

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika instituut

Marti Laast

**Temperatuuri määramine spektraalsel meetodil
argooni atmosfäärirõhulises kõrgsagedusplasma**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Jüri Raud, Ph.D

Tartu 2013

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Kirjanduse ülevaade	4
2.1 Kaheaatomilise molekuli energia ja spekter	4
2.1.1 Rotatsioonienergia	4
2.1.2 Vibratsioonienergia.....	5
2.2 Spektri tekkimine ja selle intensiivsus.....	7
2.3 Spektraaljoone kuju	8
2.3.1 Loomulik laienemine	8
2.3.2 Põrkelaiaienemine.....	9
2.3.3 Doppleri laienemine.....	9
2.3.4 Voigti kontuur.....	9
2.3.5 Aparaatfunktsioon.....	10
3. Eksperimendiseade, optilise süsteemi justeerimine ja katse läbiviimine	11
3.1 Optilise süsteemi justeerimine.....	13
3.2 Katse läbiviimine	14
4. Katsetulemused	15
4.1 Elektrilised mõõtmised	15
4.2 Spektrid.....	16
4.2.1 Kapillaaris oleva plasmajoa spektrid (registreerimispositsioonid $y > 0$).....	16
4.2.2 Väljaspool kapillaari oleva plasmajoa spektrid (registreerimispositsioonid $y < 0$)...	17
4.3 Rotatsioontemperatuur.....	19
4.3.1 OH (A,0) rotatsioontemperatuur	20
4.3.2 N ₂ (C,0) rotatsioontemperatuur.....	22
5. Tulemuste analüüs.....	27
6. Kokkuvõte	29
7. Temperature estimation in atmospheric pressure high frequency argon plasma using spectral method	30
8. Kasutatud kirjandus.....	31
9. Lisad	33
Lisa 1	33
Lisa 2	34

1. Sissejuhatus

Gaaslahenduses on üheks olulisemaks parameetriks gaasi temperatuur. Madalatemperatuurilise plasma temperatuuri määramiseks on mitmeid võimalusi: termopaari abil, kasutades fiiber-optilist temperatuurisensorit jne. Taoliste sensorite põhiliseks puuduseks on see, et need peavad olema kontaktis plasmaga ja seetõttu mõjutavad ise plasmata. Alternatiivne võimalus on spektraalmeetod, mille puhul hinnatakse temperatuuri sobiva molekuli (nt OH, H₂, N₂, O₂, CH jne) rotatsioonspektri alusel. Meetodi põhiliseks eeliseks on see, et mõõtmine ei mõjuta plasmata ja töötab võrreldes ülaltoodutega laiemas temperatuuride vahemikus (toatemperatuurist kuni 8000 K [1]). Puuduseks on suhteliselt suur määramatus. Lisaks ei saa antud meetodit rakendada teadmata diagnostika aluseks oleva molekuli plasmakeemilist ja –füüsikalist kineetikat (molekuli ergastusmehhanisme, ergastatud molekuli kustutamise- ja relaksatsioonikiiruseid). St molekuli rotatsioonitemperatuuri kasutatavust gaasi temperatuurina tuleb eelnevalt analüüsida.

Antud töös uuritakse OH ja N₂ rotatsioonspektrite kasutatavust gaasi temperatuuri hindamisel Ar atmosfäärirõhulises plasmas. Mõlema molekuli rotatsioonspektrit on gaasi temperatuuri määramisel palju kasutatud (nt [2-4]). Artiklis [5] analüüsiti nende kahe molekuli rotatsioonitemperatuure Ar plasmas ning leiti, et madalarõhulises Ar plasmas on N₂ rotatsioonitemperatuur gaasi temperatuurist oluliselt kõrgem samas kui OH rotatsioonitemperatuur oli heas korrelatsioonis gaasi temperatuuriga.

Käesolevas töös uuriti OH(A,0) ja N₂(C,0) rotatsioonitemperatuure atmosfäärirõhulises kõrgsageduslikus plasmajoas. Töö ülesehitus on järgmine:

Teises peatükis antakse kirjanduse põhjal ülevaade kaheaatomilise molekuli spektrist ja spektrit mõjutavatest teguritest. Kolmandas peatükis kirjeldatakse katseseadet ja mõõtmiste läbiviimist. Neljandas peatükis on toodud nii elektriliste kui optiliste mõõtmiste tulemused ning erinevate spektrite alusel määratud rotatsioonitemperatuurid. Viiendas peatükis analüüsitakse katsetulemusi. Töö lõpetab kokkuvõtte.

Osa bakalaureusetööst, mis tehti samal teemal, aga madalsageduslikul juhul, avaldati ajakirjas European Physical Journal Applied Physics (lisa 2). Neid tulemusi käesolevas töös lähemalt ei tutvustata.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Kaheaatomilise molekuli energia ja spekter

Molekul omab rotatsioon-, vibratsioon- ja elektronüleminekuenergiat, mis kõik on kvantiseeritud. Rotatsioon- ja vibratsioonenergiad tulenevad tuuma liikumisest ja elektronenergia elektronide liikumisest. Et arvutada erinevad energiad, tuleb lahendada vastavad Schrödingeri võrrandid. Kuna elektronid on tuumadest palju kergemad ja liiguvad kiiremini, saab kasutada Born-Oppenheimeri lähendust ehk eeldada, et tuumad on elektronide liikumise ajal statsionaarsed. Nüüd saab molekuli kirjeldavat lainefunktsiooni Ψ vaadelda elektroonseid olekuid kirjeldava Ψ_e ja tuuma olekuid kirjeldava osa korrutisena. Edasises lähenduses vaadeldakse tuuma olekuid kirjeldavat lainefunktsiooni kahe lainefunktsiooni Ψ_r ja Ψ_v korrutisena, kus Ψ_r on seotud tuumade asukohaga ruumis ja Ψ_v kirjeldab aatomite vahekaugust. Kogu molekuli kirjeldava lainefunktsiooni Ψ saab nüüd kirja panna kujul [6]:

$$\Psi = \Psi_r \cdot \Psi_v \cdot \Psi_e \quad (1)$$

Kaheaatomilise molekuli koguenergia avaldub siis järgnevalt:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2)$$

kus E_e on elektronide energia, E_v vibratsiooni energia ja E_r rotatsiooni energia.

2.1.1 Rotatsioonienergia

Aatomi massiga m kineetiline energia avaldub kui $T = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\varphi}^2\sin^2\theta)$, kus r , θ ja φ on polaarkoordinaadid. Kui aatomitevaheline kaugus ei muutu, siis

$$T = \frac{1}{2}mr^2(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2\sin^2\theta) \quad (3)$$

Kaheaatomilise molekuli moodustavad kaks aatomit massidega m_1 ja m_2 kaugustel r_1 ja r_2 masskeskmest. Selle molekuli kineetiline energia avaldub mõlema tuuma kineetilise energia summana. Kui aatomite kaugus masskeskmest ei muutu, on potentsiaalne energia null ja järelikult on koguenergia E võrdne kineetilise energiaga. Kaheaatomilises molekulis on koordinaadid θ ja φ mõlema aatomi jaoks samad ning võib kirjutada

$$E = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2\sin^2\theta) \quad (4)$$

kus I on intertsimoment ja avaldub kui $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = \mu r^2$, siin μ on taandatud mass ja $r = r_1 + r_2$.

Võrreldes valemeid 3 ja 4 on selge, et rotaator käitub nagu osake massiga I , kaugusel $r = 1$ ja „jäiga ühenduse“ jaoks (kasutades massina I -d, energiana E -d) avaldub Schrödingeri võrrand kui [7]:

$$\nabla^2 \Psi_r + \frac{8\pi^2 I E}{h^2} \Psi_r = 0 \quad (5)$$

Selle võrrandi lahendamisel saab leida rotatsioonenergia E_r sõltuvalt kvantarvust J :

$$E_J = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (6)$$

kus kvantarv J võib omada väärtusi $J = 0, 1, 2, \dots$

Reaalses molekulis ei ole energiatasemed üksteisest võrdsetel kaugustel, vaid tasemetevaheline kaugus väheneb kvantarvu J suurenedes. See efekt on nähtav, kuna aatomid ei ole masskeskmest fikseeritud kaugusel, vaid J kasvades kasvab ka intersimoment ja järelikult kasvavad ka aatomite ja masskeskmevahelised kaugused. Seda arvesse võttes avaldub rotatsioonenergia kujul [8]:

$$E_J = BJ(J + 1) - D'J^2(J + 1) \quad (7)$$

kus $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ on rotatsioonikonstant ja D' positiivne konstant, mis iseloomustab tsentrifugaaljõu muutust.

2.1.2 Vibratsioonenergia

Kaheaatomilise molekuli potentsiaalne energia sõltub tuumadevahelisest kaugusest r . Tihtipeale kasutatakse siin Morse potentsiaali, mis avaldub kui $V(r) = D(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2$, kus r_0 vastab potentsiaalikõvera miinimumile ja D on dissotsiatsioonienergia. Arendades selle võrrandi Tayloriga ritta, saame $V(r) = D\alpha^2(r - r_0)^2 + \dots$

Kui r on ligilähedane r_0 ’ga, saab potentsiaalikõvera madalamat osa lähendada parabooliga ja molekuli saab siis vaadata harmoonilise ostsillaatorina.

Vibratsioonenergia arvutatakse Schrödingeri võrrandi lahendamisel harmoonilise ostsillaatori jaoks. Harmoonilise ostsillaatori potentsiaalne energia avaldub valemiga

$$V = \frac{1}{2}kq^2 \quad (8)$$

kus q on vibratsioonikoordinaat. Schrödingeri võrrand avaldub siis kujul [7]:

$$\nabla^2 \Psi_r + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \frac{1}{2}kq^2) \Psi_r = 0 \quad (9)$$

Selle võrrandi lahendus annab energiatasemed lineaarse harmoonilise ostsillaatori jaoks:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (10)$$

kus v on vibratsioonkvantarv ja ν_0 on võnkumise sagedus, $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$,

siin k on konstant ja μ tähistab harmoonilise ostsillaatori taandatud massi.

Kahe energiataseme vahe avaldub kui $\Delta E = (v' - v)h\nu_0 = \Delta v h\nu_0$.

Valikureegel vibratsioonüleminekuks on $\Delta v = \pm 1$ ning järelikult on kahe järjestikuse energiataseme vahe $h\nu_0$. See on aga oluliselt suurem termaalenergiast ($k_B T$) toatemperatuuril ja sellepärast on toatemperatuuril hõivatud põhiliselt nullis vibratsioonitase ja kõrgemate tasemete hõive on väga väike. Tavaliselt aga ostsillaatori potentsiaalne energia erineb valemis 8 antust ja koosneb ka kõrgema järgu liikmetest. Sellist ostsillaatorit nimetatakse mitteharmooniliseks ja selle potentsiaalne energia avaldub üldiselt kujul [7]:

$$V = \frac{1}{2}k_1 q^2 + \frac{1}{6}k_2 q^3 + \frac{1}{24}k_3 q^4 \quad (11)$$

Lahendades selle jaoks Schrödingeri võrrandi, avalduvad energiatasemed järgmiselt:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 + y \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_0 + \dots \quad (12)$$

Selles võrrandis on x, y, \dots mitteharmoonilisuse konstandid.

Vaadates kahte esimest termi, avaldub energia üleminek tasemelt v tasemele $v + 1$ järgnevalt:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu_0 - 2(v + 1)xh\nu_0 \quad (13)$$

On näha, et v kasvades vahe energiatasemete vahel väheneb mitteharmoonilisuse tõttu. Tänu mitteharmoonilisusele on ka lubatud üleminekud $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$

2.2 Spektri tekkimine ja selle intensiivsus

Kui rotatsioon- ja vibratsioonliikumiste vahel puuduks interaktsioon, oleks roteeruva vibraatori energia võrdne eelnevate energiaavaldiste summaga. Tegelikult mõjutab aga molekuli inertsimomenti vibreerimine roteerumise ajal.

Valikureeglid rotatsioon-vibratsioonüleminekute jaoks on $\Delta J = \pm 1$ ja $\Delta v = \pm 1$. Kui $\Delta J = 0$ peaksime nägema puhtast vibratsioonüleminekut sagedusel ν_0 . Kvantmehaaniliselt on aga selline üleminek kaheaatomilises molekulis keelatud. Sedasi jagunevad spektrijooned kahte harusse: P-haru, mis tekib kui $\Delta J = -1$ ja R-haru, mis tekib kui $\Delta J = +1$.

