# Exp. metody a spec. praktikum A 2 Určení koncentrace kyslíkových radikálů pomocí aktinometrie

# 1 Úvod

Kyslíkové plazma nízkotlakého doutnavého výboje se často využívá při procesech plazmochemické depozice (PECVD) oxidových vrstev nebo plazmového leptání organických materiálů. Koncentrace kyslíkových radikálů je v těchto procesech samozřejmě důležitou veličinou ovlivňující výsledné vlastnosti deponované vrstvy či rychlost leptání. Změnou podmínek jakými jsou typ výboje, výkon, celkový či parciální tlak plynu můžeme koncentraci měnit a je tedy nutné ji měřit. Jednou z metod určujících koncentraci radikálů v plazmatu je aktinometrie.

# 2 Princip metody

Aktinometrie je metoda založená na porovnání intenzity emisní čáry radikálu a tzv. aktinometru - inertního plynu (většinou Ar) přidaného do plazmatu ve velmi malém množství [1, 2]. V principu umožňuje určit absolutní koncentraci vybraného radikálu, pokud známe všechny potřebné účinné průřezy a rozdělovací energii elektronů. Není to ovšem metoda univerzální a byla spolehlivě odzkoušena pouze pro kyslíkové a fluorové radikály.

#### 2.1 Energiové stavy atomu

Stav elektronu v atomu je popsán čtyřmi kvantovými čísly,  $n, l \leq n-1, |m| \leq l$  a  $s = \pm 1/2$ . Pro atom s jedním elektronem jsou stavy s různou energií určeny pouze kv. číslem n, takže každá energiová hladina je  $2n^2$  degenerovaná. Pro atom s více jak jedním elektronem je v případě modelu centrálního pole (vlnová fce je vyjádřena jako součin jedno-elektronových stavů) energie elektronu dána dvěma kvantovými čísly, n a l. Elektrony zaplňují hladiny od nejnižší energie takto:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$  atd. V této notaci číslo určuje hlavní kvantové číslo n, písmeno je přiřazeno vedlejšímu kvantovému číslu l (v pořadí s, p, d, f) a horní index určuje degeneraci podslupky, tj. počet elektronů v této podslupce je maximálně 2(2l + 1). Valenční elektrony jsou elektrony v poslední (většinou nekompletní) podslupce. Tyto elektrony určují chování atomu při srážkách a jiných procesech.

 $P\check{r}iklad$  1 Atomy vodíku, kyslíku a argonu mají elektronovou konfiguraci po řadě 1s,  $1s^22s^22p^4, 1s^22s^22p^63s^23p^6.$ Srážka s elektronem excituje atom argon do horní energiové hladiny

$$e + Ar \to Ar^* + e, \tag{1}$$

což odpovídá změně stavu valenčních elektronů

$$3p^6 \to 3p^5 4s^1. \tag{2}$$

Pro lehké prvky (přibližně  $Z \leq 40$ ) jsou energiové hladiny označeny hodnotami celkového orbitálního a spinového úhlového momentu L a S pro všechny valenční elektrony. Hladiny s různým L jsou značeny termy S, P, D, F analogicky jako pro jednoelektronovou terminologii l. Celočíselná nebo poloviční hodnota S je indikována horním indexem 2S + 1 vlevo od L. Tato hodnota zároveň udává multiplicitu termu, neboli degenerovanost hladiny. Degenerovanost je obvykle odstraněna slabou magnetickou interarkcí mezi orbitálním pohybem a spinem, takže vzniká jemná struktura hladin. Ta je definována kvantovým číslem J, které je zapsáno jako dolní index vpravo od L. Nabývá jakékoliv kladné hodnoty z intervalu L + S a |L - S|.

