

PRIMERJAVA OPTIČNIH EMISIJSKIH SPEKTROV RF-PLAZME V DUŠIKU IN ZRAKU

COMPARISON OF THE OPTICAL EMISSION SPECTRA OF RF NITROGEN AND AIR PLASMA

Alenka Vesel¹, Uroš Cvelbar¹, Miran Mozetič¹, Nikša Krstulović², Irena Labazan², Slobodan Milošević²

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvatska
alenka.vesel@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2003-06-08; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-09-22

Opazovali smo emisijo plazme v dušiku in zraku v optičnem območju. Plazmo smo vzbujali z induktivno vezanim RF-generatorjem s frekvenco 13,56 MHz in izhodno močjo 120 W v stekleni cevi z notranjim premerom 36 mm. Vakuumski sistem smo črpali z Rootsovo in rotacijsko črpalko. Delovni tlak je bil v območju med 10 Pa in 100 Pa. Spekter plazme smo merili s 60-centimetrskim optičnim emisijskim spektrometrom MDR23-Lomo in S2000- OceanOptics. V območju od 350 nm do 800 nm smo opazili bogat spekter dušikove molekule. Optične emisijske spektre smo interpretirali s potencialnimi krivuljami N₂. V območju valovnih dolžin od 500 nm do 800 nm smo opazili niz molekularnih trakov N₂, ki nastanejo ob prehodih med vzbujenimi stanji molekule N₂. V spektru RF-plazme v zraku smo opazili vse spektralne pojave, značilne za čisti dušik, nismo pa opazili spektralnih pojavov, značilnih za kisik. Pomanjkanje kisikovih črt v spektru, ki ga seva plazma v zraku, smo razložili s trki med delci v plazmi.

Ključne besede: plazma, dušik, optična emisijska spektroskopija, emisija

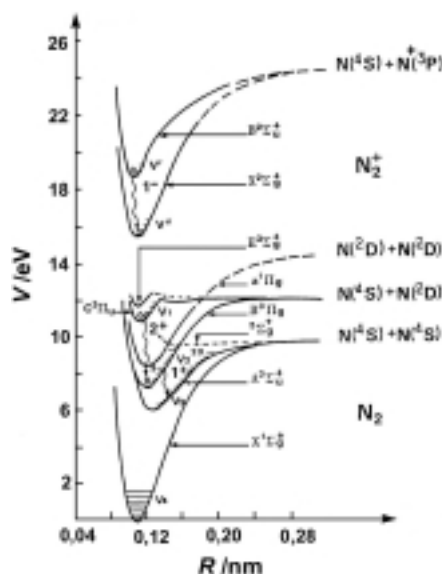
The emissivity from nitrogen and air plasma was monitored. The plasma was created in a glass tube with an inductively coupled RF generator with a frequency of 13.56 MHz and an output power of 120W. The vacuum system was pumped with a roots and rotational pumps. The pressure during the experiments was between 10 Pa and 100 Pa. The plasma spectrum was detected with a 60-cm optical emission spectrometer MDR23-Lomo and S2000- OceanOptics. In the wavelength range between 350 nm and 800 nm a rich spectrum of nitrogen molecules was observed and explained with N₂ potential curves. In the spectrum of air plasma, only the lines characteristic for pure nitrogen were observed, and no oxygen lines were detected. The lack of oxygen lines in the air spectrum was explained by collision phenomena in the plasma.