Energiad avalduvad kui [8]:

$$\Delta E = h\nu_c + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (14)$$

kus $m = 1, 2, 3, \dots$ moodustab R-haru ja $m = -1, -2, -3, \dots$ moodustab P-haru. Vibratsioon-rotatsioonspektri jooned avalduvad valemiga $\bar{\nu} = \nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]$ [7]. Valem 14 kirjeldab parabooli, kus B' ja B'' on rotatsioonkonstandid ja seda nimetatakse *Fortrat'* parabooliks.

Elektroonsete üleminekute jaoks ei ole olemas kindlaid valikureegleid. Vaadeldavaid vibratsioonstruktuuri komponentide intensiivsuseid aitab seletada Franck-Condoni printsiip. Vastavalt sellele toimuvad elektroonsed üleminekud nii kiirelt, et tuumadevaheline kaugus ei jõua märkimisväärselt muutuda. Kuigi üleminek $\Delta J = 0$ on keelatud puhta rotatsioon-vibratsioonülemineku jaoks, on see lubatud koos elektronülemineku (siiski mitte ülemineku $^1\Sigma - ^1\Sigma$ jaoks). Vastavalt sellele tekib R ja P haru kõrvale ka Q haru. Rotatsioonitasemete vahelise kiirgusliku ülemineku tõenäosus nendes harudes on võrdeline Höln-Londoni faktoritega [9]:

$$S^P = \frac{(J+1+\Omega)(J+1-\Omega)}{(J+1)} \quad (15)$$

$$S^Q = \frac{(2J+1)\Omega^2}{J(J+1)} \quad (16)$$

$$S^R = \frac{(J+\Omega)(J-\Omega)}{J} \quad (17)$$

kus Ω on täielik impulssmoment.

Soojusliku tasakaalu korral on erinevate rotatsioonitasemete hõive määratud Boltzmanni jaotusega. Arvestades ka rotatsioonitasemete kõdumist $(2J + 1)$ avaldub rotatsioonitaseme hõive valemiga [9]:

$$f_J = (2J + 1) \exp(-J(J + 1) \frac{hcB_x}{kT_{rot}}) \quad (18)$$

Kuna rotatsioonjoone intensiivsus on võrdeline ülemise seisundi hõivega, saab rotatsioontemperatuuri T_{rot} määrata rotatsioonjoonte suhteliste intensiivsuste alusel.

2.3 Spektraaljoone kuju

Spektraaljooned, mida kiirgavad aatomid (ioonid) plasmas, ei ole kunagi rangelt monokromaatsed. Igal spektraaljoonel on lõplik laius ja seda iseloomustav kuju, mille määravad tingimused kiirgusallikas. Samuti on võimalik, et spektraaljooned nihkuvad oma esialgselt positsioonilt. Spektraaljoone kuju võivad moonutada mitmed tegurid, muuhulgas järgnevad: ergastatud osakeste lõplik eluiga, rõhk keskkonnas, osakeste liikumine jne. Seetõttu saab joone kuju analüüsides teha järeldusi plasma karakteristikute kohta (elektronide kontsentratsioon plasmas, elektrivälja tugevus). Joone kuju on vaja teada ka sünteetilise spektri leidmiseks.

2.3.1 Loomulik laienemine

Loomulik laienemine on põhjustatud ergastatud seisundi eluea määramatusest, mis tuleneb Heisenbergi määramatuse printsiibist. Kuna ergastatud seisundi eluiga on lühike, muutub energia määramatus suureks ja kiirgusspekter laieneb.

Selle mehhanismi tagajärjel omandab spektrijoone intensiivsus kuju [10]:

$$\varphi_L(\nu) = I_0 \frac{(\gamma/2)^2}{[2\pi(\nu - \nu_0) - \Delta]^2 + (\gamma/2)^2} \quad (19)$$

Suurus γ väljendab kõdumise konstanti, I_0 on normaliseeritud kiirguse jaotus ja Δ iseloomustab nihet.

Antud jagunemine on kellukese kujuga ja seda nimetakse Lorentzi jaotuseks. Joone laius poolmaksimumil avaldub kujul $\Delta\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi}$.

Tüüpiliselt on loomulikult laienenud joone FWHM (joone poollaius) $\leq 10^{-5}$ nm [11].

2.3.2 Põrkelaenemine

Rõhu tõusmisel suureneb ka osakeste kokkupõrgete sagedus, mis kutsuvad esile energieetiliste seisundite häired, mis põhjustab omakorda kiirgusjoonte laienemise. Selle efekti arvestamine muutub oluliseks suurtel rõhkudel ja madalatel temperatuuridel. Üldjuhul põhjustab ka põrgetest tingitud laienemine Lorentzi jaotuse. Atmosfäärirõhulises lahenduses on põrkelaenemise FWHM tüüpiliselt ≈ 0.01 nm [11].

2.3.3 Doppleri laienemine

Doppleri laienemine leiab aset tänu molekulide soojuslikule liikumisele. Kui kiirgav osake liigub optilise telje sihis kiirusega v_z , viib see sageduse nihkeni $\nu_0 v_z/c$ võrra, kus ν_0 on valguse sagedus, mis kiirtakse, kui osake on optilise telje suhtes paigal ($v_z = 0$). Vaadeldav sagedus avaldub siis [10]: $\nu = \nu_0 + \frac{v_z}{c} \nu_0$, kus $v_z = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} c$. Valgusallikas jaotuvad osakeste kiirused vastavalt Maxwelli jaotusele. Doppleri joone profiil avaldub valemiga [10]:

$$\varphi_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Mc^2}{2k_B T} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2} \right) \quad (20)$$

Kus M on aatommass, T absoluutne temperatuur ja k_B Boltzmanni konstant.

Joone profiil väljendab Gaussi jaotust ja joone laius poolmaksimumil avaldub [12]:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\sqrt{2T \ln 2}}{c\sqrt{M}} \nu_0 \quad (21)$$

Viimasest võrrandist on näha, et FWHM sõltub \sqrt{T} -st. Seega on võimalik kiirgusallikat jahutades parandada lahutusvõimet. Nt $T = 60$ K on atomaarse spektrijoone $H\alpha$ FWHM ≈ 0.0036 nm, $T=6000$ K aga FWHM ≈ 0.036 nm.

2.3.4 Voigti kontuur

Üldjuhul ei mõjuta spektraaljoone laienemist ainult üks tegur, vaid seda mõjutavad mitu tegurit korraga ning sel juhul ei ole spektrijoon enam lihtsa Lorentzi või Gaussi jaotusega. Ühe võimalusena võivad korraga avalduda loomulik, põrke- ja Doppleri laienemine. Sel juhul on otstarbekas kasutada Voigti kontuuri, mis koosneb kahe spektrijoone muutmise mehhanismi, Lorentzi ja Gaussi profiili, konvolutsioonist. Voigti kontuur avaldub [12]:

$$\varphi_{Voigt}(\nu) = \int \frac{\Gamma/2\pi}{4\pi(\nu-\nu_0)^2+\Gamma^2/4} \frac{2}{\Delta\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(\nu/\nu_0)^2}{\Delta^2}\right\} d\nu_0 \quad (22)$$

Kus Γ on jaotuse poollaius ja $\Delta = \left(\frac{\nu_0}{\pi c}\right) \sqrt{\frac{2kT}{M}}$.

Juhul kui $\Gamma/\Delta \gg 1$ on joone profiil terves pikkuses lähendatav Lorentzi jaotusele.

Kuna Voigti kontuuri ei ole võimalik analüütiliselt leida, tuleb selle leidmiseks vaja läbi viia numbriline arvutus.

2.3.5 Aparaatfunktsioon

Lisaks eelpool toodud füüsikalistele spektrijoone kuju mõjutavatele teguritele mõjutab registreeritud joone kuju ka mõõteaparatuur ise. Aparatuuri mõju spektrijoone kujule kirjeldab aparaatfunktsioon, mis seob spektraalseadme väljundis saadava spektraalse sõltuvuse $\Phi'(\lambda')$ uuritava spektriga $\Phi(\lambda)$. Aparaatfunktsioon esitab spektraalseadme tekitatud spektraaljaotuse $a(\lambda' - \lambda)$ juhul, kui spektraalseadme sisendavast siseneb ideaalselt monokromaatne kiirgus lainepikkusega λ . λ' tähistab siin spektraalseadme enda skaalaga seotud lainepikkust.

Kiirguse võimsus $\Phi(\lambda)d\lambda$ jaguneb spektraalseadme väljundis vastavalt aparaatfunktsiooni kujule ning spektraalseadme väljundi mingil meelevaldsel lainepikkusel λ' avaldub kiirguse võimsus järgmiselt [13]:

$$a(\lambda' - \lambda)\Phi(\lambda)d\lambda \quad (23)$$

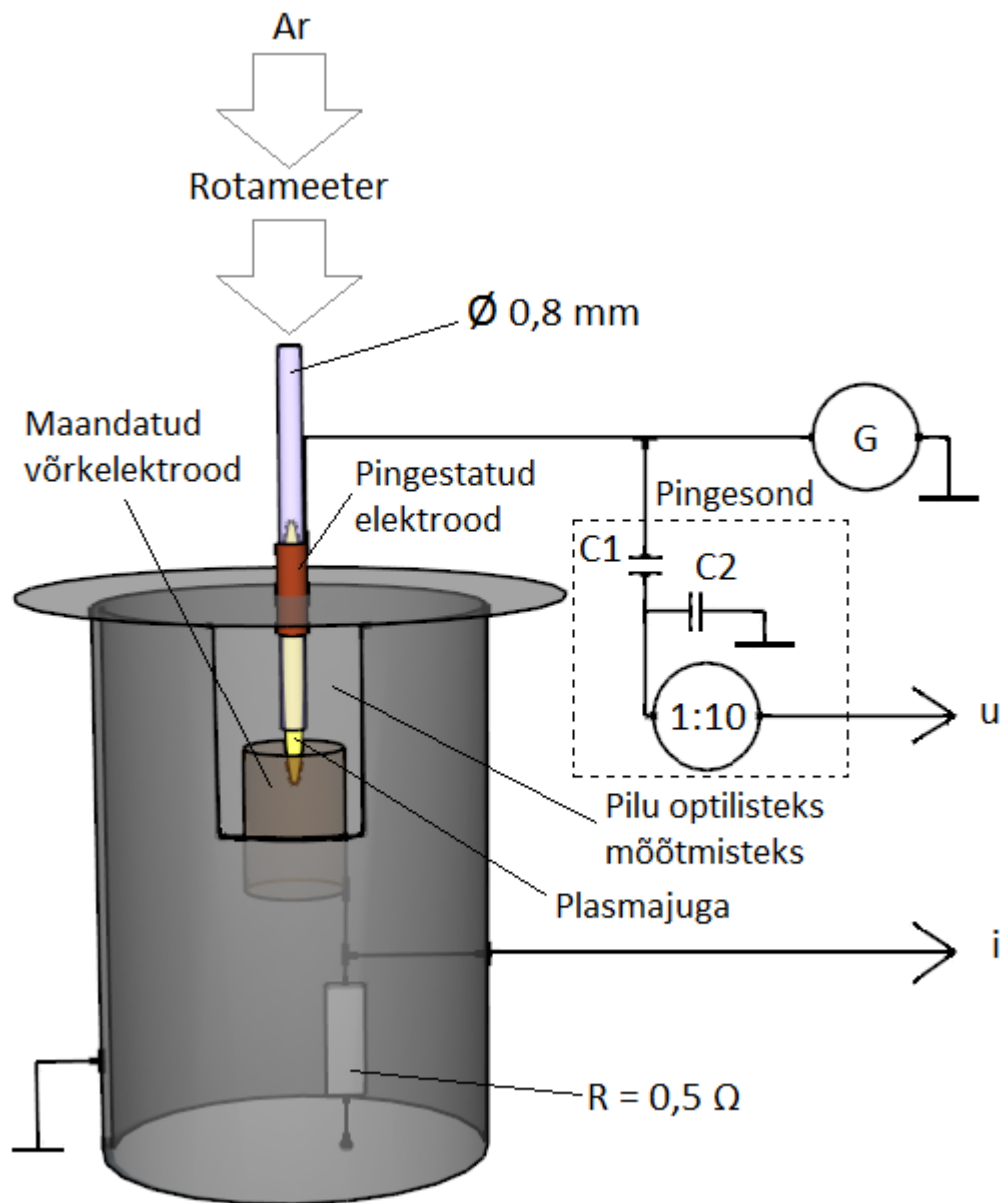
Teised spektraalseadmesse siseneva kiirguse $\Phi(\lambda)$ osad avaldavad lainepikkusel λ' analoogilist mõju ja summaarse võimsuse leidmiseks kohal λ' tuleb kõik need mõjud summeerida, arvutades integraali:

$$\Phi'(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} a(\lambda' - \lambda)\Phi(\lambda)d\lambda \quad (24)$$

Funktsioon $\Phi'(\lambda')$ esitab kiirguse võimsuse jaotuse spektraalseadme väljundis, kui spektraalseadmesse siseneva kiirguse võimsuse jaotus on $\Phi(\lambda)$.