 $P\check{r}iklad$  2 Základní stavy vodíku, kyslíku a argonu v této notaci jsou označeny  $^2S_{1/2},$   $^3P_2,$   $^1S_0.$ 

**Pozor!** Často se také používá značení  $nl^{2S+1}L$ .

#### 2.2 Intenzita emisní čáry

Budeme předpokládat, že excitované stavy atomu  $X_i^*$  jsou obsazovány především nepružnou srážkou elektronu s atomem v základním stavu X:

$$e + X \xrightarrow{k_e^{X_i^*}} X_i^* + e \tag{3}$$

Excitované atomy potom de<br/>excitují zářivým přechodem ze stavu  $X_i^*$ na stav<br/>  $X_{i'}^*$ vyzářením kvanta energie (fotonu)

$$X_i^* \xrightarrow{A_{ii'}} X_{i'}^* + h\nu_{ii'} \tag{4}$$

nebo při nepružné srážce s jinou těžkou částicí (tzv. zhášení, angl. quenching).

$$X_i^* + Q \xrightarrow{k_Q^{X_i^*}} X + Q, \tag{5}$$

kde  $A_{ii'}$  je Einsteinův koeficient přechodu  $(i \to i')$ ,  $k_e^{X_i^*}$  a  $k_Q^{X_i^*}$  jsou rychlostní konstanty příslušných procesů. Pro intenzitu emisní čáry platí

$$I_{X_{ii'}} = [X_i^*] h \nu_{ii'} A_{ii'}, \tag{6}$$

kde  $[X_i^*]$  je koncentrace atomů v excitovaném stavu *i* a  $\nu_{ii'}$  je frekvence emitovaného fotonu. Koncentraci  $[X_i^*]$  zjistíme pomocí principu detailní rovnováhy

$$[X_i^*](\sum_j A_{ij} + \sum_Q [Q]k_Q) = [X]n_e k_e^{X_i^*},$$
(7)

kde  $\sum A_{ij}$  je suma všech radiativních přechodů z excitovaného stavu i, [Q], [X] a  $n_e$  jsou po řadě koncentrace částic Q, atomů X a elektronů. Proto můžeme intenzitu emisní čáry  $I_{X_{iii}}$  atomu X zapsat jako

$$I_{X_{ii'}} = C(\lambda_{ii'}) \frac{h\nu_{ii'} A_{ii'} k_e^{X_i^*} n_e}{(\sum_j A_{ij} + \sum_Q k_Q[Q])} [X]$$
(8)

 $C(\lambda_{ii'})$  je konstanta úměrná spektrální citlivosti měřícího přístroje pro vlnovou délku spektrální čáry  $\lambda ii'$ .

Ze vztahu (8) dostáváme pro poměr intenzit emisní čáry atomu X z hladiny i na i' a emisní čáry atomu Y z hladiny m na hladinu m'

$$\frac{I_{X_{ii'}}}{I_{Y_{mm'}}} = \frac{C(\lambda_{ii'})}{C(\lambda_{mm'})} \frac{\lambda_{mm'}}{\lambda_{ii'}} \frac{A_{ii'}}{A_{mm'}} \frac{k_e^{X_i^*}}{k_e^{Y_m^*}} \frac{(\sum_n A_{mn} + \sum_W k_W^{Y_m^*}[W])}{(\sum_j A_{ij} + \sum_Q k_Q^{X_i^*}[Q])} \frac{[X]}{[Y]},$$
(9)

kde  $C(\lambda_{mm'})$ ,  $\lambda_{mm'}$ ,  $A_{mm'}$ ,  $A_{mn}$ ,  $k_e^{Y_m^*}$ ,  $k_W^{Y_m^*}$  jsou veličiny odpovídající atomu Y a emisní čáře z hladiny *m* na hladinu *m'* a [*W*] je koncentrace těžkých částic, které mohou případně hrát roli při zhášení excitovaného stavu  $Y_n^*$ . Výhodou využití poměru intenzit spektrálních čar pro určení koncentrace atomů je odstranění závislosti na koncentraci elektronů. Takže pokud známe koncentraci jednoho druhu atomů a ostatní potřebné konstanty, můžeme koncentraci druhého druhu atomů vypočítat z poměru intenzit emisních čar.