Keywords: plasma, nitrogen, optical emission spectroscopy

1 UVOD

Dušik in kisik se pri navadnih razmerah (termodinamsko ravnovesno stanje pri sobni temperaturi) nahajata v obliki dvoatomnih molekul. Delež vzbujenih stanj je enolično odvisen od temperature. Če temperaturo povišamo, se poveča delež molekul v rotacijskih vzbujenih stanjih. Pri še višji temperaturi postane znaten delež molekul, ki se nahajajo v vibracijskih vzbujenih stanjih, medtem ko je delež atomov še pri temperaturi več tisoč K majhen. Delež ionov pa je v termodinamsko ravnovesnem stanju plina zanemarljivo majhen. Če želimo povečati deleže visoko vzbujenih stanj v termično ravnovesnem stanju, je treba plin segreti do temperature okoli 10000 K, kar lahko storimo z električnim lokom. Bolj primeren način za vzbuditev visokih vzbujenih stanj plinskih molekul je prehod v termodinamsko neravnovesno stanje. Za takšen prehod uporabimo primerno razelektritev v plinu. Če pri znižanem tlaku spustimo skozi plin električni tok, se termodinamsko ravnovesje poruši^{3,4}. Temperatura ni več definirana, ampak se posamezni delci nahajajo v različnih stanjih. Navadno velja, da je porazdelitev molekul in atomov po kinetični energiji maxwellska, kar

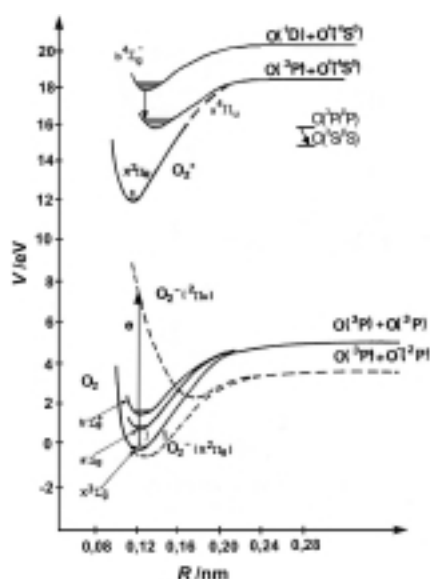
pomeni, da lahko definiramo kinetično temperaturo nevtralnih delcev. Navadno je ta nekoliko višja od temperature posode, v kateri se nahaja plin. Kinetična energija ioniziranih molekul je močno odvisna od načina vzbujanja plina. V enosmernih razelektritvah pri nizkem tlaku je lahko krepko čez 10000 K, medtem ko je pri visokofrekvenčnih razelektritvah močno odvisna od frekvence generatorja. Pri frekvenci okoli 10 MHz se ioni praktično ne pospešujejo v električnem polju, zato je njihova kinetična energija majhna, hitrostna porazdelitev pa maxwellska, tako da je kinetična temperatura ionov kar enaka kinetični temperaturi nevtralnega plina. Pri nižji frekvenci se kinetična energija ionov povečuje z zniževanjem frekvence, tako da je lahko kinetična temperatura ionov pri frekvenci 100 kHz že več 1000 K. Elektroni se v električnem polju do frekvence več 100 MHz dobro pospešujejo, tako da je njihova povprečna energija velika – značilno več elektronvoltage. Hitri elektroni se ob trkih z drugimi elektroni termalizirajo, vendar pa maxwellske energijske porazdelitve nikoli ne dosežejo zaradi neelastičnih trkov z drugimi delci. Kljub temu vendarle lahko definiramo temperaturo elektronov, ki pomeni približno povprečno energijo. Pri RF-plazmah je temperatura elektronov pogosto okoli 50000 K.



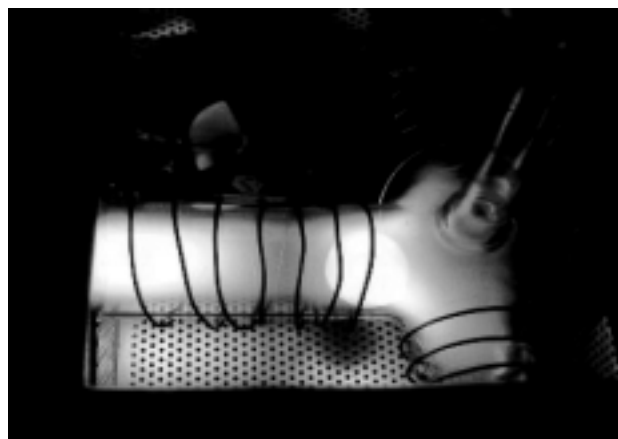
Slika 1: Nekatera vzbujena stanja dušikove molekule
Figure 1: Some excited states of a nitrogen molecule

Elektroni s tako visoko temperaturo lahko vzbujajo molekule plina v visoko vzbujena stanja. Nekatera stanja za molekule dušika prikazujemo na **sliki 1**, za molekule kisika pa na **sliki 2** ¹.