3. Eksperimendiseade, optilise süsteemi justeerimine ja katse läbiviimine

Katseseade on esitatud joonisel 1.



Joonis 1 – Katseseade.

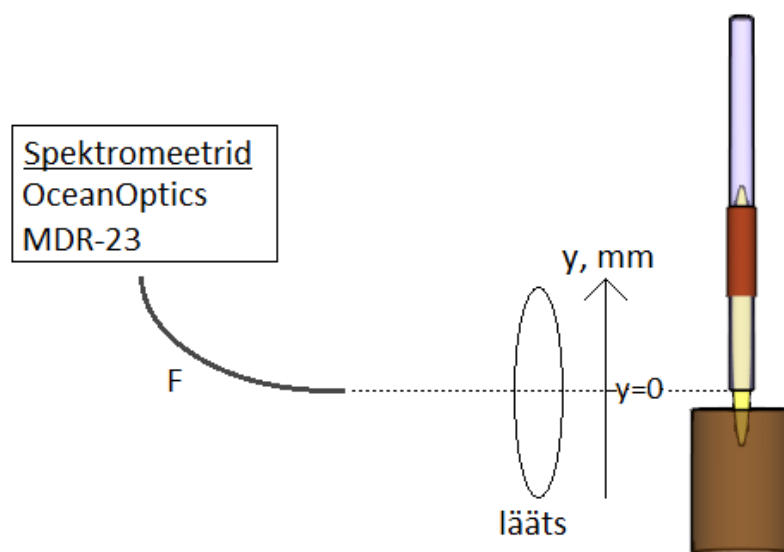
Lahendus tekitati kvartsist kapillaaris, mille siseläbimõõt oli 0,8 mm. Läbi kapillaari voolas Ar gaas (puhtusklass 5,0). Gaasivoo kiirust mõõdeti rotameetriga. Pingestatud elektrood kujutas endast tihedalt ümber kapillaari keeratud plekkriba, mille laius oli 5 mm ja mis oli ühendatud generaatoriga (sagedus 27 MHz, maksimaalne väljundvõimsus 100W). Teiseks elektroodiks oli silindriline võrkelektrood, mis ümbritses kapillaari koaksiaalselt ja oli maandatud läbi takisti $R=0,5 \Omega$. Kogu lahenduskamber asetses maandatud metallanumas,

milles oli ca 1 cm laiune ning 5 cm pikkune ava spektraalmõõtmiste tegemiseks piki plasmajuga.

Elektriliste suuruste mõõtmiseks kasutati ostsilloskoopi Tektronix TDS 540B. Pinge registreeriti kasutades pingesondi, mis koosnes mahtuvuslikust pingejagurist (C1, C2) ning 1:10 tööstuslikust katsutist (Tektronix P6139A). Pingesondi kalibriiti kasutades induktiivsuvabasid takisteid ($R_k = 50, 150, 300, 820 \Omega$) ning tööstuslikku 1:100 katsutit Tektronix P5100. Kaliibrimiseks mõõdeti pinge paralleelselt pingesondi ning 1:100 katsutiga takistitel R_k . Kaliibrimise tulemusena leiti, et pingesondi jagamistegur ei sõltunud kasutatud takistuse suuruselt ning oli ligikaudu 1:970. Voolu leiti pingelangu järgi takistil R , voolu mõõtmise ahel oli kalibriitud enne antud töö tegemist.

Eksperimendid katseseadme prototüübiga näitasid, et siinuseline voolusignaal esines nii lahendusega kui ka lahenduseta olukorras. Veelgi enam, lahenduse teke ei põhjustanud praktiliselt mingeid muutusi voolusignaalis (samal pingel registreeritud lahendusega ja lahenduseta voolusignaalid langesid kokku). See tähendas, et voolu põhiosa tekkis parasiitsetest komponentidest (pingestatud elektroodi ja võrkelektroodi vahelise mahtuvuse tõttu) ja mitte lahendusest. Parasiitse komponendi mõju vähendamiseks paigutati kapillaari osa, milles tekitati plasmajuga, ning voolu registreeriv ahelaosa maandatud metallnõusse. Sellise konfiguratsiooni korral erinesid ühel ja samal pingel registreeritud voolusignaalid lahendusega ja lahenduseta olukorras oluliselt.

Optilised mõõtmised toimusid läbi maandatud metallnõus oleva ca 10 mm laiuse pilu piki plasmajuga (s.t. piki y-telge) (joonis 2). Koordinaadile $y = 0$ vastas kapillaari ots.



Joonis 2 – Optilised mõõtmised.

Plasma kiirgus fokuseeriti akromaatilise läätsuga ($f = 75$ mm) optilise fiibri F otsale, mille kaudu edastati kiirgus spektromeetrini. Mõõtmistes kasutati kahte spektromeetrit: OceanOptics USB 4000 ja MDR-23. USB 4000 registreeris kiirguse spektraalpiirkonnas 200-850. Suuremat lahutusvõimet nõudvate mõõtmiste juures kasutati spektromeetrit MDR-23, mille väljundis oli CCD kaameraga Apogee Alta U1107 (kasutatud spektromeetri pilu laiuse juures, $60 \mu\text{m}$, oli FWHM $\approx 0,065$ nm). Kaamera CCD-matriksis oli horisontaalsuunas 2048 pikslit (see vastas ligikaudu 32 nm laiusele spektriribale, millest kasutatav oli siiski vaid 23 nm laiune osa, kuna CCD äärealadele langev spektriosa oli tugevalt moonutatud) ja vertikaalsuunas 122 pikslit. Piksli mõõtmed olid $12 \times 12 \mu\text{m}$. Kasutatav dünaamiline diapason oli ligikaudu 30 000 nivood. CCD matriks jahutati Peltier elemendi abil temperatuurini -20°C .

Mõlema spektromeetri spektraalne tundlikkus määrati kasutades kaliibritud valgusallikat OceanOptics DH-2000-Cal. Selleks registreeriti mõlema spektromeetriga kaliibritud valgusallika spekter ning teades reaalselt spektrit arvutati kaliibrimiskõver.

3.1 Optilise süsteemi justeerimine

Optilise süsteemi justeerimiseks tuli ühisele optilisele teljele seada lahendus, lääts ja optilise fiibri F ots (joonis 2). Justeerimiseks süüdati plasmajuga ning fokuseeriti see lääts abil optilise fiibri otsale. Lääts paigutati positsiooni, mille korral tekkis lahendusest 1:1 kujutis ligikaudu fiibri otsa kaugusele. Registreerides kiirgust OceanOptics USB4000 spektromeetriga ning samaaegselt muutes fiibri F otsa positsiooni leiti fiibri otsa kaugus läätsest, mille korral Ar spektrijoonte intensiivsus oli maksimaalne. Järgneval justeerimisel ning edasistel mõõtmistel hoiti fiibri otsa kaugust läätsest leitud kaugusel.

Mõõtmistel spektromeetriga MDR-23 tuli lisaks justeerida süsteem monokromaator – Apogee Alta kaamera. Varieerides fiibri otsa asukohta monokromaatori sisendpilu suhtes leiti esiteks positsioon, mille korral kaameraga registreeritud Ar spektrijoonte intensiivsus oli maksimaalne. Teiseks leiti kaamera kaugust monokromaatori väljundava suhtes muutes positsioon, mille korral kaamera CCD matriksi keskele langev spektrijoon oli terav ja sümmeetriline (joont registreerivad CCD matriksi pikslid asusid monokromaatori objektiivifookuses). Edasi fikseeriti kaugus ja keerati kaamerat ümber vertikaalse telje nii, et ka CCD kaamera perifeersematele piirkondadele langenud spektrijooned olid teravad ning

sümmeetrilised (objektiivivi fokaalpind langes kokku CCD maatriksi tasandiga). Edasistel eksperimentidel oli kaamera leitud asendis.

3.2 Katse läbiviimine

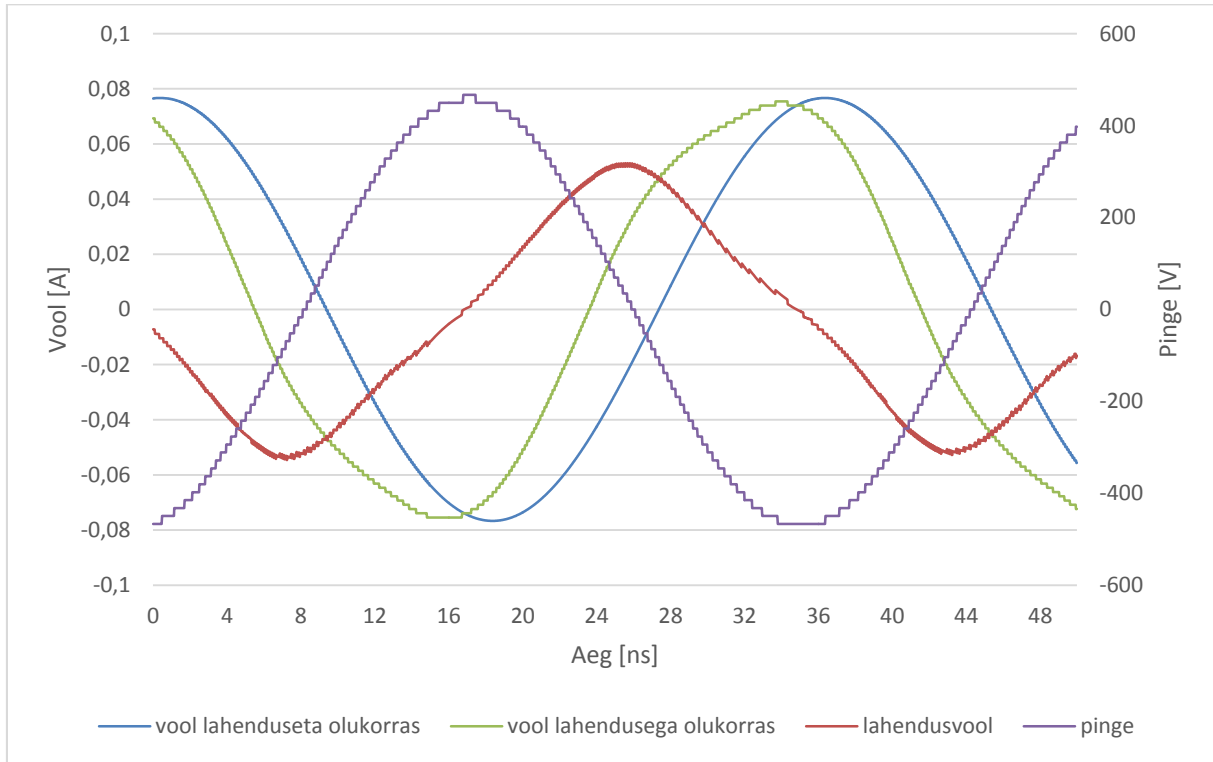
Kõik mõõtmised toimusid atmosfäärirõhul, toatemperatuuril ja gaasi vookiirusega 0,6 standart liitrit minutis. Katsepäeva algul puhastati gaasisüsteem lastes sellest umbes 15 minuti jooksul Ar gaasil läbi voolata. Sel ajal pandi tööle ka muud seadmed: kõrgsagedusgeneraator, spektromeetri väljundis olev Apogee Alta kaamera, ostsilloskoop ja arvuti.