Rychlostní koeficient procesu spojeného se srážkou je obecně dán jako střední hodnota

$$k = \langle v\sigma \rangle,\tag{10}$$

kde v je vzájemná rychlost nalétávajících částic a  $\sigma$  je účinný průřez srážky. Pokud uvažujeme srážku s elektrony, které jsou mnohem rychlejší než těžké částice, a předpokládáme sféricky symetrickou rozdělovací funkci, dostáváme

$$k_e^{X_i^*} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(v) v \sigma_e^{X_i^*}(v) v^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta \, dv, \tag{11}$$

což po substituci energie elektronů dává

$$k_e^{X_i^*} = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty \sigma_e^{X_i^*}(E) \sqrt{E} f(E) dE$$
 (12)

kde E je energie elektronů,  $\sigma_y^X(E)$  účinný průřez procesu y částice X a f(E) je kulově symetrická rozdělovací funkce energie elektronů. Budeme uvažovat Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí elektronů

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right),\tag{13}$$

kde m je hmotnost elektronu <br/>aT je teplota. Pro rozdělení energie elektronů můžeme p<br/>sát

$$f(E) = \frac{4\pi}{m} \sqrt{\frac{2}{m}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-E/kT},\tag{14}$$

takže rychlostní konstanta je dána vztahem

$$k(T) = \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi m}} \int_0^\infty \sigma_e^{X_i^*}(E) \sqrt{E} \, e^{-E/kT} dE.$$
(15)

Učinné průřezy musíme najít v některém z článků, nejlépe nejnovějším.

K výpočtu dále potřebujeme Einsteinovy koeficienty pravděpodobnosti přechodu, které můžeme najít např. v on-line databázi NIST Atomic Spectra Database Lines Form (vyhledávání ze startovací stránky NIST www.nist.gov ).

#### 2.3 Aktinometrie kyslíkových radikálů

V kyslíkovém výboji při našich podmínkách je vhodné pozorovat emisní čáry  $O({}^{3}P - {}^{3}S)$  na vlnové délce 844 nm či  $O({}^{3}P - {}^{5}S)$  na vlnové délce 777 nm. Pro naše měření si dále zvolíme pouze čáru na 844 nm. K excitaci na hladinu  $O(2p^{4}{}^{3}P)$  dochází především těmito dvěma způsoby:

• excitací atomu srážkou s elektronem

$$e + O(2p^{4} {}^{3}P) \xrightarrow{k_{e}^{3P}} O(3p^{3}P) + e$$
(16)

• disociativní excitací elektronem ze základní hladiny molekuly

$$e + O_2 \xrightarrow{k_{de}^{3P}} O + O(3p^3P) + e$$
 (17)

Excitovaný atom ztratí svou energii vyzářením kvant<br/>a $h\nu$ a přechodem na nižší hladinu

$$\mathcal{O}(3p^{3}P) \xrightarrow{\mathcal{A}_{ij}^{3P}} \mathcal{O}(3s^{3}S) + h\nu (844, 6 \,\mathrm{nm})$$
(18)

popřípadě srážkou s molekulou O<sub>2</sub>

$$O(3p^{3}P) + O_{2} \xrightarrow{k_{Q}^{3P}} O + O_{2}$$
 (19)

Přidáme-li do zkoumaného výboje argon, platí pro něj obdobně jako pro kyslík

• excitace

$$e + \operatorname{Ar}(1p_0) \xrightarrow{k_e^{2p_1}} \operatorname{Ar}(2p_1) + e$$
 (20)

• radiativní deexcitace

$$\operatorname{Ar}(2\mathbf{p}_{1}) \xrightarrow{\mathbf{A}_{ij}^{2\mathbf{p}_{j}}} \operatorname{Ar}(1\mathbf{p}_{0}) + h\nu \left(750, 4\,\mathrm{nm}\right)$$
(21)

• zhášení srážkou s molekulou  $O_2$ 

$$\operatorname{Ar}(2\mathbf{p}_1) + \mathcal{O}_2 \xrightarrow{k_Q^{2p_j}} \operatorname{Ar} + \mathcal{O}_2$$
(22)

Zvolili jsme úmyslně čáru, která se nachází poblíž námi vybrané čáry atomárního kyslíku (korekce na citlivost přístroje tak nebude příliš veliká).