Visoko vzbujeni delci lahko prehajajo v nižja stanja z električnim dipolnim sevanjem. Pri tem je treba upoštevati izbirna pravila. Nekateri prehodi so mogoči, drugi pa ne. Slednja stanja so zato metastabilna in imajo sevalni razpadni čas pogosto velikostnega reda sekunde, ker morajo počakati na višje prehode, ki pa so malo verjetni. V vsakem primeru je sevanje plazme odsev stanja plina. Opažene spektralne črte nam dajo vsaj kvalitativen podatek o prisotnosti nekaterih vzbujenih stanj. Vzbujenih stanj, pri katerih dipolnih prehodov ni,



Slika 2: Nekatera vzbujena stanja kisikove molekule
Figure 2: Some excited states of an oxygen molecule



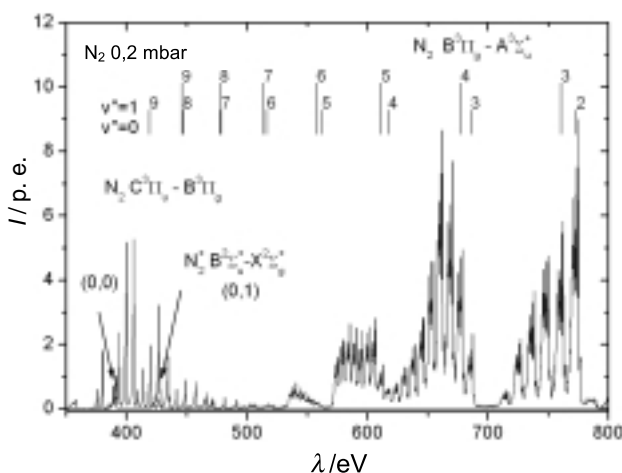
Slika 3: Posnetek razelektritvene posode z dušikovo plazmo
Figure 3: Photograph of the discharge vessel with nitrogen plasma

navadno ne opazimo v spektrih izsevane svetlobe, pač pa je za njihovo detekcijo treba uporabiti absorpcijsko spektroskopijo.

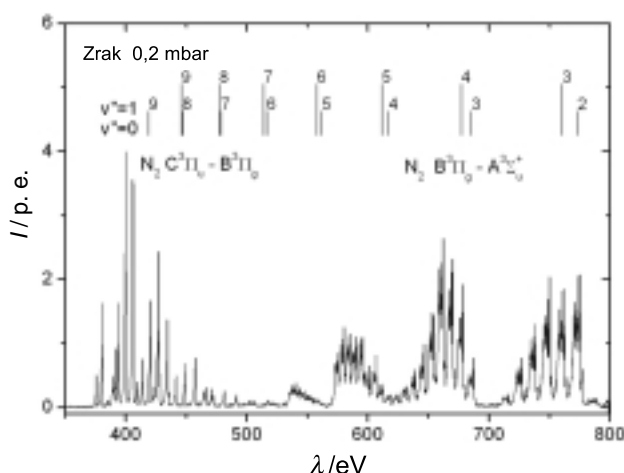
2 EKSPERIMENT

Za merjenje sevalnih spektrov smo uporabili eksperimentalni vakuumski sistem, ki je podrobneje opisan v literaturi ². Osrednji del sistema je razelektritvena posoda, ki je peterokraka steklena cev z notranjim premerom 36 mm. Kraki imajo različne dolžine velikostnega reda decimeter. Osrednji del posode je ovit s tuljavo, ki je preko uskladitvene elektronike vezana na RF generator s frekvenco 13,56 MHz in izhodno močjo 120 W. V tlačnem območju med 10 Pa in 100 Pa dobimo v razelektritveni posodi stabilno plazmo, kot je prikazano na **sliki 3**.