Elektrilised ning spektraalsed mõõtmised viidi läbi erinevatel elektrodidele rakendatud pingetel. Igal pingel registreeriti voolusignaali kõigepealt lahenduseta olukorras. Seejärel süüdati lahendus samal pingel kasutades Tesla generaatorit. Kuna nii vool kui ka spektraalsed karakteristikud muutusid ajas, siis lasti lahendusel 5 min stabiliseeruda ning seejärel registreeriti vool ning spektrid. Järgnevalt muudeti fiibri otsa positsiooni y-teljel ning korrati ülaltoodud mõõtmisprotseduuri. Iga mõõtmisseriese lõpus registreeriti ka nn „pimespekter“, s.o spekter ilma lahenduseta olukorras.

4. Katsetulemused

4.1 Elektrilised mõõtmised

Näide registreeritud voolu- ja pingesignaalidest ning lahendusvoolust on esitatud joonisel 3.



Joonis 3 - Registreeritud voolu- ja pingesignaalid ning lahendusvool.

Lahenduseta olukorras registreeritud voolu- ning pingesignaalide vaheline faasivahe ei olnud 90° , ehkki peaks olema, sest tegemist oli puhtmahtuvusliku ahelaga. Seda saab seletada voolu ja pinge mõõtmisel kasutusel olnud koaksiaalkaablite erineva pikkusega (nt. 1 m erinevus kaablite pikkuses põhjustab ca 5 ns ajalise viite). Kompenseerimaks kaablite erinevast pikkusest tulenevat efekti leiti pingesignaalile ajaline nihe, mille korral voolu ning pinge vaheliseks faasivaheks lahenduseta olukorras oli 90° (vool edastas pinget). Leitud ajaline nihe viidi sisse ka lahendusega registreeritud pingesignaalile. Lahendusvool leiti kui voolude vahe lahendusega ja lahenduseta olukorras. Lahendusse antav võimsus leiti valemiga 25 kasutades.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) i_a(t) dt \quad (25)$$

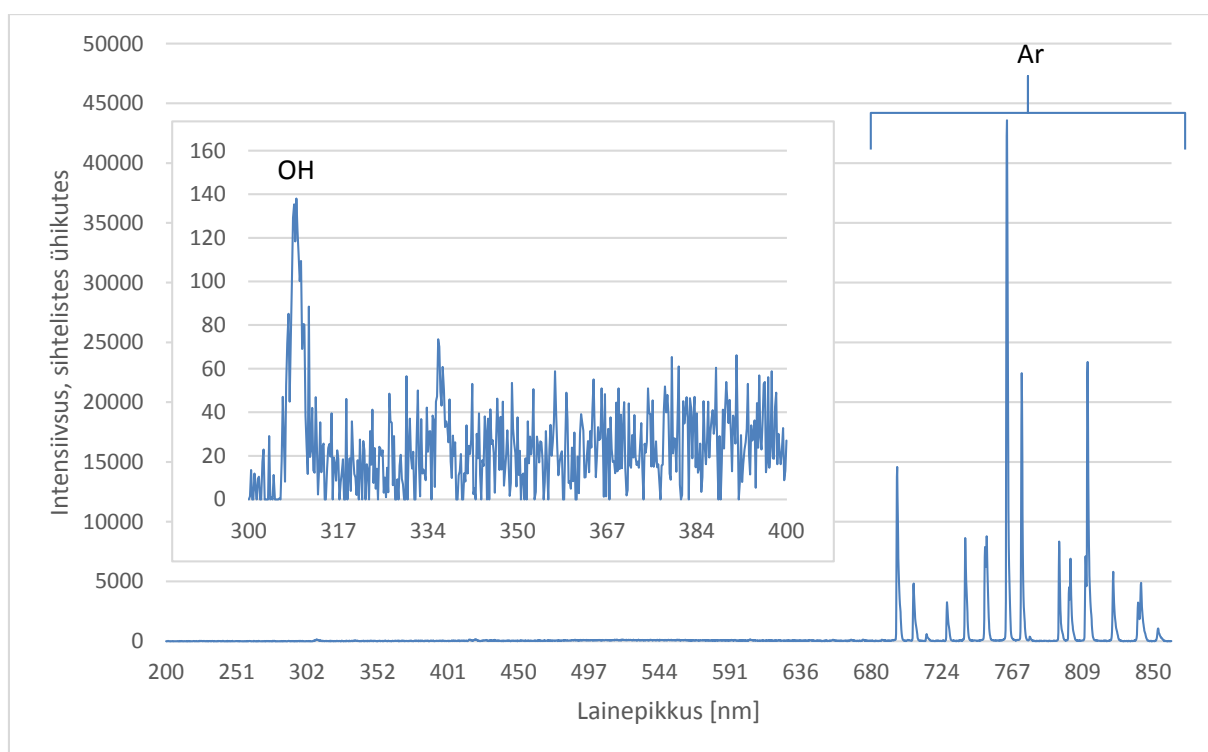
Siin T on periood ja i_a on lahendusvool. Antud katsetingimustel varieerus võimsus piirides 0,3 – 1W.

4.2 Spektrid

Spektraalmõõtmised toimusid spektromeetritega OceanOptics USB4000 ning MDR-23 positsioonidel $y = -1 - 13$ mm. Tegemist oli ajas keskmistatud mõõtmistega.

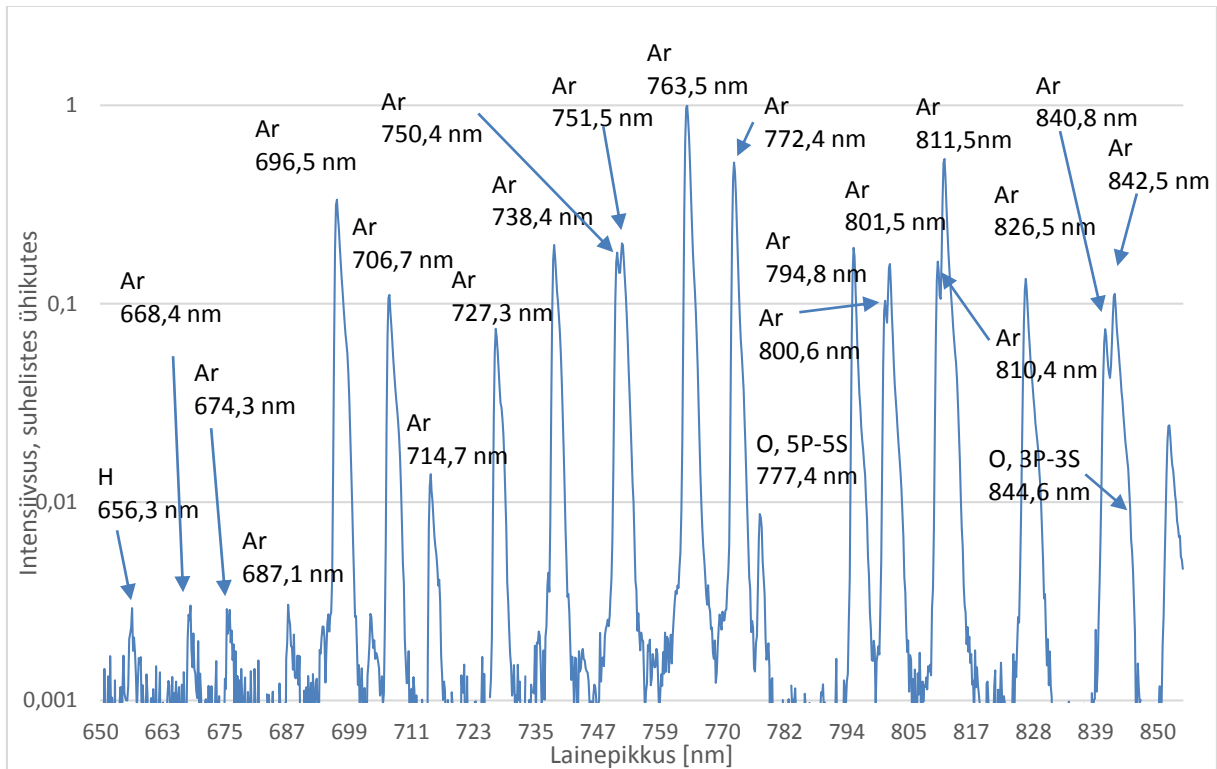
4.2.1 Kapillaaris oleva plasmajoa spektrid (registreerimispositsioonid $y > 0$)

Kapillaari seest registreeritud plasma spektrites, piirkonnas 200 – 850 nm, domineerisid Ar spektrijooned. Ultravioletses osas oli näha nõrku $N_2(C-B)$ ning $OH(A-X)$ ribasid (joonis 4).



Joonis 4 – Positsioonil $y = 10$ mm registreeritud spekter. $P = 0,76$ W. Spektromeeter OceanOptics USB4000.

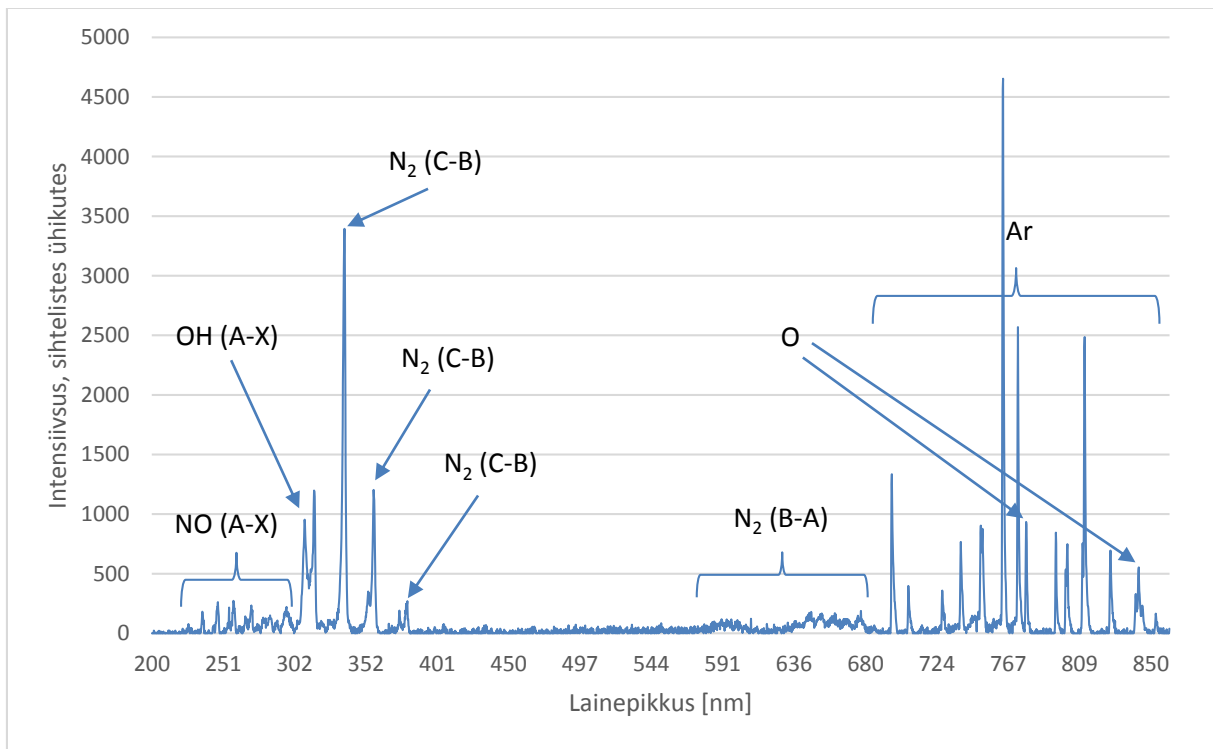
Joonisel 5 on näha sama spekter vahemikus 650 – 850 nm poollogaritmskaalas. Lisaks Ar joontele olid punases osas nähtavad H (656,3 nm) ja O (777,4 nm ja 844,6 nm) jooned, kuid nende intensiivsus oli madal, mis viitab sellele, et lisandgaaside kontsentratsioon põhigaasis Ar oli väike. Lahenduse võimsuse kasvades lisandgaasi joonte ning ribade intensiivsuse osatähtsus võrrelduna Ar joontega vähenes.