Vzhledem k velmi krátké době života ( $\tau = 35$  ns) excitovaného stavu O<sup>\*</sup> ( $3p^{3}P$ ) a nízkému tlaku můžeme zhášení tohoto stavu srážkou s jinou těžkou částicí zanedbat. Podobně uvažujeme u v případě excitovaného atomu Ar. Z rovnice (8), resp. (9) pak pro poměr intenzit

$$\frac{I_{O_{844}}}{I_{Ar_{750}}} = \frac{C(844\,\mathrm{nm})}{C(750\,\mathrm{nm})} \frac{750}{844} \frac{A_{ii'}}{A_{mm'}} \frac{k_e^{\mathrm{O}}[\mathrm{O}] + k_{de}^{\mathrm{O}_2}[\mathrm{O}_2]}{k_e^{Ar}[\mathrm{Ar}]} \frac{\sum_i A_{mn}}{\sum_j A_{ij}} \frac{\mathrm{O}}{\mathrm{Ar}}$$
(23)

kde  $A_{ii'}$  a  $A_{mm'}$  jsou Einsteinovy koeficienty pravděpodobnosti přechodu pro kyslíkovou čáru 844 nm a argonovou čáru 750 nm,  $A_{ij}$  a  $A_{mn}$  jsou Einsteinovy koeficienty pravděpodobnosti

přechodu pro kyslík na excitované hladině i a argon na hladině m. Vidíme, že vztah se oproti vztahu (9) komplikuje přítomností dissociativní excitace kyslíkové molekuly  $O_2$ . Při využití zákona zachování hmoty částic dodávaných do plazmatu a vzniklých v plazmatu

$$\eta = \frac{[O_2]_{dod}}{[Ar]_{dod}} = \frac{\frac{[O]_{pl}}{2} + [O_2]_{pl}}{[Ar]_{pl}} = \frac{[O]_{pl} + 2[O_2]_{pl}}{2[Ar]_{pl}}$$
(24)

a zavedením stupně disociace

$$\alpha_{\rm d} = \frac{[{\rm O}]_{\rm pl}}{2[{\rm O}_2]_{\rm dod}} = \left[\frac{[{\rm O}]}{[{\rm O}] + 2[{\rm O}_2]}\right]_{\rm pl}$$
(25)

kde  $[O_2]_{dod}$  a  $[Ar]_{dod}$  jsou koncentrace dodávaného molekulárního kyslíku a argonu,  $[O]_{pl}$ ,  $[O_2]_{pl}$  a  $[Ar]_{pl}$  jsou koncentrace dodávaného molekulárního kyslíku, atomárního kyslíku a argonu v plazmatu. Přirozeně platí, že  $[Ar]_{dod} \equiv [Ar]_{pl}$ .

Využitím známého poměru  $\eta$  dostáváme tzv. aktinometrický signál

$$\frac{1}{\eta} \frac{1}{\mathcal{C}} \frac{I_{844}^{O}}{I_{750}^{Ar}} = \frac{k_{de}^{3P}}{k_e^{2p_1}} + \alpha_d \left( 2\frac{k_e^{3P}}{k_e^{2p_1}} - \frac{k_{de}^{3P}}{k_e^{2p_1}} \right).$$
(26)

Konstanta C zastupuje všechny konstanty ze vztahu (23) včetně přístrojové funkce a Einsteinových koeficientů. Z předchozího vztahu lze snadno určit disociační koeficient  $\alpha_d$ :

$$\alpha_{\rm d} = \frac{\frac{1}{\eta} \frac{1}{c} \frac{I_{\rm 844}^{\rm A}}{I_{750}^{\rm Ar}} - k_{\rm d}}{2k_{\rm e} - k_{\rm d}},\tag{27}$$

kde j<br/>sme pro zjednodušení zavedli  $k_{\rm d}=k_{de}^{3P}/k_e^{2p_1}$  <br/>a $k_{\rm e}=k_e^{3P}/k_e^{2p_1}.$ 

