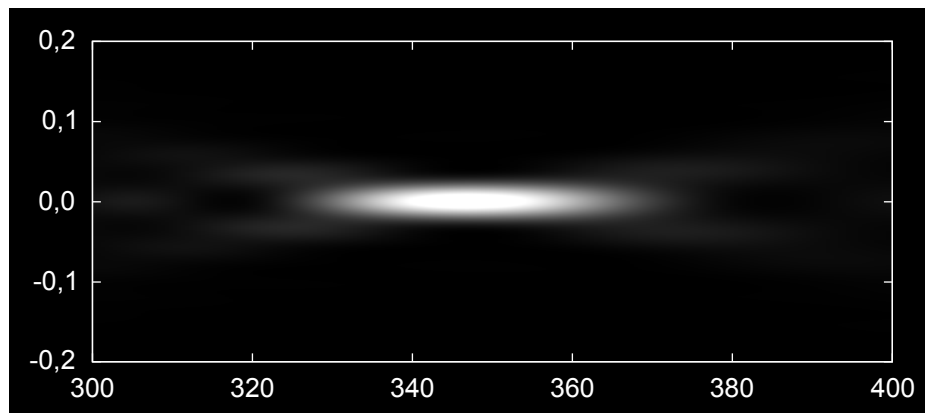
Protože bylo možno provádět výpočet pouze pro konečné množství bodů, zatímco se záření šíří do všech směrů, byl kromě předpokládané intenzity fluorescence počítán také celkový výkon laseru v uvažovaném kruhovém výřezu a bylo hlídáno, aby byl pro všechny uvažované vzdálenosti od čočky přibližně konstantní. Pro lepší ilustraci tvaru laserového svazku byl vedlejším výstupem také obraz s rozložením intenzity laserového záření v rovině, jíž prochází optická osa (obrázky 3.12–3.15).



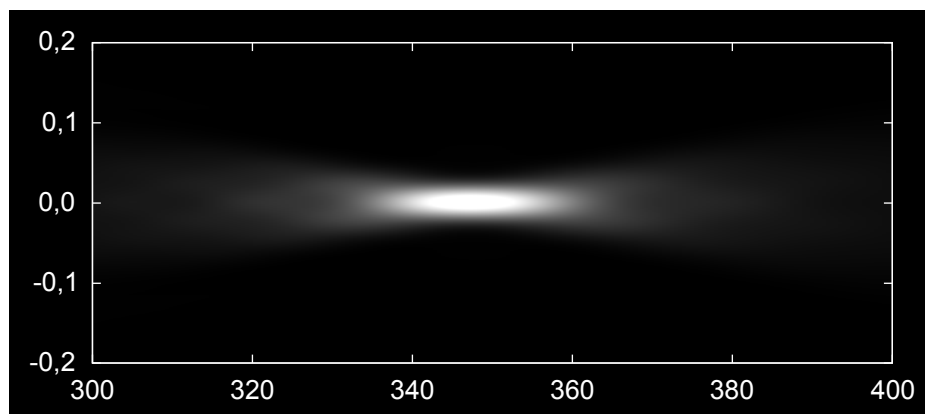
Obrázek 3.12: Grafické znázornění modelovaného průběhu laserového svazku v závislosti na vzdálenosti od čočky pro Gaussův profil průměru 2,4 mm. Osa jsou uvedeny v milimetrech, svislá osa je oproti vodorovné 100× roztažená.

Jak by vypadalo pro tyto případy rozložení fluorescenčního signálu pro různé profily laserového svazku, je zobrazeno na obrázcích 3.16 a 3.17.

U plochého profilu jsou patrná interferenční maxima a minima způsobená vlivem ostré hranice svazku (obrázky 3.13 a 3.15). Naproti tomu gaussovský profil s neostrou hranicí svazku tento jev nezpůsoboval. Vliv interferenčních

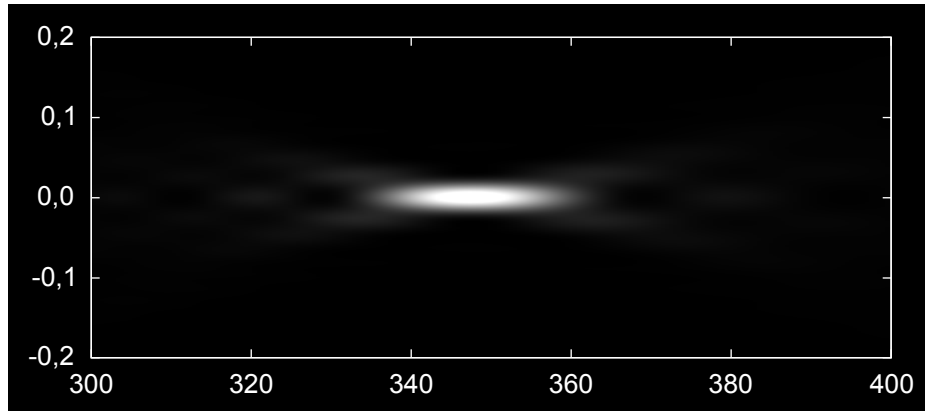


Obrázek 3.13: Grafické znázornění modelovaného průběhu laserového svazku v závislosti na vzdálenosti od čočky pro plochý profil průměru 2,4 mm. Osy jsou uvedeny v milimetrech, svislá osa je oproti vodorovné 100× roztažená.