Sevanje plazme v optičnem območju merimo z dvema optičnima spektrometroma: MDR23-Lomo in S2000-OceanOptics. Sevanje vstopa v optični kabel, ki je pričvrščen na razelektritveno posodo. Po kablu potem



Slika 4: Optični emisijski spekter plazme v dušiku
Figure 4: Optical emission spectrum of nitrogen plasma



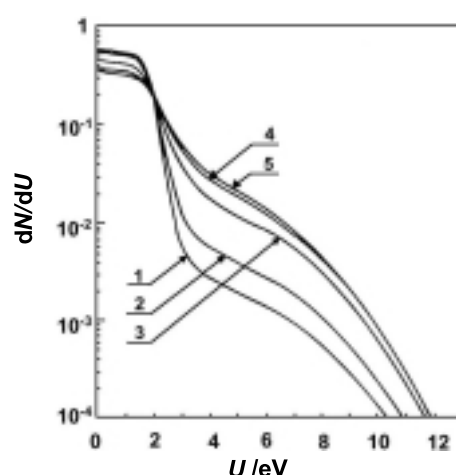
Slika 5: Optični emisijski spekter plazme v zraku
Figure 5: Optical emission spectrum of air plasma

potuje do spektrometra, ki signal zajame in posreduje računalniku. Meritve smo opravili v plazmi dušika in zraka pri različnih tlakih. Značilna spektra obeh plazem sta prikazana na **slikah 4 in 5**.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Oglejmo si najprej optični emisijski spekter, ki ga seva dušikova plazma. V spektru najdemo več sevalnih trakov, ki ustrezajo prehodom med različnimi vzbujenimi stanji molekul dušika. V kratkovalovnem delu spektra (**slika 4**) se nahaja niz, ki ustreza dvema skupinama prehodov (**slika 1**): drugemu pozitivnemu sistemu nevtralne molekule (valovna dolžina pod 410 nm) in prvemu negativnemu sistemu pozitivno ionizirane molekule (valovna dolžina med 410 nm in 500 nm). V dolgovalovnem delu spektra opazimo prehode, ki ustrezajo skupini prehodov v prvem pozitivnem sistemu nevtralne molekule dušika.

Slika 4 prikazuje, kako je dušikova plazma bogata z vibracijsko vzbujenimi stanji molekul. V osnovnem enoelektronskem stanju ima dušikova molekula 48 vibracijskih stanj¹. Stanja vzbujamo pri neelastičnih trkih med elektroni in molekulami (reakcija $e + N_2(V) \rightarrow e + N_2(W)$), kjer sta V in W vibracijski stanji pred trkom in po njem. Kinetična energija elektronov se pri trku zmanjša za energijsko razliko med W-tim in V-tim stanjem. Pri neelastičnih trkih med molekulami v različnih vibracijskih stanjih (reakcija $N_2(V) + N_2(W-1) \rightarrow N_2(V-1) + N_2(W)$) se molekule termalizirajo (porazdelitev po vibracijskih stanjih teži k maxwellski porazdelitvi). Superelastični trki, ki vodijo k zniževanju vibracijskih stanj in ogrevanju nevtralnega plina (reakcija $N_2(V) + N_2 \rightarrow N_2(V-1) + N_2(T)$), kjer smo s T označili translacijsko vzbuditev), so v dušiku malo verjetni. Prav tako so malo verjetni sevalni prehodi med vibracijskimi stanji (dipolno sevanje je prepovedano), zato lahko sklepamo, da se molekule dušika v plazmi



Slika 6: Energijska porazdelitev elektronov ob vklopu dušikove plazme: 1- $1 \cdot 10^{-4}$ s, 2- $4 \cdot 10^{-3}$ s, 3- $1,5 \cdot 10^{-2}$ s, 4- $4,5 \cdot 10^{-2}$ s, 5- $1,3 \cdot 10^{-1}$ s
Figure 6: Electron energy distribution function during nitrogen plasma ignition: 1- $1 \cdot 10^{-4}$ s, 2- $4 \cdot 10^{-3}$ s, 3- $1,5 \cdot 10^{-2}$ s, 4- $4,5 \cdot 10^{-2}$ s, 5- $1,3 \cdot 10^{-1}$ s.

nahajajo v visokih vibracijsko vzbujenih stanjih. Zato je sevalni spekter dušikove plazme tako bogat (**slika 4**).