Pro  $2k_{\rm e} - k_{\rm d} > 0$ , což je náš případ, má výpočet disociačního stupně význam pouze po splnění podmínky

$$\frac{1}{\eta C} \frac{I_{844}}{I_{750}} < 2k_{\rm e} \qquad \text{pro} \qquad \alpha_{\rm d} = 1$$
 (28)

a dále také

$$\frac{1}{\eta C} \frac{I_{844}}{I_{750}} > k_{\rm d} \qquad \text{pro} \qquad \alpha_{\rm d} = 0.$$
(29)

V praxi se může stát, že tato podmínka splněna není. Znamená to, že jsme nepopsali všechny reakce, které vedou k přítomnosti námi pozorovaných emisních čar. Tento jev může nastat zejména v případě, kdy je ve výboji přítomný jiný plyn (nečistota) například dusík jako projev vakuové netěsnosti. Na začátku měření je tedy třeba ověřit platnost vztahů.

Při znalosti koncentrace molekulárního kyslíku dodávaného do výboje (průtok, tlak) je možné určit absolutní koncentraci atomárního kyslíku vzniklého předchozími reakcemi ve výboji jako:

$$[O] = 2\alpha_{\rm d}[O_2]_{\rm dod} \tag{30}$$

#### 3 Experimentální uspořádání

Měření budeme provádět v nízkotlakém kapacitně vázaném plazmatu v reaktoru buzeném vysokofrekvenčním generátorem. Schéma celého experimentálního uspořádání je na obr. 1. Dále si popíšeme tři jeho významné části



Obrázek 1: Schéma aparatury: C<sub>B</sub> - blokující kondenzátor, O - osciloskop, LC - LC člen, G - generátor, LS - Langmuirova sonda, PPM - hmotový a energiový spektrometr, KO - křemenné okénko, BE - buzená elektroda, ZE - zeměnná elektroda, PC - polykarbonát, OP1 - 1. osobní počítač, OP2 - 2. osobní počítač.

- Vakuová část
- Vysokofrekvenční elektrický obvod
- Diagnostické přístroje

#### 3.1 Vakuová část

Vakuová část aparatury se skládá s přívodu plynů, kulového reaktoru z nerezové oceli a čerpacího systému soustavy.

**Přívod plynů a regulace jejich průtoků.** Jednotlivé plyny jsou do reaktoru napouštěny z vysokotlakých plynových bomb, označených Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> přes redukční ventily a elektronické regulátory průtoku plynu firmy Schaffer a další ventily pro jednotlivé plyny až k hlavnímu ventilu plynů, jenž je umístěn nad buzenou elektrodu. Tou jsou plyny vpouštěny do reaktoru skrze vnitřní trubici v elektrodě a otvory v ní. My se budeme učit především regulovat průtok vpouštěných plynů do systému. V našem případě je podstatné, aby do reaktoru bylo vpouštěno přesné množství plynu. Především regulace aktinometru - v našem případě argonu - je velmi citlivá. Je jej totiž třeba do systému vpouštět ve velmi malém množství (1%), které nenaruší původní strukturu plazmatu - koncentraci a teplotu elektronů.