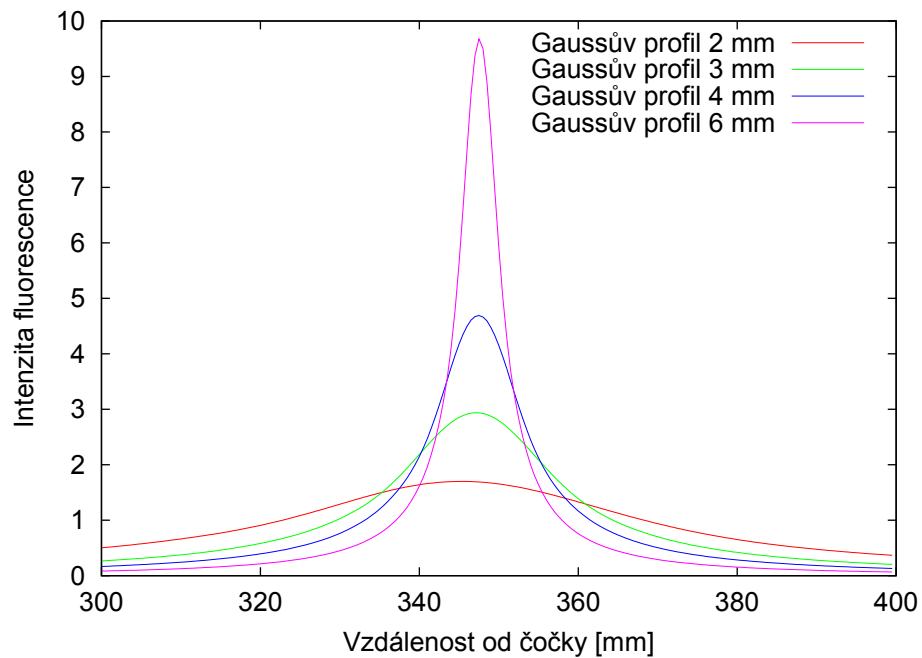


Obrázek 3.14: Grafické znázornění modelovaného průběhu laserového svazku v závislosti na vzdálenosti od čočky pro Gaussův profil průměru 3,1 mm. Osy jsou uvedeny v milimetrech, svislá osa je oproti vodorovné 100× roztažená.

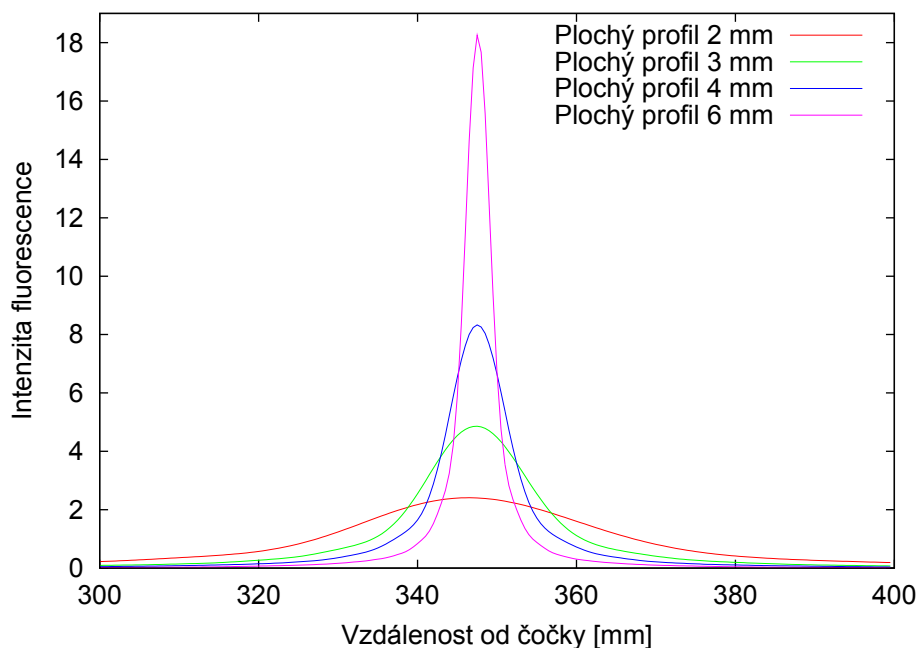




Obrázek 3.15: Grafické znázornění modelovaného průběhu laserového svazku v závislosti na vzdálenosti od čočky pro plochý profil průměru 3,1 mm. Osy jsou uvedeny v milimetrech, svislá osa je oproti vodorovné 100× roztažená.



Obrázek 3.16: Modelovaná závislost intenzity TALIF na vzdálenosti od čočky pro různé průměry gaussovského profilu laserového svazku.

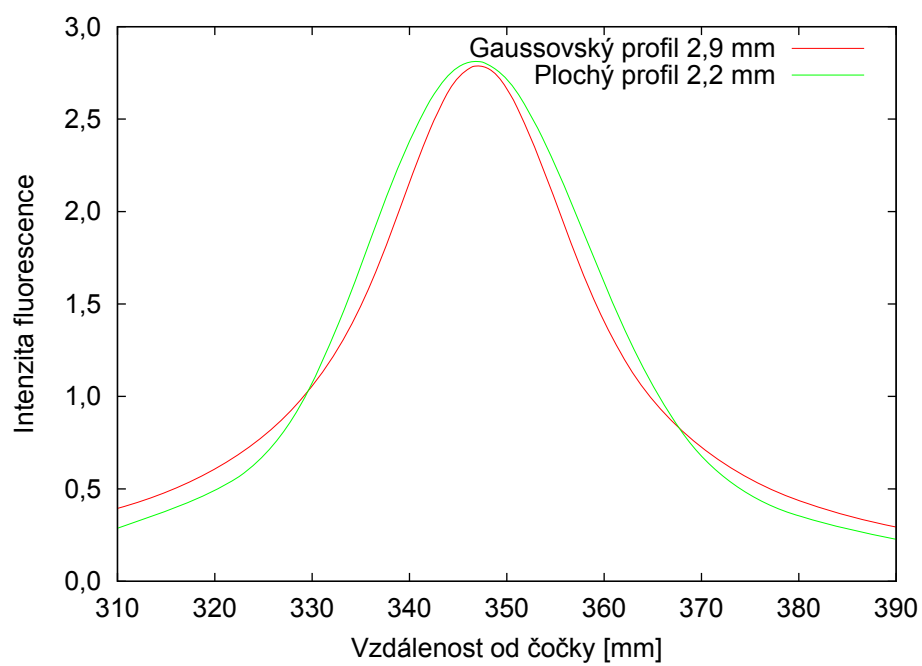


Obrázek 3.17: Modelovaná závislost intenzity TALIF na vzdálenosti od čočky pro různé průměry plochého profilu laserového svazku.

minim a maxim se však v modelovaném průběhu intenzity fluorescence neprojevil, a tak jediným podstatným rozdílem mezi oběma modelovanými profily byl ostřejší průběh v případě gaussovského profilu svazku (obrázek 3.18).