Velika zasedenost vibracijskih stanj dušikove molekule omogoča mnogo kanalov za izgubo energije elektronov pri neelastičnih trkih. Posledica tega je padec temperature elektronov v plazmi. Zaradi množice kanalov za hlajenje energijska porazdelitev elektronov ni tudi približno več maxwellska, ampak opazimo izrazit padec koncentracije elektronov s kinetično energijo preko 3 eV, kot je prikazano na **sliki 6**.

Po zgornjem razmisleku bi pričakovali, da je zasedenost visokih vzbujenih stanj v dušikovi plazmi majhna, saj elektroni izgubljajo energijo že za vzbujanje vibracijskih stanj znotraj osnovnega enoelektronskega stanja molekule. Vendar pa izmerjeni spekter kaže, da so dobro zasedena tudi naslednja stanja: 1. in 3. enoelektronsko vzbujeno stanje nevtralne molekule in prvo vzbujeno stanje pozitivno nabite molekule. Poleg teh stanj, ki jih lahko opazimo v emisijskem spektru (**slika 4**), so verjetno dobro zasedena tudi stanja, iz katerih dipolno sevanje ni dovoljeno, predvsem 1. enoelektronsko stanje nevtralne molekule in osnovno stanje pozitivnega iona. Visoko zasedenost stanj, ki imajo potencialno energijo okoli 10 eV (**slika 1**) lahko razložimo z obstojem metastabilnega prvega enoelektronskega vzbujenega stanja nevtralne molekule, ki ima sevalno trajnostno dobo reda sekunde. Osnovni vibracijski nivo tega stanja ima potencialno energijo 6 eV (**slika 1**).

Osnovno vibracijsko stanje 1. enoelektronskega stanja nevtralne molekule se torej nahaja znotraj visokih vibracijskih stanj. Že prej smo pokazali, da je zasedenost visokih vibracijskih stanj v osnovnem enoelektronskem stanju velika. To pomeni, da molekule pri trkih z elektroni zlahka prehajajo iz osnovnega v prvo enoelektronsko vzbujeno stanje. Za osnovno stanje z

vibracijskimi stanji preko 30 je energijski prag za reakcijo $e + N_2(X, V > 30) \rightarrow e + N_2(A, 1)$ enak nič. Molekule torej z veliko verjetnostjo prehajajo iz osnovnega v prvo enoelektronsko vzbujeno stanje, ki je (kot smo že omenili) metastabilno. Prvo vzbujeno stanje potem pridobi, podobno kot osnovno, visoko zasedenost vibracijskih stanj. Ker obstajajo nesevalni mehanizmi za relaksacijo prvega vzbujenega stanja (neelastični trki med težkimi delci), je koncentracija molekul v prvem enoelektronsko vzbujenem stanju praviloma manjša kot v osnovnem stanju. Podobno lahko razložimo tudi dobro zasedenost drugega in četrtega enoelektronsko vzbujenega stanja nevtralne molekule, katere posledica je bogat spekter sevanja dušikove plazme.

Ionizacijska energija dušikove molekule je več kot 15 eV (**slika 1**). Če upoštevamo velike izgube elektronske energije pri vzbujanju vibracijskih stanj (**slika 6**), ugotovimo, da je direktna ionizacija molekule v osnovnem stanju pri trku z elektronom zanemarljiva. Za vzdrževanje stanja plazme seveda potrebujemo pozitivne ione, sicer bi elektroni takoj pobegnili na stene razelektrivene posode, kjer bi se z veliko verjetnostjo rekombinirali. Znatno koncentracijo ionov zato pripišemo večstopenjskemu vzbujanju. Za ionizacijo sta najbolj zanimivi prvo in tretje enoelektronsko stanje nevtralne molekule. Če sta ti stanji visoko vibracijsko vzbujeni, je ionizacijska energija pri trku z elektronom samo še 6 eV oziroma 3 eV. Naslednji možni mehanizem ionizacije dušikovih molekul je neprožni trk dveh visoko vzbujenih molekul. Glede na visoko zasedenost stanj s potencialno energijo okoli 10 eV je verjetnost za tovrstno ionizacijo velika.