Joonis 5 – Positsioonil $y = 10$ mm registreeritud spekter. $P = 0,76$ W. Spektromeeter OceanOptics USB4000.

4.2.2 Väljaspool kapillaari oleva plasmajoa spektrid (registreerimispositsioonid $y < 0$)

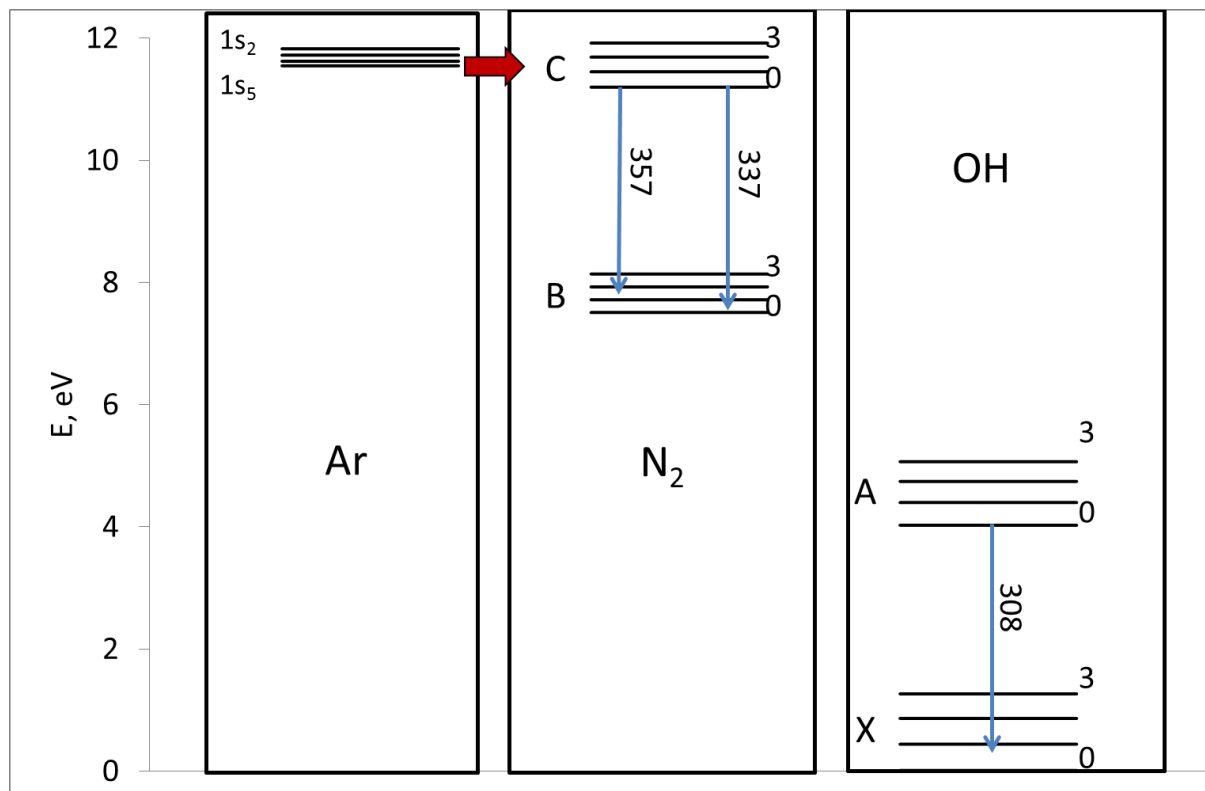
Joonisel 6 on näha positsioonil $y = -1$ mm mõõdetud spekter: võrreldes positsioonidel $y > 0$ registreerituga (joonis 4) on Ar joonte osatähtsus spektris oluliselt vähenenud. Spektri violetses osas esinesid tugevad NO, OH ja N₂ (teine positiivne süsteem) ribad. Spektri punases osas olid lisaks atomaarsetele joontele jälgitavad N₂ esimese positiivse süsteemi ribad. Konstantsel lahendusse antaval võimsusel ja koordinaadi y vähenedes N₂ teise positiivse süsteemi kiirguse osatähtsus suurenes.



Joonis 6 – Positsioonil $y = -1$ mm registreeritud spekter. $P = 0,76$ W. Spektromeeter OceanOptics USB4000.

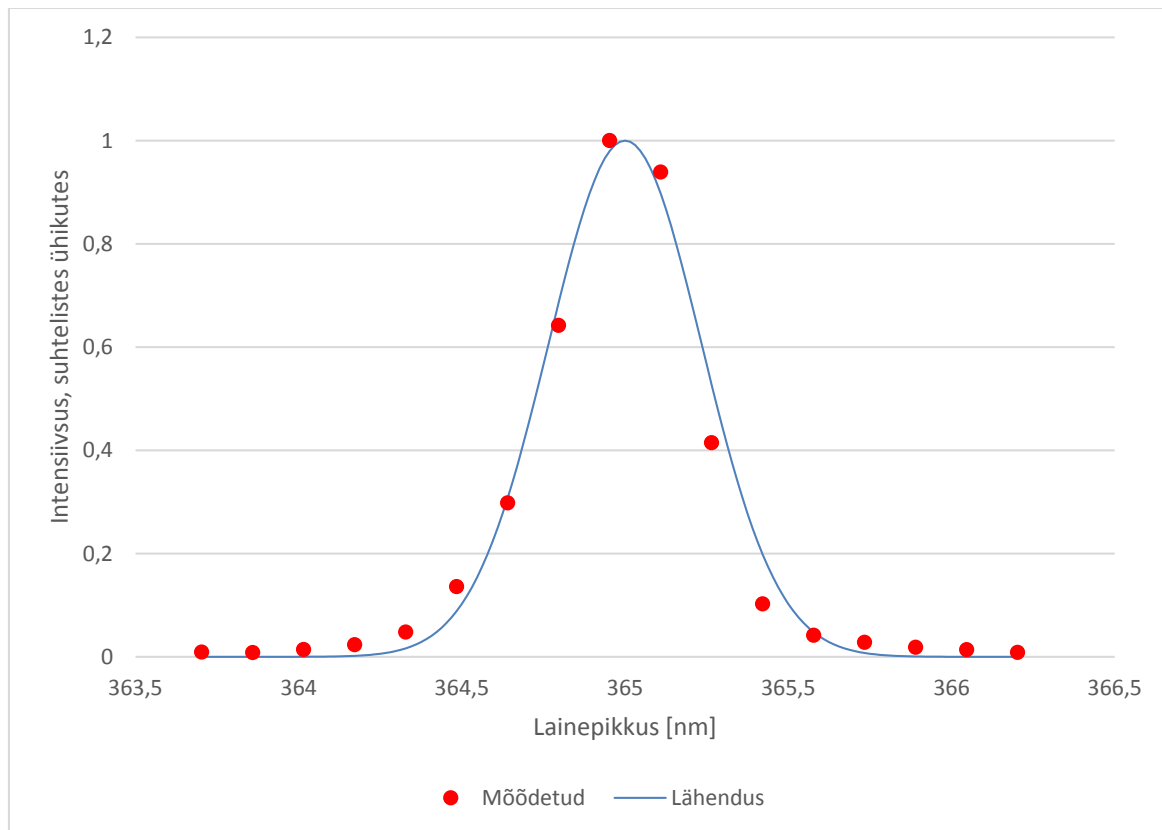
4.3 Rotatsioonitemperatuur

Antud töös määrati rotatsioonitemperatuurid OH(A-X, 0-0) ($\lambda = 308$ nm), N₂(C-B, 0-0) ($\lambda = 337$ nm) ja (C-B, 0-1) ($\lambda = 357$ nm) kiirguse alusel. Vastavad üleminekud on esitatud joonisel 7.



Joonis 7 - Argooni 1s seisundite energianivood, N₂(B, C) ning OH(X, A) seisundite vibratsioon-nivood. Siniste nooltega on tähistatud kiirguslikud üleminekud, mida kasutati rotatsioonitemperatuuri määramisel.

Rotatsioonitemperatuur T_{rot} leiti lähendades OH ja N₂ sünteetilisi spektreid mõõdetud spektritega, kasutades vaba parameetrina temperatuuri (vt. pt. 2.2). Sünteetilise spektri leidmiseks on vaja teada registreeriva süsteemi aparaatfunktsiooni (vt. pt. 2.3.5) ning füüsikalisi tegureid, mis mõjutavad spektrijoone kuju (vt. pt. 2.3) spektromeetri väljundis. Aparaatfunktsiooni leidmiseks registreeriti madalarõhulise Hg-Ar lambi spekter. Aparaatfunktsioon määrati kitsa Hg spektrijoone, $\lambda=365,0$ nm, järgi. Rahuldava lähenduse aparaatfunktsioonile andis Gaussi funktsioon (joonis 8).



Joonis 8 – Aparaatfunktsiooni määramine Hg 365,0 nm joone abil. Mõõdetud spektrometriga MDR-23.

Füüsikalised spektrijoone kuju mõjutavateks teguriteks on atmosfäärirõhulistes plasmades leitud pörkelaienemine (Lorentzi profiil) ning Doppleri laienemine (Gaussi profiil) [14]. Nii aparaatfunktsioon kui ka joone Doppleri laienemine on kirjeldatavad Gaussi profiiliga, nende kahe konvolutsiooni tulemusena saadakse samuti Gaussi profiil. Seega on spektrometri väljundis oleva joone kuju kirjeldatav Voigti profiiliga (vt. pt. 2.3.4). Sünteetilise spektri arvutamisel oli lisaks temperatuurile vabadeks parameetriteks Gaussi ja Lorentzi profiilide osatähtsused Voigti profiilis. Antud töös saadi parim kokkulangevus sünteetilise ning eksperimentaalse spektri vahel kui Lorentzi profiili osatähtsus oli 20% ja Gaussi osatähtsus 80%.

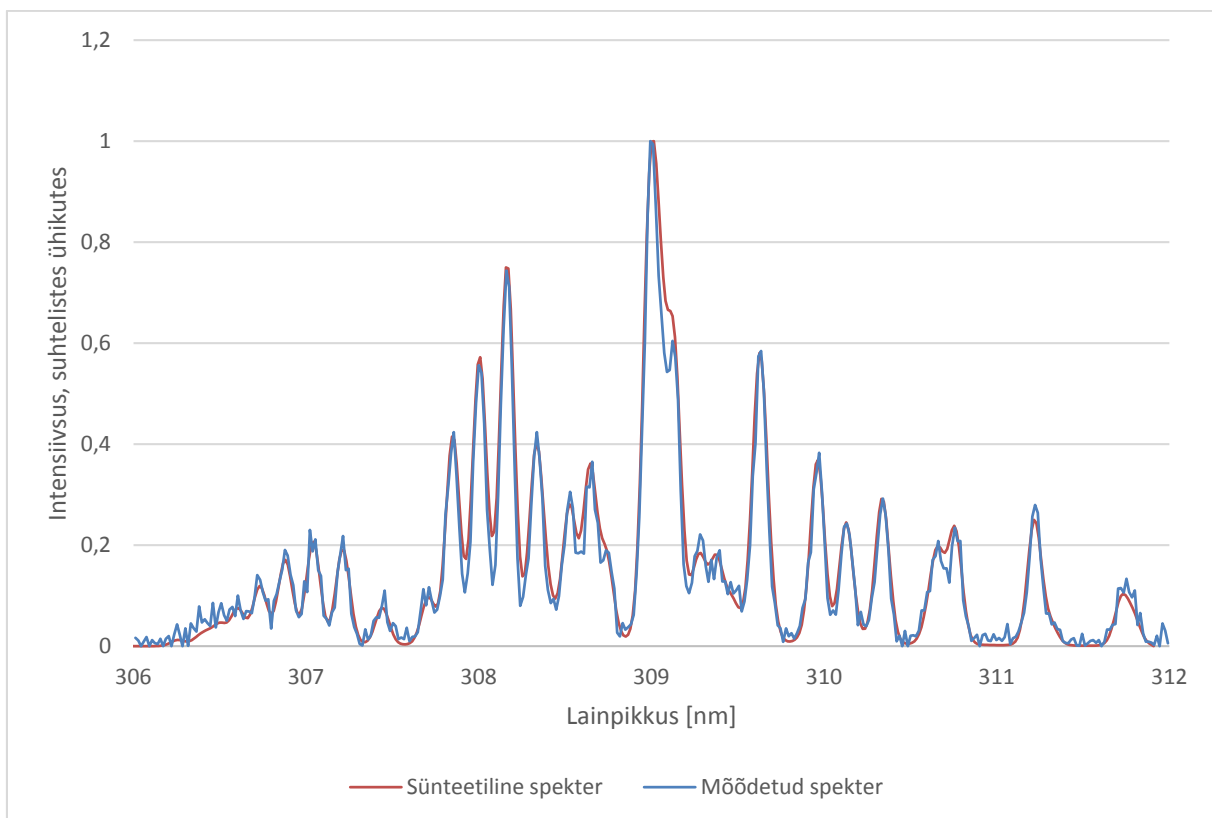
4.3.1 OH (A,0) rotatsioontemperatuur

OH(A,0) rotatsioontemperatuur määrati vaid kapillaari sees oleva plasma kiirguse alusel kasutades kiirguslikku üleminekut (A-X,0-0). Rotatsioontemperatuuri määramiseks kasutati tarkvarapaketti Lifbase [15]. Lisas 1 on esitatud programmi Lifbase tööaken, millel on näha OH(A-X, 0-0) ülemineku sünteetiline spekter (FWHM = 0,07 nm, $T_{rot} = 500$ K, Lorentzi