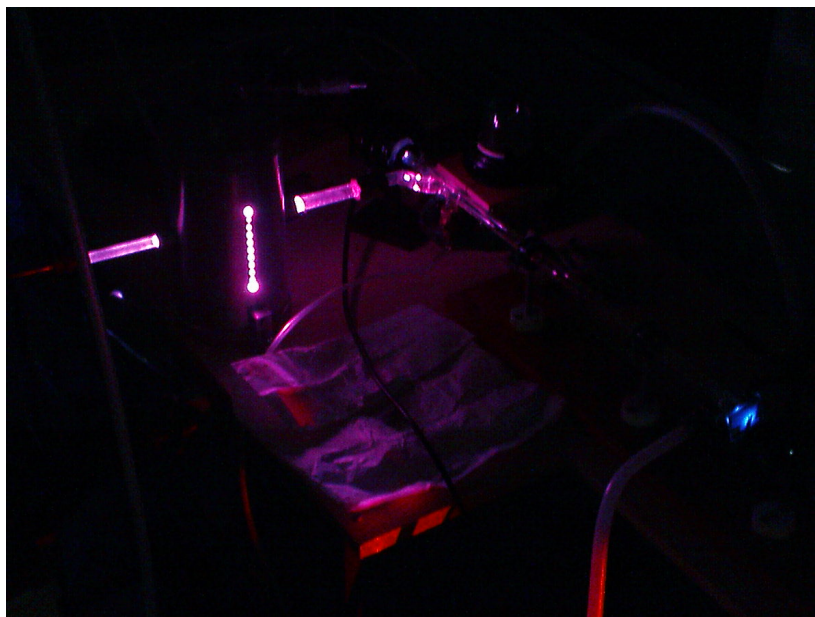
Samotný vliv vlnové podstaty laserového záření má tedy dopad na délku oblasti s fluorescencí takový, že ta s klesajícím průměrem laserového svazku roste, a to přibližně nepřímo úměrně kvadrátu průměru. Pro gaussovský profil laserového svazku průměru 3 mm je délka fluorescenční oblasti (bráno jako FWHM) rovna 24 mm, pro plochý profil 16 mm.

Teoretický model ukázal, že vlnová povaha laserového záření (i přes jeho krátkou vlnovou délku) bude mít na výsledné rozložení fluorescence o mnoho větší vliv, než sférická vada použité čočky.



Obrázek 3.18: Rozdíl mezi modelovanými průběhy fluorescence u gaussovského a plochého profilu laserového svazku. Oba dva jsou normovány tak, aby jejich průměrná hodnota v intervalu 300–400 mm byla rovna jedné.

## 3.4 Experiment



Obrázek 3.19: Fotografie aparatury při probíhajícím měření. V pravé části je patrná namodralá fluorescence listu papíru použitého jako clonka.

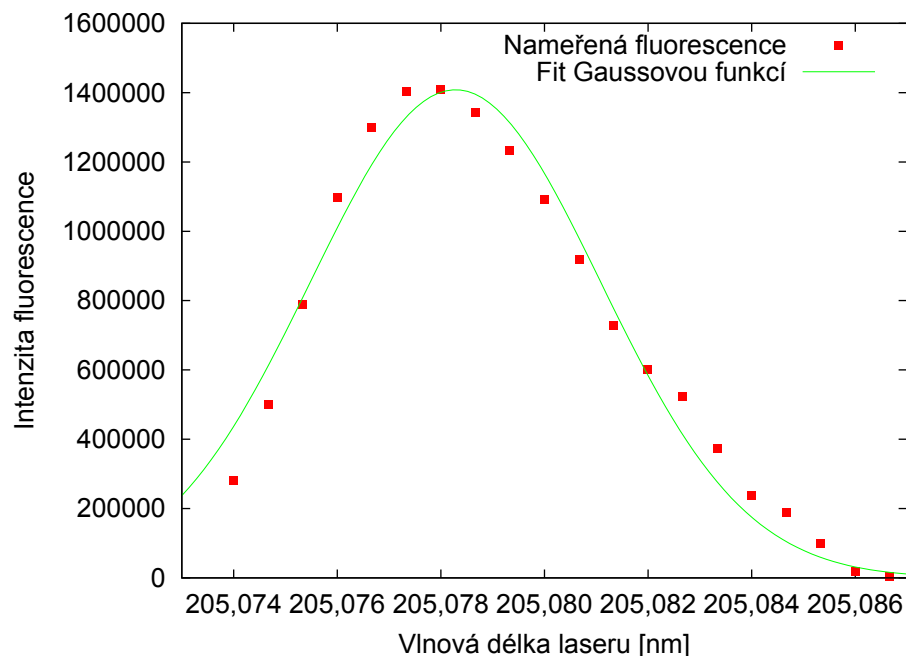
### 3.4.1 Měření intenzity TALIF v závislosti na vlnové délce laseru