Oglejmo si še spekter, ki ga seva plazma, ki jo ustvarimo v zraku (**slika 5**). Primerjava **slik 4 in 5** pokaže presenetljivo podobnost. Spekter plazme v zraku je domala identičen spektru plazme v dušiku, čeprav je v zraku ena petina kisika. Pomanjkanje značilnih kisikovih črt v spektru zraka je lahko samo posledica odsotnosti vzbujenih stanj kisika, ki sevajo v vidnem področju, predvsem 2. enoelektronskega vzbujenega stanja nevtralnih kisikovih atomov in 2. enoelektronskega vzbujenega stanja nevtralnih kisikovih molekul. Slabo zasedenost teh stanj razložimo z zgornjim opisom dušikove plazme in s primerjavo vzbujenih stanj dušika in kisika.

Nasprotno od dušika so v kisiku zelo verjetni superelastični trki med vibracijsko vzbujenimi molekulami in atomi. Zaradi tega tudi v spektru plazme, ki jo vzbujamo v čistem kisiku, ni opaziti visokih vibracijsko vzbujenih stanj ². Molekule kisika torej ne morejo kopičiti notranje energije pri zaporednih trkih z elektroni v obliki vibracijskih ekscitacij. Molekule bi bilo mogoče

spraviti v 2. enoelektronsko vzbujeno ionizirano stanje (prvo vzbujeno stanje, kjer so dovoljeni sevalni prehodi z dipolnim sevanjem) tako, da bi pri trku z elektroni ionizirali enega od treh enoelektronskih stanj nevtralne kisikove molekule. Potrebna energija elektrona za ta proces je vsaj 10 eV. Vendar pa je koncentracija elektronov s tolikšno energijo v dušikovi plazmi zanemarljivo majhna (**slika 6**), saj se energija elektronov troši predvsem za vzbujanje vibracijskih stanj molekul dušika. Edini verjetni način ionizacije kisikovih molekul v plazmi zraka je neprožni trk z dušikovim ionom. Reakcija $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$ je za prehod kisikove molekule v osnovno stanje iona sicer eksotermna, vendar pa za sevalni prehod potrebujemo kisikove ione v drugem enoelektronsko vzbujenem stanju. Takšne ione bi lahko dobili le pri ionizaciji z enoelektronsko vzbujenim dušikovim ionom, ki pa ima sevalni razpadni čas velikostnega reda nanosekunde. Takšni dušikovi ioni v plazmi zraka očitno nastajajo (sicer ne bi opazili nekaterih spektralnih črt na **sliki 4**), vendar pa sevalno razpadejo še pred prvim trkom s katerikoli delcem (čas med zaporednima trkoma pri tlaku 20 Pa je velikostnega reda mikrosekunde, torej tisočkrat daljši od sevalnega razpadnega časa). Koncentracija kisikovih ionov v 2. enoelektronskem stanju je v zračni plazmi zanemarljivo majhna, zato teh prehodov v spektru zraka ni opaziti.

4 SKLEP

Opazovali smo sevanje, ki smo ga vzbujali v dušikovi in kisikovi plazmi. Opazili smo, da sta spektra domala identična. Čeprav zrak vsebuje petino kisika, v spektru zraka nismo opazili črt, ki bi ustrezale sevalnim prehodom vzbujenih stanj kisika. Pojav smo razložili z mehanizmi za vzbujanje različnih stanj dušika in kisika v plazmi.

Zahvala

Zahvaljujemo se dr. Iztoku Čadežu za koristne nasvete iz atomske in molekularne fizike. Raziskave je sofinanciralo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport.

5 LITERATURA

- ¹ Ricard A., *Reactive plasmas*, Societe Francaise du Vide, Paris, 1996
- ² Krstulović N., Labazan I., Milošević S., Cvelbar U., Vesel A., Mozetič M., *Kovine, zlitine, tehnologije*, 38 (2004), 1–2, 51–54
- ³ Guerra V., Galiaskarov E., Loureiro J., *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003), 576
- ⁴ Amemiya H., *Vacuum*, 58 (2000), 100