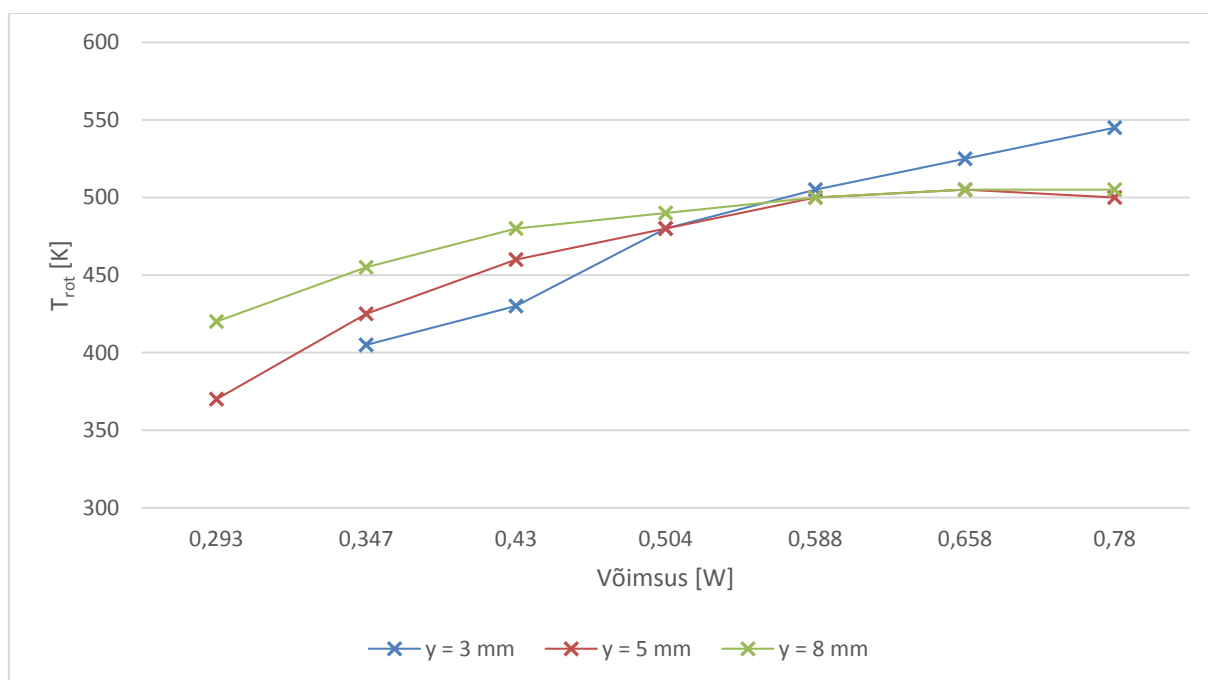
profiili osatähtsus 20%) ja rotatsioonjoonte asukohad. Samuti kuvatakse rotatsioonasemete hõive antud temperatuuril. Programmi sisendiks olid:

1. Eksperimentaalselt määratud, eeltöödeldud spektrid („pimesignaali“ lahutatud, lainepikkused korrigeeritud, üheni normeeritud).
2. Joone kuju kirjeldavad Voigti profiili FWHM, Gaussi ja Lorentzi profiilide osatähtsused.
3. Sünteetilise spektri arvutamiseks vajalik rotatsioonitemperatuur.

Sünteetilise ja eksperimentaalse graafiku kokkulangevuse kohta tehti otsustus kasutades programmi parameetreid *peak correlation* ja χ^2 . Esimene neist, *peak correlation*, näitab kui hästi langevad kokku sünteetilise ja mõõdetud spektri maksimumid (mida lähemale 1-le, seda parem) ning teine, χ^2 , annab infot terve mõõdetud spektri kokkulangevusest sünteetilise spektriga (mida väiksem väärtus, seda parem). Sünteetilise ja mõõdetud spektri lähendus viidi läbi vahemikus 306 – 312 nm (joonis 9).



Joonis 9 – Näide OH (A-X, 0-0) ülemineku sünteetilisest ja mõõdetud spektrist. $P = 0,431$ W, $T_{rot} = 480$ K ja $y = 8$ mm.



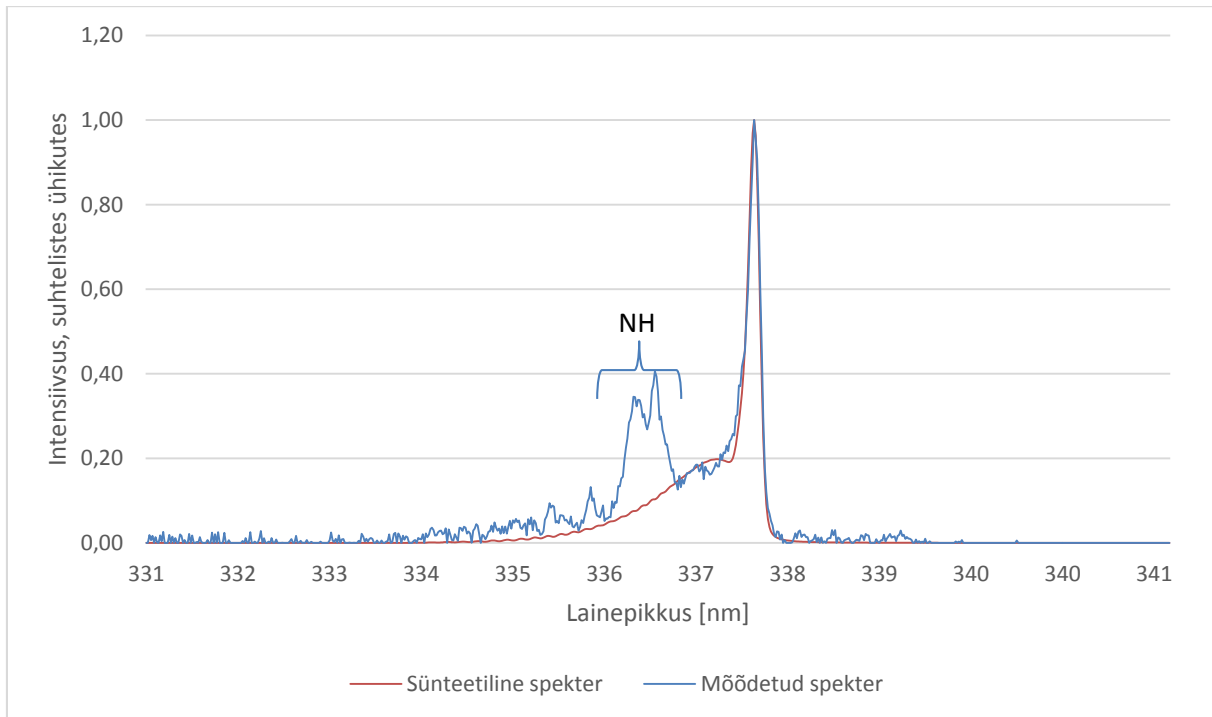
Joonis 10 – OH(A,0) rotatsioontemperatuur funktsioonina lahendusse antavast võimsusest erinevatel positsioonidel y .

Rotatsioontemperatuur funktsioonina lahendusse antavast võimsusest erinevatel positsioonidel y on esitatud joonisel 10. Võimsuse kasv 0,3 W kuni 0,8 W põhjustas rotatsioontemperatuuri kasvu ligikaudu 400-st kuni 500 K. Seejuures võimsusel $P \approx 0,6$ W oli temperatuur piki y -telge praktiliselt konstantne, $T_{rot} \approx 500$ K. Maksimaalne temperatuur, $T_{rot} \approx 550$ K, määrati maksimumvõimsusel kapillaari otsa lähedases piirkonnas, $y = 3$ mm.

4.3.2 N₂ (C,0) rotatsioontemperatuur

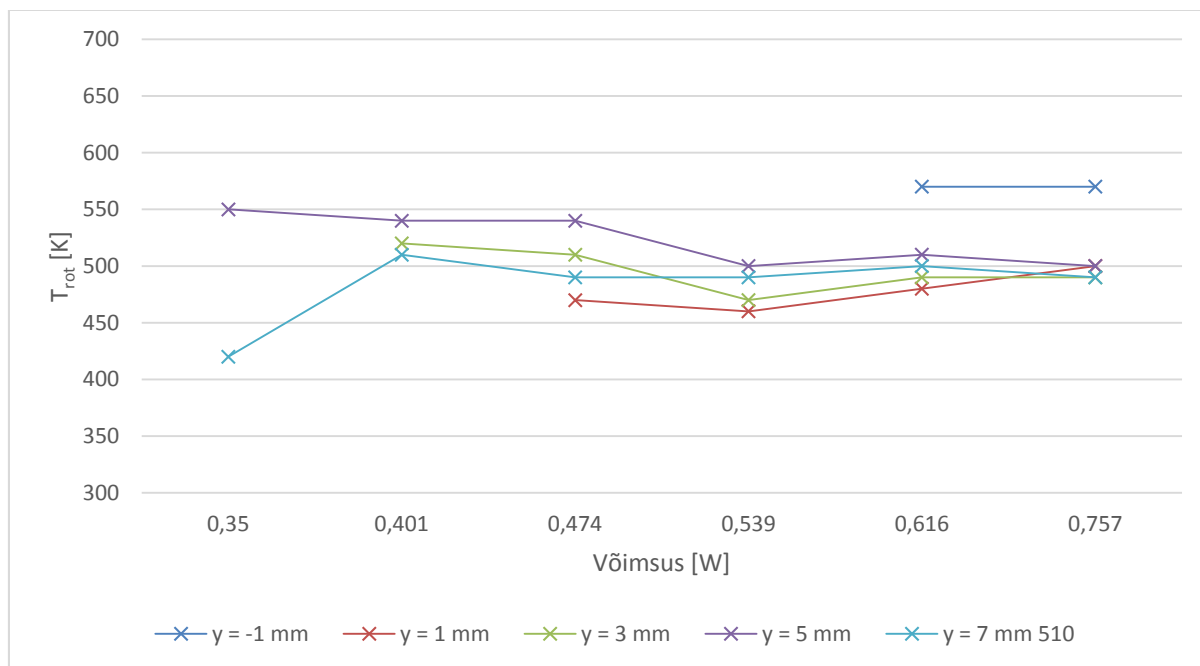
Metoodika ja andmed N₂ rotatsioontemperatuur T_{rot} määramiseks on esitatud töös [16]. Lühidalt, kõigepealt arvutati N₂(C,0) rotatsioontasemete hõived vastavalt valemile 18. Teiseks, arvestades Hönl-Londoni faktoreid leiti rotatsioonjoonte intensiivsused vastavatel lainepikkustel ja saadi teoreetiline spekter, millist näeksime ülisuure lahutusvõimega spektromeetriga. Edasi leiti sünteetiline spekter võttes sidumi teoreetilise spektri ning meie katsetingimustes joone kuju kirjeldava Voigti profiili vahel (valemi 24, antud juhul on aparaatfunktsiooni asemel paragrahvi algul kirjeldatud Voigti profiil). Parim kokkulangevus sünteetilise ja mõõdetud spektri vahel arvutati vähimruutude meetodil muutes temperatuuri. N₂(C, 0) rotatsioontemperatuur määrati kolme vibratsioon-ülemineku jaoks: 337 nm (0-0) üleminek, 357 nm (0-1), 380 nm (0-2).