Pro vznik fluorescence bylo nejdříve třeba najít optimální vlnovou délku laseru. Proto byl proveden orientační sken nejdříve v širším okolí 205 nm a po detekci fluorescence byl rozsah skenovaných vlnových délek zúžen na 205,073–205,087 nm (barvivový laser ve skutečnosti skenuje od vyšší vlnové délky k nižší, tedy od 615,26 k 615,22 nm). Aby byla jistota zachycení fluorescenčního signálu, byla zvolena integrační doba  $2 \mu\text{s}$  a na čipu CCD bylo akumulováno 1000 snímků. Rozsah vlnových délek byl rozdělen na 20 kroků (po  $2/3$  pm). V době experimentu nepracovalo správně měření vlnové délky pomocí vlnoměru LLOCK a ta tedy může být oproti skutečnosti v řádu pikometrů posunutá. Co je ale z měření patrné, je šířka a profil absorpční čáry vodíku, tedy oblasti vlnových délek, ve které probíhá fluorescence. Protože v tomto případě dávalo odečtení temného snímku záporné hodnoty a nebylo tedy možné přímo stanovit absolutní výšku absorpční čáry, byl pro snazší vyhodnocování naměřenými daty

proložení gaussovským profilem (obrázek 3.20). Pomocí něj byla stanovena šířka absorpční čáry vodíku (FWHM), která byla rovna polovině z naměřených 6,6 pm (jednalo se o absorpci dvojice fotonů), tedy 3,3 pm. Spektrální šířka čáry laseru je v okolí 205 nm rovna 0,25 pm a nemá tedy na toto měření velký vliv. Naměřená absorpční čára ve skutečnosti nemá přesně gaussovský profil, ale u dolního kraje vlnových délek je strmější než u horního. Toto je způsobeno poklesem intenzity laseru při přechodu od delších po kratší vlnové délky a není tedy zřejmě vlastností samotné absorpční čáry. Je-li zanedbána přirozená šířka spektrální čáry, podílí se na jejím rozšíření zejména Dopplerův jev způsobený neuspořádaným pohybem atomů a dále srážky atomů způsobující tzv. tlakové rozšíření. Pokud by bylo bráno v potaz pouze dopplerovské rozšíření absorpční čáry, odpovídala by naměřená šířka teplotě atomů vodíku

$$T = \left( \frac{\Delta\lambda}{2\lambda} \right)^2 \cdot \frac{mc^2}{2 \ln 2 \cdot k_B} = 2036 \text{ K.} \quad (3.26)$$

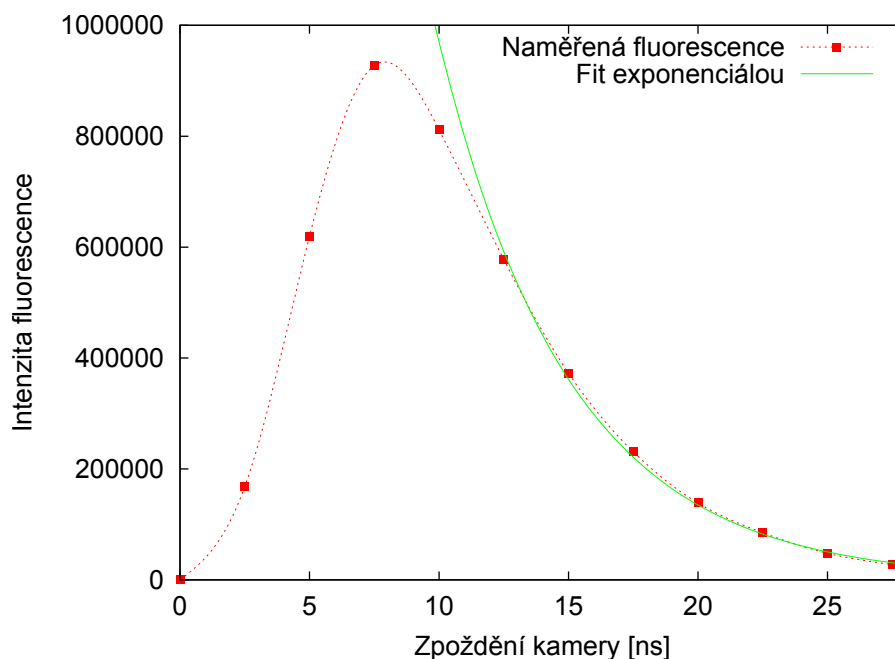
Takto vysoká teplota je však v dohasínajícím plazmatu velmi nepravděpodobná a ostatní vlivy rozšíření čáry tedy nelze zanedbat.



Obrázek 3.20: Závislost intenzity TALIF na vlnové délce laseru.

### 3.4.2 Měření intenzity TALIF v závislosti na čase

Pro omezení šumu z měření (způsobeného příliš dlouhou integrační dobou) bylo třeba najít, v jakém časovém okamžiku k fluorescenci dochází a jakou dobu trvá. Proto byla zafixována vlnová délka laseru na 205,0777 nm (resp. vlnová délka barvivového laseru na 615,233 nm) a doba expozice byla postupně zkracována, až na konečných 5 ns. Takto byl procházen interval zpoždění 650–680 ns vůči signálu z výstupu laseru (synchronizovaného s Q-spínáním) v krocích po 2,5 ns. Data byla vynesena do grafu na obrázku 3.21. Postupný nárůst intenzity fluorescence během prvních 7,5 ns odpovídá (s ohledem na pětinanosekundovou dobu expozice) délce laserového pulsu – 7–9 ns.



Obrázek 3.21: Závislost intenzity TALIF na čase.

Protože pohasínání fluorescence mělo velmi přesně exponenciální průběh, bylo možno fitem snadno stanovit střední dobu života excitovaných vodíkových atomů. Proložená exponenciála měla tvar