**Reaktor.** Reaktor kulového tvaru z nerezové oceli s vnitřním poloměrem 250 mm je využíván k vytváření plazmatu mezi horní buzenou elektrodou a dolní zemněnou o průměrech 80 mm.Horní elektroda je obemknuta uzemněným stínícím prstencem s vnějším průměrem 100 mm, který zabraňuje rozšiřování výboje nad elektrodu. Obě elektrody jsou pohyblivé ve svislém směru, což je na obrázku 1 naznačeno červenou a žlutou čárkovanou šipkou. Standardně byly elektrody používány při vzájemné vzdálenosti 56 mm. Tlak v reaktoru je měřen dvěma manometry pracujícími v různých rozsazích:

- $\bullet\,$ Kapacitronem firmy Leybold-Heraus <br/>s rozsahem od 0,01 Pa do 133 Pa
- Baratron MKS Instruments pracující v rozsahu $10^{-3}-6~{\rm Pa}$

Čerpací systém aparatury. Reaktor je čerpán pomocí systému vývěv a ventilů, který je napojen na reaktor pomocí vakuového vedení kruhového průřezu o vnitřním průměru 153 mm (příruba DN 160 ISO) pod spodní zemněnou elektrodou. Základem čerpacího systému je turbomolekulární vývěva firmy Pfeiffer-Vakuum typ TPH 450H. Čerpací rychlost vývěvy udávaná výrobcem je 450 l/s. Tato vývěva je předčerpávána membránovou vývěvou firmy Pfeiffer-Vakuum. Minimální čerpací rychlost membránové vývěvy je 1,8 m<sup>3</sup>/h při 10 mbar. Mezi čerpací soustavu a reaktor je umístěn lamelový ventil firmy MKS, který slouží k omezení čerpací rychlosti. Kromě toho je zde i deskový ventil firmy VAT, jenž umožňuje úplné oddělení čerpací soustavy od reaktoru (na obrázku vlevo dole). Pro ješte větší snižení čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy je možné tento deskový ventil uzavřít a reaktor čerpat odbočkou - vakuovým vedením kruhového průřezu o vnitřním průměru 26,2 mm (příruba DN 25 ISO). Zde je umístěn pravoúhlý ventil těsněný vlnovcem (VAT) (na obrázku vpravo dole) a motýlkový ventil firmy MKS, kterým je možno jemně regulovat odčerpávání plynu z reaktoru (na obrázku vpravo nahoře - ozn. M).

#### 3.2 Vysokofrekvenční elektrický obvod

Pro napájení elektrod je používán vysokofrekvenční generátor o frekvenci 13,56 MHz s maximálním výkonem 50 W. Generátor má padesáti ohmový asymetrický výstup. Proto je pro nejúčinější přenos výkonu třeba přizpůsobit celou zátěž na 50  $\Omega$ . K tomuto účelu se používá přizpůsobovací LC člen, který se skládá z proměnného kondenzátoru a cívky. Mezi vysokofrekvenčně buzenou elektrodu a generátor je ještě připojen oddělovací kondenzátor, díky němuž může vznikat na buzené elektrodě asymetrického výboje stejnosměrné záporné předpětí V<sub>b</sub>ias. Dodávaný výkon je měřen wattmetrem na generátoru. Napětí, proud, stejnosměrné předpětí a fázový posuv proudu a napětí je měřeno na zemněnném osciloskopu připojeným napěťovou a proudovou sondou přímo na vakuovou průchodku buzené elektrody. Součástí reaktoru jsou přístroje k diagnostice plazmatu a neutrálních plynů - spektrometr PPM 421 a vysokofrekvenčně kompenzovaná jendoduchá Langmuirova sonda, jedno pozorovací skleněné okno a menší křemenné okénko pro optickou diagnostiku.

#### 3.3 Diagnostické přístroje

Měření budeme provádět na jednom z dostupných optických emisních spektrometrů. Katedra má k dispozici monochromátor HR 640 s fotonásobičem a CCD detektorem Jobin Yvon, monochromátory TRIAX 550 a TRIAX 320 oba s CCD detektorem. S největší pravděpodobností budeme pracovat s monochromátorem TRIAX 550.

# 4 Vlastní měření

Vlastnímu měření předchází čerpání systému, příprava přívodních trubic, chlazení CCD detektoru monochromátoru a nastavení optického vlákna do pozice vhodné pro získávání emisních spekter. Tyto úkony student v důsledku nedostatku času provádět nebude. Bude provedena jen instruktáž nutná k ovládání aparatury.