Kuna N_2 (C-B, 0-0) joone kõrval oli näha tugev NH (A-X,0-0) riba, kasutati sünteetilise ja mõõdetud spektri lähendamisel piirkonda 336,9 – 337,9 nm (joonis 11).



Joonis 11 – Näide N_2 (C-B, 0-0) ülemineku sünteetilisest ja mõõdetud spektrist. $P = 0,539$ W, $T_{rot} = 470$ K ja $y = 3$ mm.

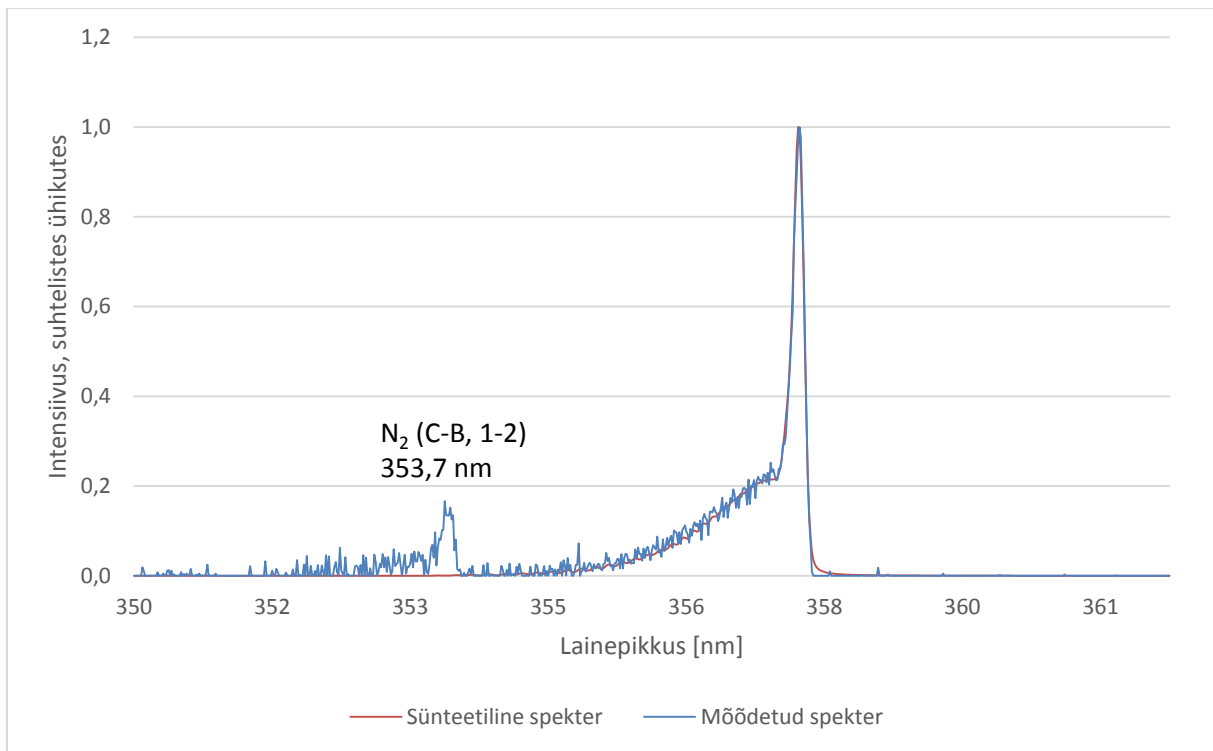
Kuid ka selles piirkonnas on teada nõrk NH(A-X,1-1) riba (maksimum 337,0 nm), mis võis tulemust mõjutada. Joonisel 12 on esitatud $N_2(C,0)$ rotatsioonitemperatuurid funktsioonina võimsusest erinevatel positsioonidel y.



Joonis 12 – $N_2(C-B, 0-0)$ rotatsioontemperatuur funktsioonina lahendusse antavast võimsusest erinevatel positsioonidel y .

Võimsustel $P < 0.5$ W on tulemused hajuvad. Võimalik, et see on seotud $NH(A-X)$ ribade osatähtsuse suurenemisega spektris väiksematel võimsustel. Võimsustel $P > 0.5$ W langevad määratud $N_2(C,0)$ rotatsioontemperatuurid kokku $OH(A,0)$ omadega. Rotatsioontemperatuur, mis määrati väljaspool kapillaari oleva plasma kiirguse alusel, (positsioonil $y = -1$ mm), on mõnevõrra kõrgem kui samal võimsusel kapillaaris (positsioonidel $y > 0$) leitud.

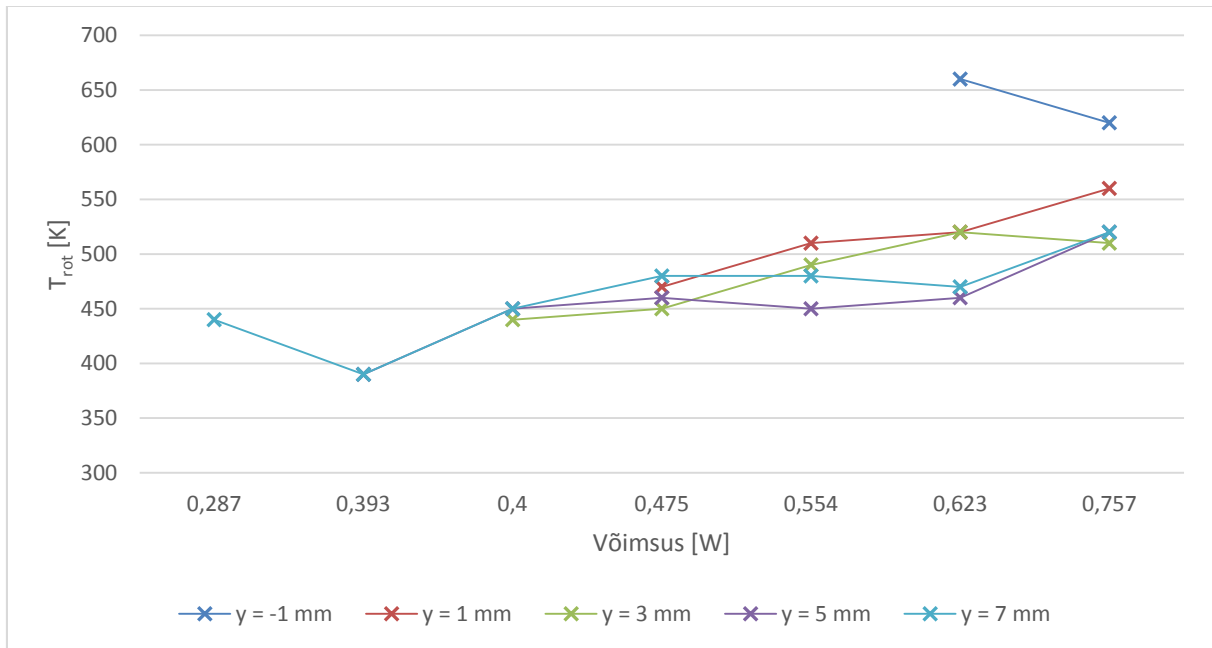
Kõige usaldusväärsemad tulemused saadi ülemineku $N_2(C-B, 0-1)$ spektri kasutamisel, mille korral oli riba intensiivsus piisavalt kõrge ning puudusid kattuvused teiste molekulide ribadega. Sünteetilise ning eksperimentaalse spektri lähendamise viidi läbi piirkonnas 355,2 – 359,2 nm (joonis 13).



Joonis 13 – Näide N₂ (C-B, 0-1) ülemineku sünteetilisest ja mõõdetud spektrist. $P = 0,477$ W, $T_{rot} = 460$ K ja $y = 5$ mm.

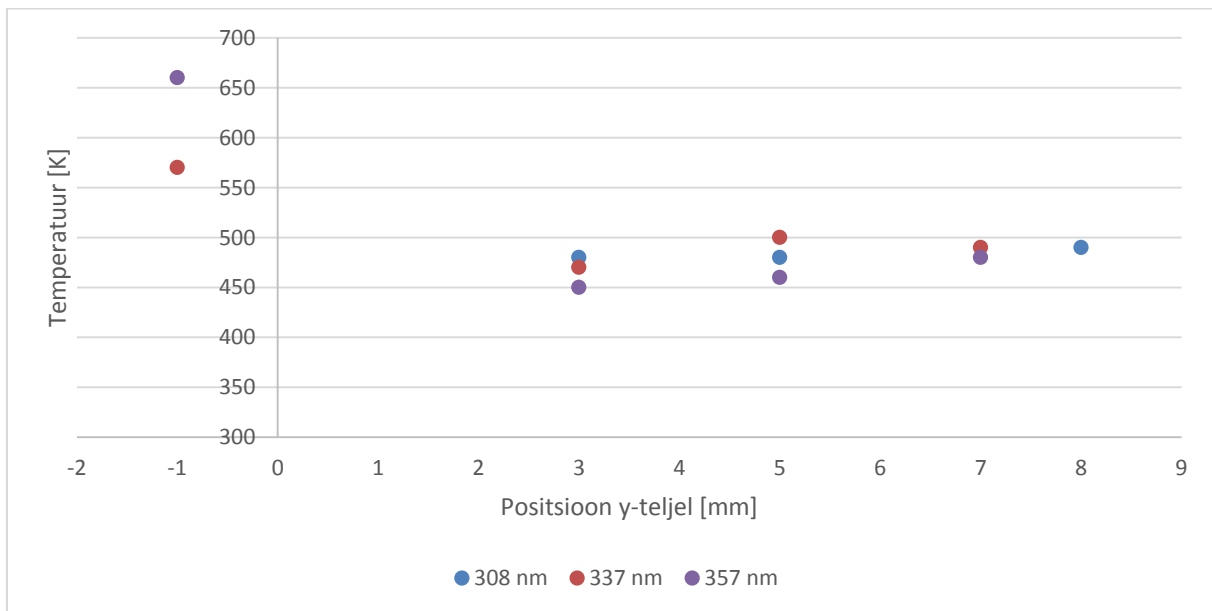
Joonisel 14 on esitatud samad sõltuvused, mis joonisel 12, kuid N₂(C,0) rotatsioontemperatuur on leitud vibratsioonriba (0-1) alusel. Määratud rotatsioontemperatuurid ja üldised tendentsid on sarnased sellega, mis leiti OH(A-X,0-0) ülemineku alusel (joonis 10). Positsioonis $y = -1$ määratud rotatsioontemperatuur on jällegi kõrgem võrreldes samal võimsusel positsioonidel $y > 0$ määratutega.

Rotatsioontemperatuur määrati ka N₂(C-B, 0-2) ülemineku alusel kuid tänu riba madalale intensiivsusele olid tulemused väga hajuvad ja seetõttu jäeti antud tööst välja.



Joonis 14 – $N_2(C-B,0-1)$ rotatsioonitemperatuur funktsioonina lahendusse antavast võimsusest erinevatel positsioonidel y .

Joonisel 15 on esitatud $OH(A,0)$ ja $N_2(C,0)$ rotatsioonitemperatuurid erinevatel positsioonidel y ligikaudu samal lahendusse antaval võimsusel.



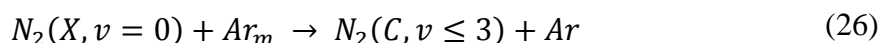
Joonis 15 – $OH(A-X,0-0)$, $N_2(C-B,0-1)$ ja $N_2(C-B,0-1)$ üleminekute alusel leitud rotatsioonitemperatuurid erinevatel positsioonidel y , $P \approx 0,5W$. Temperatuurid positsioonil $y = -1$ mm on määratud võimsusel $P \approx 0,62 W$.

Osutus, et positsioonidel $y > 0$ on T_{rot} praktiliselt konstantne.

5. Tulemuste analüüs

Peatükis on kasutatud andmeid, mis on võetud autori kaasosalusel valminud artiklist (lisa 2).