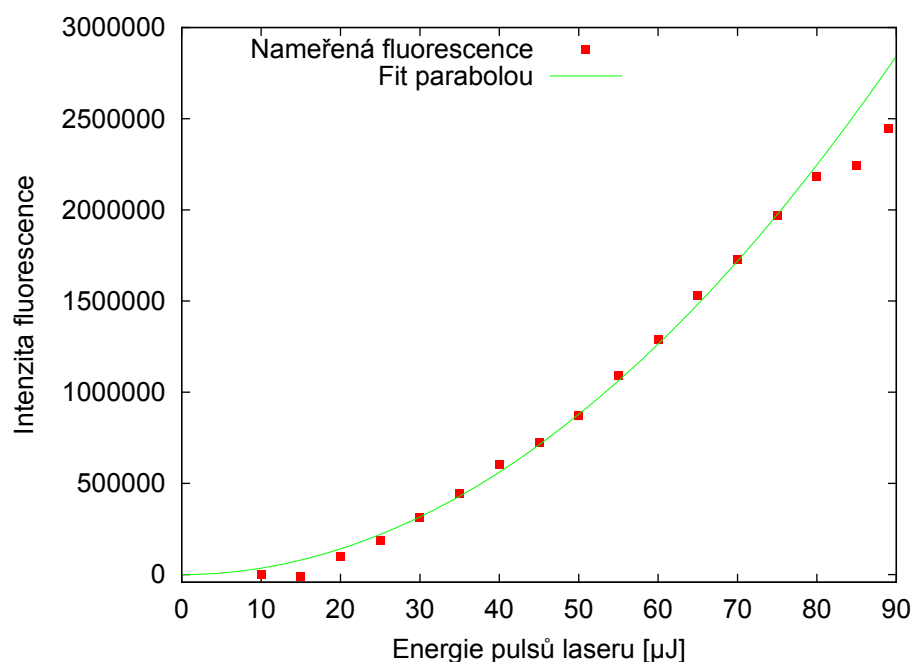
$$I(t) = 6,9636 \cdot 10^6 \cdot e^{-0,19717t} \quad (3.27)$$

a střední doba života (definovaná jako čas, za který klesne počet částic e-krát) je tedy rovna  $1/0,19717 = 5,07$  ns, což je přibližně dvakrát méně, než střední radiační doba na čáře  $H\alpha$ , a na zhášení se tedy s jistotou podílí i jiné procesy, zejména srážky.

### 3.4.3 Měření intenzity TALIF v závislosti na energii laseru

Dále bylo třeba ověřit, zda u TALIF nedochází k saturaci, a zda je tedy intenzita fluorescence úměrná kvadrátu energie (resp. hustoty energie) budícího laserového svazku. Proto byla naměřena série snímků při regulování výkonu laseru od jeho maximálních hodnot až po malé hodnoty, při nichž nebyla fluorescence měřitelná.

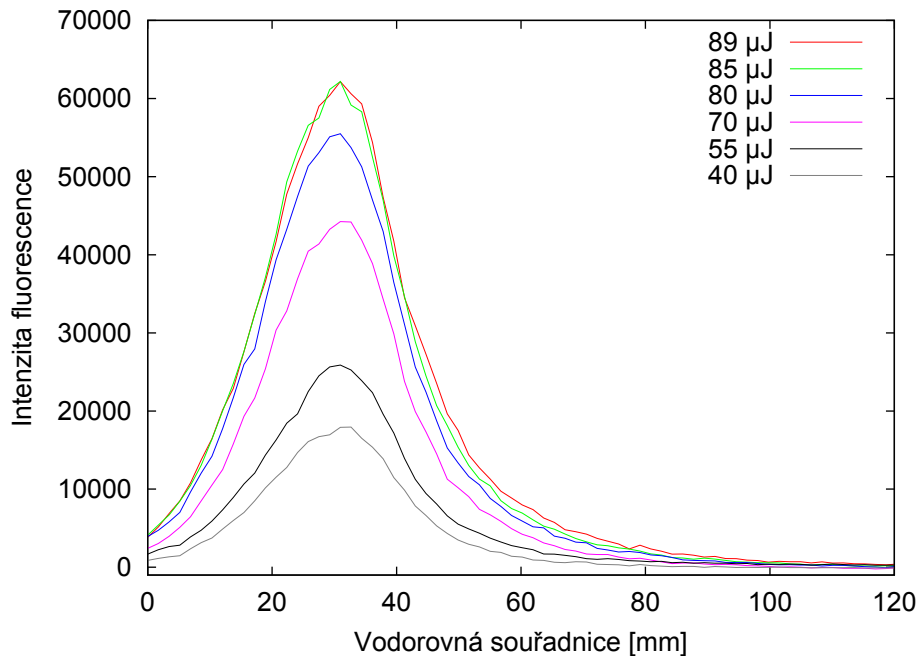
Doba expozice byla zvolena tak, aby zahrnovala celý časový vývoj, a byl vždy počítán průměr z pěti snímků. Energie laserových pulsů, měřená po průchodu trubicí s plazmatem, byla regulována v sedmácti krocích v rozmezí 10–89  $\mu\text{J}$ . Pro určení intenzity ze snímků byl vždy vybrán dostatečně široký pás podél laserové stopy a v něm byly sečteny hodnoty všech obrazových bodů kromě těch, o kterých bylo pomocí temných snímků prokázáno, že mají velkou náchylnost k šumu.



Obrázek 3.22: Závislost intenzity TALIF na energii laserových pulsů.

Graf závislosti intenzity TALIF na energii laserových pulsů je na obrázku 3.22. Hodnotami v rozmezí energie 10–80  $\mu\text{J}$  byla proložena kvadratická závislost a je vidět, že se od ní naměřená data příliš neodchylují. Nejvyšší dvě naměřené hodnoty již tento trend příliš nenásledují a měřená fluorescence je

slabší, než by odpovídalo předpokladu. Tento jev mohl být způsoben faktem, že při měření nebylo snadné dlouhodobě udržet laser na plném výkonu, ale nelze vyloučit ani vliv případné saturace. Proto byl proveden rozbor profilu intenzity fluorescence podél laserového svazku.