Nejdříje je zapotřebí, napustit aparaturu čistým kyslíkem z připojené plynové bomby. Nejvhodnější se jeví vyšší hodnota průtoku. Očekáváme totiž větší intenzitu signálu. Změnou průtoku plynu můžeme měnit intenzitu signálu, která u CCD detektoru dosahuje saturace, a zjistit tak jestli je nebo není saturovaná. V praxi známe hodnoty saturace pro konkrétní detektor a proto není třeba tento úkon provádět. Pokud je při daném průtoku intenzita signálu pro sledované čáry saturovaná, je třeba změnit integrační dobu. **Během celého měření je nutné zapisovat hodnoty integračního času!** 

Na začátek je třeba sejmout tzv. "celkové spektrum" (v našem případě spektrum zhruba od 200 do 900 nm) výboje v čistém kyslíku a zhodnotit zda je aparatura čistá a bez netěsností. Čistotu aparatury a tedy i spekter podstatně ovlivňuje výsledky měření (viz (??))

Poté se zaměříme pouze na podstatnou oblast - region optického emisního spektra v oblasti 700-900 nm. V této oblasti totiž můžeme nalézt emisní čáru argonu na 750 nm a atomárního kyslíku na 844 nm, které jsou podstatné pro naše aktinometrické měření. Před proměřováním závislostí je důležité vhodně zvolit integrační dobu.

### 4.1 Úkoly

- 1. Naměřte celkové optické emisní spektrum od UV oblasti po infračervenou (zhruba 200 900 nm) v kyslíku. Zhodnoťte jestli je reaktor, přívodní trubice a plynová bomba čistá.
- 2. Zaměřte se na oblast 700 900 nm (zvolte optimální oblast a integrační čas) a změřte intenzitu čáry O (844 nm) v čistém kyslíku při 2,5 Pa a dodávaném výkonu 30 W. Průtok bude zvolen podle vedoucího praktika. Poté přidávejte postupně 1, 5, 10% průtoku argonu a zhodnoťte vliv aktinometru na signál emisní čáry O (844 nm). Vyberte nejvhodnější procentuální zastoupení argonu pro měření
- 3. Proměřte závislost disociačního koeficientu a koncentrace atomárního kyslíku na výkonu dodávaném do výboje. Výkon měňte v rozsahu od 10 do 40 W a měřte při tlaku 2,5 Pa.

# 5 Příloha - reakční koeficienty

K určení reakčních konstant (rychlostních koeficientů) (12) je třeba znát účinný průřez procesu  $\sigma_y^X(E)$  a teplotu elektronů T (14) (předpokládáme Maxwellovo rozdělení). Teplota elektronů byla určena v úloze: Studium vf kapacitně vázaného výboje pomocí Langmuirovy sondy. Pokud nemáte všechny hodnoty, zkuste vhodnou metodou teplotu elektronů pro dané podmínky odhadnout. Pro určení koeficientů  $\sigma$  lze využít [3, 4, 5, 6] nebo následujících tabulek.

# Reference

- M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, New York 1994, p. 259.
- [2] A. Ricard, Reactive plasmas, SFV, Paris 1996, p. 116.
- [3] D. Pagnon, J. Amorim, J. Nahorny, M. Touzeau and M. Vialle, J. Phys. D.: Appl. Phys. 75 (1995) 1856.
- [4] V. Puech, L. Torchin, J. Phys. D: Appl. Phys. 19 (1986) 2309.
- [5] R. R. Laher, F. R. Gilmore, J. Phys. Chem. Rev. Data 19 (1990) 277.
- [6] M. B. Schulman, F. A. Sharpton, S. Shung, C. C. Lin, L. W. Anderson, Phys. Rev. A 32 (1985) 2100.