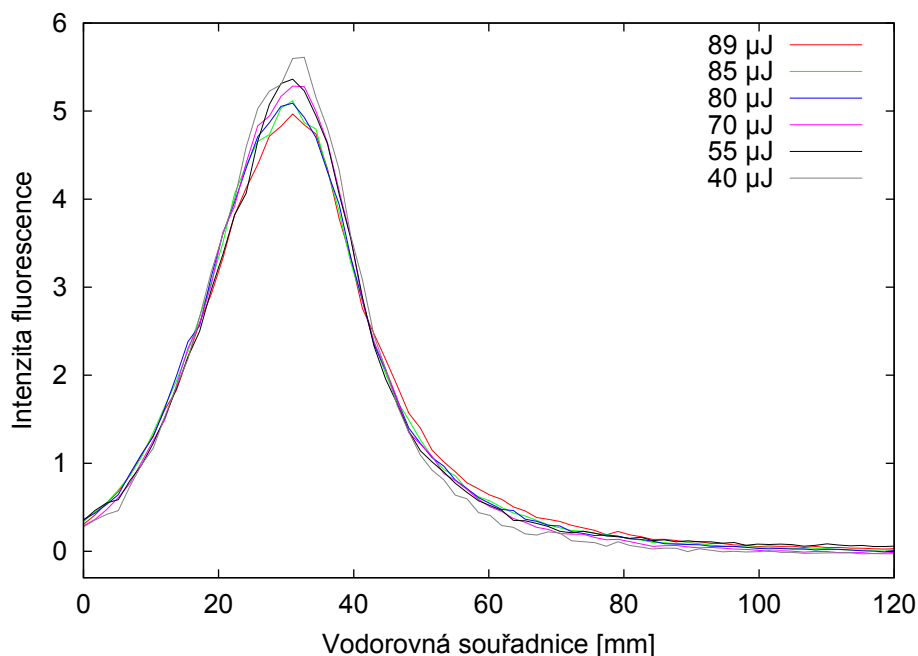
Obrázek 3.23: Intenzita naměřené fluorescence jako funkce vodorovné souřadnice.

Grafy intenzity naměřené fluorescence jako funkce vodorovné souřadnice pro několik vybraných energií laserových pulsů jsou na obrázku 3.23. Z grafu je patrné, že délka oblastí s fluorescencí je v řádu desítek milimetrů, tedy taková, které řádově odpovídá teoretický model po zahrnutí vlnových vlivů laserového světla. Další, čeho si lze všimnout, je, že naměřené závislosti pro dva nejvyšší výkony se neliší svou výškou, ale pouze šířkou profilu, a vypadá to tedy, že pro nejvyšší intenzitu již docházelo k saturaci.

Pro přehlednost byly do grafu vyneseny tytéž závislosti, ovšem tentokrát normované tak, aby integrál pod křivkou byl u všech shodný (obrázek 3.24). Zde už je jasně vidět, že s rostoucí energií laseru roste šířka a naopak klesá výška takto normovaných fluorescenčních profilů.

Pro tři vybrané energie pulsů byla naměřená data proložena výsledky teoretického modelu z kapitoly 3.3. Z grafu na obrázku 3.25 plyne, že naměřená data přibližně odpovídají modelované fluorescenci pro plochý laserový svazek

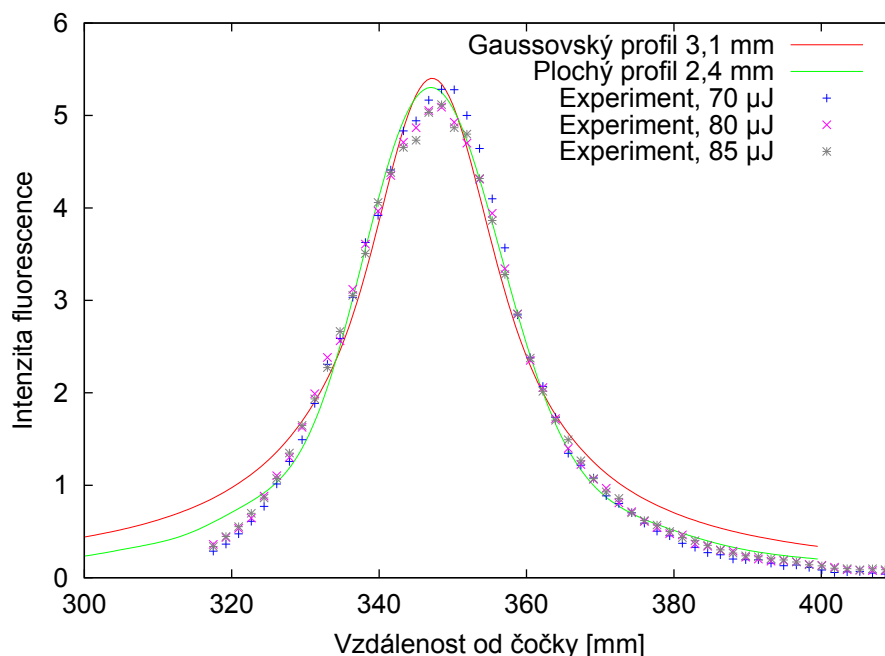




Obrázek 3.24: Normovaná intenzita naměřené fluorescence jako funkce vodorovné souřadnice.

průměru 2,4 mm. Protože ale výrobce udává, že by měl mít svazek laseru gaussovský profil, byl daty proložen i tento případ, ale korelace s měřením je zde o poznání horší. Teoretický model nebral v úvahu další vlivy na výsledný tvar svazku, jako například náhodnou křivost lámavých ploch čočky a křemenného okénka nebo drobné změny indexu lomu okolního vzduchu i plynu v aparatuře vlivem rozdílů teplot. I přesto je podoba naměřených a modelovaných dat velmi dobrá.

Zda při měření skutečně docházelo k saturaci, bude třeba v budoucnosti podrobit dalšímu zkoumání. Důvodem pro vznik saturace mohlo být snížení koncentrace atomů vodíku v základním stavu v oblasti nejvyšší intenzity laserového záření a dále jevy popsané v podkapitole 3.1.3. Mohlo se tedy jednat o fotoionizaci excitovaných atomů vodíku, ke které dochází absorpcí třetího fotonu laserového záření (REMPI). Také však mohlo jít o zesílenou stimulovanou emisi ve směru laserového záření – TALISE (podél laserového svazku je nejvyšší koncentrace excitovaných vodíkových atomů a vznik stimulované emise je zde nejpravděpodobnější), kterou kamera umístěná kolmo k laserovému svazku nedokáže zachytit. Naopak může laser fotodisociací uměle zvyšovat koncentraci měřených částic. Kromě popisovaných jevů vedoucích k saturaci však může být důvodem k pozorovaným změnám také drobná odchylka geometrie laserového



Obrázek 3.25: Modelované závislosti proložené normovanými naměřenými daty.

svazku při změně výkonu laseru.