| E [eV]    | $\sigma_{{\rm e}^{2p_1}} \ [10^{-18} {\rm cm}^{-2}]$ |
|-----------|------------------------------------------------------|
| 0         | 0                                                    |
| 2         | 0                                                    |
| 4         | 0                                                    |
| 6         | 0                                                    |
| 8         | 0                                                    |
| 10        | 0                                                    |
| 11        | 0                                                    |
| 12        | 0                                                    |
| 13        | 0                                                    |
| $13,\!47$ | 0                                                    |
| 14        | 0,77                                                 |
| 15        | $2,\!23$                                             |
| 16        | 3,70                                                 |
| 17        | $5,\!16$                                             |
| 18        | $6,\!62$                                             |
| 19        | $8,\!08$                                             |
| 20        | $9,\!54$                                             |
| 21        | 11,00                                                |
| 25        | $10,\!50$                                            |
| 30        | 10,00                                                |
| 38,46     | 8,75                                                 |
| $57,\!69$ | $7,\!50$                                             |
| $73,\!07$ | $6,\!89$                                             |
| 100       | $6,\!13$                                             |

Tabulka 1: Účinný průřez pro excitaci Argon<br/>u $(1 p_0 \rightarrow 2 p_1)$ 

| E [eV] | $\sigma_{\rm e}^{3P} \left[ 10^{-18} {\rm cm}^{-2} \right]$ |
|--------|-------------------------------------------------------------|
| 0      | 0                                                           |
| 2      | 0                                                           |
| 4      | 0                                                           |
| 6      | 0                                                           |
| 8      | 0                                                           |
| 10     | 0                                                           |
| 10,95  | 0                                                           |
| 11,45  | 1,13                                                        |
| 12,45  | 1,73                                                        |
| 13,45  | 3,45                                                        |
| 14,45  | 5,55                                                        |
| 15,45  | 7,13                                                        |
| 16,45  | 8,25                                                        |
| 17,45  | 9,75                                                        |
| 18,45  | 10,50                                                       |
| 19,45  | 11,30                                                       |
| 20,45  | 11,60                                                       |
| 21,45  | 12,00                                                       |
| 22,45  | 12,00                                                       |
| 23,45  | 12,00                                                       |
| 24,45  | 12,00                                                       |
| 26,45  | 11,80                                                       |
| 28,45  | 11,60                                                       |
| 31,45  | 11,30                                                       |
| 36,45  | 10,90                                                       |
| 41,45  | 10,50                                                       |
| 51,45  | 9,37                                                        |
| 61,45  | 7,88                                                        |
| 71,45  | 6,98                                                        |
| 81,45  | 6,30                                                        |
| 91,45  | 6,00                                                        |

Tabulka 2: Účinný průřez pro přímou excitaci kyslíku O $(2p^4~^3P\longrightarrow 3p^3~^3P)$ 

| E [eV]    | $\sigma_{\rm de}^{3P} \ [10^{-19} {\rm cm}^{-2}]$ |
|-----------|---------------------------------------------------|
| 0         | 0                                                 |
| 2         | 0                                                 |
| 4         | 0                                                 |
| 6         | 0                                                 |
| 8         | 0                                                 |
| 10        | 0                                                 |
| 12        | 0                                                 |
| 14        | 0                                                 |
| 16        | 0                                                 |
| 17        | $1,\!25$                                          |
| 18        | 2,50                                              |
| 19        | 3,75                                              |
| 20        | $5,\!00$                                          |
| $21,\!39$ | $6,\!00$                                          |
| 22,89     | $7,\!27$                                          |
| 24,5      | 8,41                                              |
| 26,21     | $9,\!61$                                          |
| $28,\!05$ | $10,\!50$                                         |
| 30        | 11,70                                             |
| 35        | 13,40                                             |
| 40        | $14,\!50$                                         |
| 50        | $16,\!60$                                         |
| 60        | $18,\!60$                                         |
| 70        | 19,50                                             |
| 80        | 20,00                                             |
| 90        | 20,40                                             |

Tabulka 3: Účinný průřez pro disociativní excitaci kyslíku ${\rm O}_2$ na hladinu O $(3{\rm p}^{3\,3}{\rm P})$