### 3.5 Shrnutí výsledků měření TALIF

Podařilo se naměřit dvoufotonovou fluorescenci (TALIF) vodíku, který patří mezi prvky s nejvyšší excitační energií (přes 12 eV). Díky tomu se ukázala tato metoda jako vhodná pro další využití při měření koncentrací lehkých částic v základním stavu, a to nejen kvalitativní, ale při použití vhodné kalibrace také kvantitativní. V průběhu měření se Bc. Janu Voráčovi podařilo změřit též fluorescenci dusíku, což byl také plyn, který byl v této práci (ve směsi s vodíkem) zkoumán, a toto měření popisuje ve své diplomové práci.

Za daného tlaku (30 Pa) byla střední doba života excitovaného stavu přibližně 5,1 ns a spektrální šířka absorpčního přechodu použitého k excitaci 6,6 pm. Prostorové rozložení fluorescence se podařilo dobře popsat modelem, který bere v potaz vlnovou povahu laserového záření.

# Kapitola 4

## Závěr

V rámci této práce byla nejdříve pomocí čtveřice metod provedena diagnostika vysokofrekvenčního kapacitně vázaného nízkotlakého výboje ve vodíku a jeho směsi s dusíkem.

Optická diagnostika časového vývoje vodíkového výboje pomocí ICCD kamery zviditelnila děje, které v průběhu každé periody probíhají. Nejdříve jsou z blízkosti horní elektrody vlivem jejího záporného potenciálu rychlostí rádu milionů  $\text{ms}^{-1}$  vypuzeny elektrony, které způsobují srážkami excitaci vodíkových atomů. Při poklesu záporného potenciálu vznikne u elektrody oblast kladného náboje, která urychlí elektrony opačným směrem, což opět vede k excitaci. Kromě toho je zejména při vyšších tlacích patrný vliv gama procesů. Při zvyšování tlaku je viditelný přechod od globálního k lokálnímu chování výboje způsobený kratší volnou dráhou elektronů.

Měření charakteristik jednoduchou Langmuirovou sondou prokázalo vliv příměsi dusíku do vodíkového plazmatu na veličiny, jako je potenciál plazmatu, plovoucí potenciál, koncentrace elektronů a jejich střední energie. Za tlaků 4,5 a 10 Pa byl pozorován nárůst koncentrace elektronů na úkor jejich střední energie, při tlaku 34 Pa mělo přidání malého množství dusíku opačný vliv. Koncentrace volných elektronů rostla také s tlakem uvnitř reaktoru, a to opět na úkor jejich střední energie.

Hmotnostní spektroskopie neutrálních částic a kladných iontů ukázala, které částice jsou v plazmatu dominantní (z iontů to byly především  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  a při vyšším podílu dusíku také  $\text{N}_2^+$ ). Ze změn v relativních koncentracích měřených iontů při přidávání dusíku do výboje bylo možné odhadnout, jaké v plazmatu probíhají chemické reakce a jak jsou ovlivněny zastoupením obou plynů.

Z emisních spekter naměřených optickým spektrometrem, resp. ze vzájemného poměru čar jak atomárního vodíku (Balmerova série), tak i molekul

H<sub>2</sub> (Fulcherovy přechody) mohly být určeny další veličiny popisující chování plazmatu. Počítána byla vibrační a rotační teplota molekul H<sub>2</sub>, teplota nabuzení vodíkových atomů a stupeň disociace vodíku. I v tomto případě byl zkoumán vliv připouštění dusíku do vodíkového výboje a závislost na tlaku v reaktoru. Přidaný dusík způsobuje pokles vibrační a nárůst rotační teploty molekul H<sub>2</sub>, teploty nabuzení vodíkových atomů i stupně disociace vodíku. Zvyšování tlaku způsobuje růst rotační teploty a pokles teploty nabuzení i stupně disociace.

Hlavním tématem této práce však byla laserem buzená fluorescence plazmatu. Jde o metodu, která umožňuje neinvazivním způsobem měřit mimo jiné koncentrace radikálů nebo částic metastabilním stavu. Konkrétně se podařilo naměřit fluorescenci vodíkových atomů excitovaných absorpcí dvojice fotonů (TALIF) o vlnové délce 205,08 nm. Fluorescenční záření na čáře H $\alpha$  bylo snímáno kolmo na laserový svazek ICCD kamerou.

Přeladováním vlnové délky laseru bylo možné určit šířku a tvar absorpční spektrální čáry vodíku. Naměřená šířka čáry byla přibližně 3,3 pm. Přibližný tvar absorpční čáry odpovídal Gaussovu profilu, avšak projevil se zde zřejmě pokles intenzity laseru při přeladování směrem ke kratším vlnovým délkám.

Dále byl snímán časový vývoj fluorescence. Ten ukázal, že pokles intenzity fluorescenčního záření je v čase dán exponenciální závislostí. Z ní byla určena střední doba života excitovaných částic, která byla rovna 5,07 ns. Toto je přibližně dvakrát méně, než je udáváno pro střední radiační dobu na čáře H $\alpha$ , a tedy se na depopulaci excitovaného stavu významně podílely i další procesy.

Posledním měřením bylo zjišťování závislosti intenzity fluorescenčního záření na výkonu laseru. Předpokládaná kvadratická závislost byla velmi dobře splněna při nižších výkonech, avšak výsledky z měření při maximálním výkonu laseru ukázaly malý pokles oproti předpokládané úrovni. Následně byl podrobněji zkoumán profil fluorescenční stopy při jednotlivých výkonech laseru a také ten prokázal mírný pokles intenzity v oblasti nejužšího profilu fokusovaného laserového svazku při vyšších výkonech laseru. Měření bylo také porovnáváno s teoretickými modely. O tom, zda jde opravdu o saturaci způsobenou jevy, jako je REMPI nebo TALISE, nebo jde pouze o změnu profilu stopy laseru, ovšem rozhodne až budoucí měření.

# Literatura

- [1] Lang N., Lavrov B.P., Roepcke J.: *Spectroscopic determination of the dissociation degree in pulsed plasmas containing hydrogen*, Proceedings of Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics IV, 2001.
- [2] Lavrov B.P., Proshikhin V.P.: *Electronic excitation in hydrogen gas-discharge low-pressure plasma*, Optics and Spectroscopy 64: 298–301, 1988.
- [3] Schulze J., Heil B. G., Duggenhoelscher D., Mussenbrock T., Brinkmann R. P., Czarnetzki U.: *Electron beams in asymmetric capacitively coupled radio frequency discharges at low pressures*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 042003, 2008.
- [4] Schulze J., Donkó Z., Heil B. G., Luggenhoelscher D., Mussenbrock T., Brinkmann R. P., Czarnetzki U.: *Electric field reversals in the sheath region of capacitively coupled radio frequency discharges at different pressures*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, 105214, 2008.
- [5] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.: *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & sons, inc., New Plasma Sources SciY-ork, 1994.
- [6] Deegan C. M., Goss J. P., Vender D., Hopkins M. B.: *Measurement of the electron energy distribution function in an argon radio-frequency discharge in  $\gamma$  Mode*, Applied Physics Letters 74, 1969–1971, 1999.
- [7] Godyak V. A., Piejak R. B., Alexandrovich B. M.: *Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges*, Science & Technology 1, 36–58, 1992.
- [8] Schulze J., Donkó Z., Luggenhölscher D., Czarnetzki U.: *Different modes of electron heating in dual-frequency capacitively coupled radio frequency discharges*, Plasma Sources Science and Technology 18, 034011, 2009.

- [9] Dvořák P.: *Measurement of plasma potential waveforms by an uncompensated probe*, Plasma Sources Sci. Technol. 19, 025014, 2010.
- [10] Tatarova E., Stoykova E., Bachev K., Zhelyazkov I.: *Effects of nonlocal electron kinetics and transition from  $\alpha$  to  $\gamma$  regime in an RF capacitive discharge in nitrogen*, Transactions on Plasma Science 26, 167–174, 1998.
- [11] Chen F.F.: chapter *Electric Probes*, Plasma diagnostics techniques (ed. Huddlestone R. H., Leonard S. L.), Academic Press, New York, 1965.
- [12] Dvořák P.: *Komplexní diagnostika reaktivního plazmatu vodíkového výboje*, Dizertační práce, PřF MU, Brno, 2005
- [13] Dvořák P., Janča J., Oral M.: *Energy dependence of the sensitivity of an ion energy and mass spectrometer*, Czechoslovak Journal of Physics 56B, 702–706, 2006.
- [14] Tatarova E., Dias F. M., Gordiets B., Ferreira C. M.: *Molecular dissociation in  $N_2$ - $H_2$  microwave discharges*, Plasma Sources Science and Technology 14, 19–31, 2005
- [15] Scherentz V., Henrion G.: *Influence of hydrogen on molecular ions  $N_2^+$  ( $X^2\Sigma_g^+$ ) and  $N_2^+$  ( $B^2\Sigma_u^+$ ) kinetic processes in direct current and direct current-pulse  $N_2$ - $H_2$  glow discharges*, Plasma Sources Science and Technology 9, 32–36, 2000
- [16] Qing Zhou, Otorbaev D. K., Brussaard G. J. H., van de Sanden M. C. M., Schram D. C.: *Diagnostics of the magnetized low-pressure hydrogen plasma jet: Molecular regime.*, Journal of Applied Physics, 80: 1312–1324, 1996.
- [17] Astashkevich S. A., Käning M., Käning E., Kokina N. V., Lavrov B. P., Ohl A., Röpcke J.: *Radiative characteristics of  $3p \Sigma, \Pi; 3d \Pi^-, \Delta^-$  states of  $H_2$  and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 56: 725–751, 1996.
- [18] Tatarova E., Dias F. M., Gordiets B., Ferreira C. M.: *Molecular dissociation in  $N_2$ - $H_2$  microwave discharges*, Plasma Sources Science and Technology 14, 19–31, 2005.
- [19] Mosbach T.: *Effects of foreign gases on  $H^-$  formation in a magnetic multipole hydrogen plasma source*, Plasma Sources Science and Technology 14, 351–362, 2005.

- 
- [20] Lang N., Lavrov B. P., Röpcke J.: *Spectroscopic determination of the dissociation degree in pulsed plasmas containing hydrogen*, In Proceedings of Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics IV, 2001.
- [21] Dvořák P., Doležal V., Mrázková M., Kudrle V., Tálský A., Janča J.: *EPR measurements in hydrogen post-discharge*, Czechoslovak Journal of Physics, C54, 539–543, 2004
- [22] Nagai H., Hiramatsu M., Hori M., Goto T.: *Etching organic low dielectric film in ultrahigh frequency plasma using  $N_2/H_2$  and  $N_2/NH_3$  gases* Journal of Applied Physics 94, 1362–1367, 2003
- [23] Voitsenya V.S., Masuzaki S., Motojima O., Sagara A., Jacob W.: *Impact of  $N_2+H_2$  mixture plasma on carbon-containing film*, Problems of Atomic Science and Technology 12, 141–143, 2006.
- [24] Amorim J., Baravian G., Jolly J.: *Laser-induced resonance fluorescence as a diagnostic technique in non-thermal equilibrium plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics 33 (2000) R51–R65
- [25] Chen R. S.: *Analytical Calculation of Spherical Aberration by Paraxial and Meridional Raytracing*, Asian Journal of Health and Information Sciences, Vol. 4, No. 2-3, (2009) 113–123