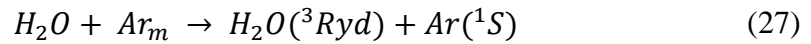
Konstantsel võimsusel jääb $N_2(C,0)$ temperatuur positsioonidel $y > 0$ praktiliselt samaks (joonis 15). Samas väljaspool kapillaari, positsioonil $y = -1$ mm on märgatav järsk rotatsioonitemperatuuri kasv. Sarnane trend oli jälgitav ka madalsagedusliku Ar plasmajoa korral (lisa 2, joonis 7). See tulemus on vastuolus teiste autorite poolt saadud tulemustega, milles uuriti He plasmajuga ja leiti, et konstantsel lahendusse antaval võimsusel jääb $N_2(C,0)$ temperatuur ka väljaspool kapillaari samaks [17]. $N_2(C,0)$ rotatsioonitemperatuuri tõusu väljaspool kapillaari saab seletada N_2 ergastamisprotsessi uurides. $N_2(C)$ teke võib toimuda mitut moodi: $N_2(X)$ molekuli põrkel elektroniga, kahe metastabiilse $N_2(A)$ molekuli ühinemisreaktsioonis, kaskaadüleminekutena kõrgematelt nivoodelt madalamatele, reaktsioon $N_2(X)$ ja metastabiilses olekus oleva argooni aatomi Ar_m vahel. Kuna Ar_m energiatasemed on $N_2(C)$ seisundi tasemetele lähedased (joonis 7), siis Ar lahenduses ongi kõige tõenäolisem ergastusmehhanism viimane:



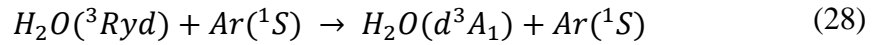
See reaktsioon tekitab eelisatult $N_2(C,0)$ kõrgemate rotatsioonitasemete $J = 20-50$ asustatuse, seega rotatsioonitasemete asustatus ei ole enam gaasi temperatuuriga määratud. Kui ergastatud molekuli eluiga on piisavalt pikk, siis põrgetel gaasiosakestega rotatsiooniseisundite hõive jaotus muutub nii, et T_{rot} saab ligilähedaseks T_g -ga (toimub relaksatsioon). $N_2(C,0)$ eluiga on meie katsetingimustes määratud põhiliselt kiiruslike üleminekutega ja seisundi kustutamiseiga põrgetes gaasi koostises olevate aatomite ning molekulidega. Lisas 2, joonisel 8 on esitatud $N_2(C,0)$ kustutamise ja relaksatsiooni sagedused funktsioonina Ar kontsentratsioonist õhus. Vastavalt sellele on $N_2(C,0)$ rotatsiooniseisundite relaksatsioonisagedus oluliselt suurem kustutamissagedusest vaid juhul kui Ar kontsentratsioon õhus on suurem kui 75%. Väiksematel Ar kontsentratsioonidel kustutatakse $N_2(C,0)$ enne relakseerumist põhiliselt põrgetel hapnikuga. See seletabki järsku rotatsioonitemperatuuri kasvu väljaspool kapillaari, kus Ar seguneb ümbritseva õhuga. Kapillaaris sees on lisandgaaside kontsentratsioon väike ja seetõttu $N_2(C,0)$ relaksatsioon jõuab toimuda enne kui seisund kustutatakse.

Madala H_2O kontsentratsiooni korral moodustub argoonis $OH(A)$ põhiliselt H_2O ja ergastatud Ar aatomite vahelistel põrgetel. $OH(A)$ tekib kolmes etapis [5]:

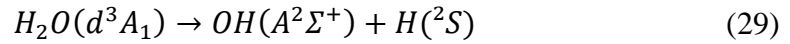
1. Reaktsioonis H_2O ja Ar_m tagajärjel tekib H_2O Rydbergi olekus:



2. Põrgete tulemusena Ar -ga läheb $H_2O(^3Ryd)$ madalamatesse seisunditesse:



3. Järgnevalt toimub dissotsiatsioon:



Kuna $OH(A)$ kiirguslik eluiga on pikk ja Ar ei kustuta efektiivselt $OH(A)$ molekuli, siis sõltumata $OH(A,0)$ algsest (s.t. vahetult peale molekuli teket) rotatsioontasemete hõive jaotusest jõuab relaksatsioon toimuda enne kiirgamist. $N_2(C,0)$ ja $OH(A,0)$ rotatsioontemperatuuride kokkulangevus kapillaaris (joonised 10, 14, 15) näitab samuti, et mõlemad molekulid jõuavad enne kiirgamist relakseeruda. Seega kapillaari sees võib gaasi temperatuuri hinnata nii $OH(A,0)$ kui ka $N_2(C,0)$ rotatsioontemperatuuri järgi. Väljaspool kapillaari on $N_2(C,0)$ rotatsioontemperatuur gaasi temperatuurist kõrgem.

6. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti OH(A,0) ja N₂(C,0) rotatsioontemperatuuri kasutatavust gaasi temperatuuri hindamisel Ar atmosfäärirõhulises kõrgsageduslikus plasmas. Selleks kasutati kiiruslikke üleminekuid OH(A-X,0-0) ja N₂(C-B, 0-0, 0-1, 0-2). Väljaspool kapillaari on N₂(C,0) rotatsioontemperatuur gaasi temperatuurist kõrgem.

Töö olulisemad tulemused on järgnevad:

- Atmosfäärirõhulises kõrgsagedusplasma sobivad nii OH(A,0) ja N₂(C,0) rotatsioontemperatuurid lähedased gaasi temperatuurile, kuid seda ainult kapillaari sees. Väljaspool kapillaari hakkab N₂ rotatsioontemperatuur kiirelt kasvama, seda ühelt poolt tänu N₂(C,0) spetsiifilisele ergastamisele Ar lahenduses (ergastatakse reaktsioonis Ar metastabiilse aatomiga kõrgetele rotatsioonitasemetele) ja teisalt poolt tänu seisundi kiirele kustutamisele õhu molekulide poolt. Seetõttu ei jõua N₂(C,0) rotatsioonitasemete reaktsioon toimuda ning määratud rotatsioontemperatuur on kõrgem gaasi temperatuurist. Seega ei ole antud meetod sobilik gaasi temperatuuri hindamiseks väljaspool kapillaari. Samale järeldusele jõuti ka artiklis (lisa 2) madalsageduslikul juhul.
- Parimad üleminekud temperatuuri hindamiseks antud katsetingimustes on OH(A-X,0-0) ja N₂(C-B,0-1).
- Rotatsioontemperatuur kasvab sisseantava võimsuse suurenedes.
- Kapillaaris on rotatsioontemperatuur konstantsel võimsusel praktiliselt sama suur.

7. Temperature estimation in atmospheric pressure high frequency argon plasma using spectral method

Marti Laast

Summary

In this work OH(A,0) and N₂(C,0) transition spectrums were studied with a purpose to estimate gas temperature in high frequency atmospheric pressure plasma jet using rotational temperatures. Four different spectrums were analyzed to do so. As a result of this work it was found that both OH(A,0) and N₂(C,0) rotational temperatures can be used as estimates of gas temperature. The latter is only true if the spectra were recorded from plasma inside the tube.

Important results of this work are the following:

- In atmospheric pressure high frequency plasma both, OH and N₂ spectrums can be used to estimate the temperature of the gas.
- Best transitions for evaluating gas temperature under conditions used in this work are OH(A-X,0-0) and N₂(C-B,0-1).
- Rotational temperature rises when more power is given into the plasma jet.
- Rotational temperature is almost constant along the tube when power input is constant.
- Outside the tube rotational temperature quickly started to rise. This can be explained with N₂(C) production path. In Ar plasma N₂(C) is specifically produced via collisions with metastable Ar atoms which produces N₂(C,0) at high rotational states (maximum population density at $J = 20-30$), whereas when rotational temperature is close to gas temperature ($T_g \approx 450$ K) the maximum density of population is at $J \approx 13$. In the air, however, the N₂(C) quenching frequency is higher than relaxation frequency and therefore rotational temperature will be higher than gas temperature. This conclusion is consistent with results found in (lisa 2).

8. Kasutatud kirjandus

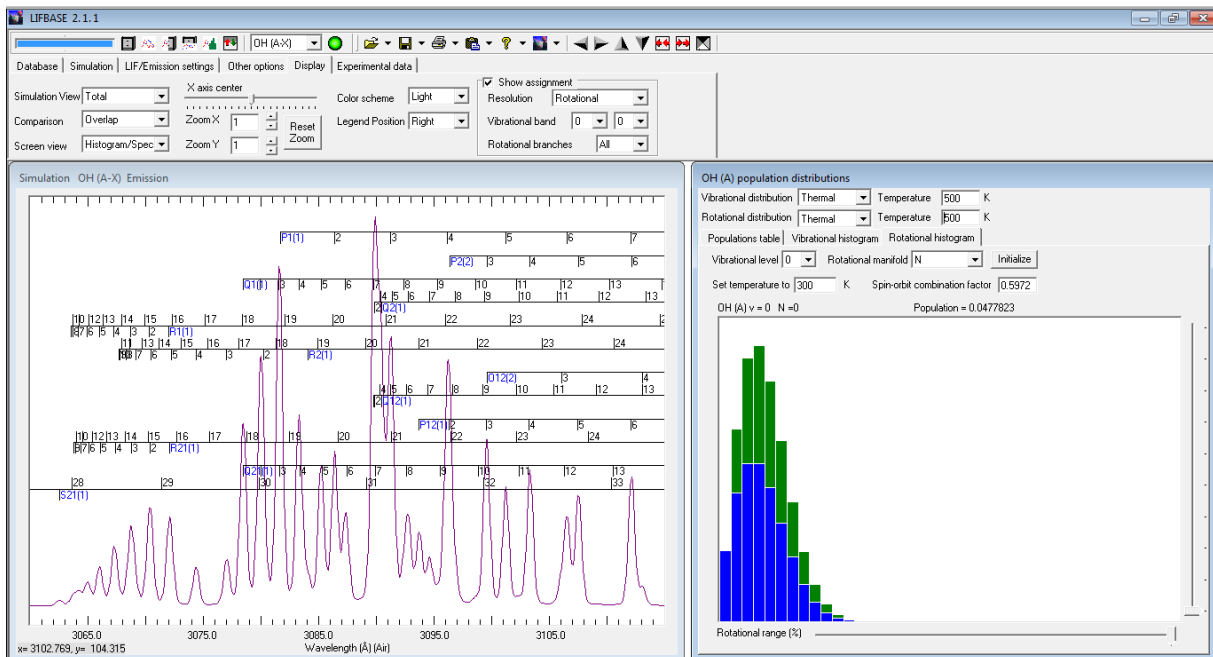
1. C. Izarra, "UV OH spectrum used as molecular pyrometer," *J. Phys. D: Appl Phys.*, 33, 1697-1704 (2000).
2. K. H. Welge, S. V. Filseth, J. Davenport, "Rotation-Vibration Energy Transfer in Collisions between OH($A^2\Sigma^+$) and Ar and N₂^{*}," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 53 nr. 2, 502-507 (1970).
3. J. Alandari, A. M. Diamy, J. M. Guillerme, J. C. Legrand, R. I. Ben-Aim, "Rotational Temperature in Helium, Argon, and Oxygen Microwave-Induced Plasmas: Comparison with Translational and Solid Surface Temperatures," *Society for Applied Spectroscopy*, Vol. 43, nr. 4, 681-687 (1989).
4. S. Y. Moon, W. Choe, "A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas," *Spectrochimica Acta Part B* 58, 249–257 (2002).
5. J. Raud, M. Laan, I. Jõgi, "Rotational temperatures of N₂ (C,0) and OH (A,0) as gas temperature estimates in the middle pressure Ar/O₂ discharge," *J. Phys. D: Appl Phys.*, 44, 345201 (2011).
6. J. M. Hollas, „Some important results in quantum mechanics“ in *Modern Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, USA, 2004) pp. 1-26.
7. K. Bhattacharya, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (Jadavpur, Calcutta, 2006).
8. S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992).
9. Y. L. M. Creighton, "Optical diagnostics" in *Pulsed Positive Corona Discharges, PhD Thesis* (Eindhoven University of Technology, 1994), pp. 123-156.
10. V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Wiley-Vhc Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009).
11. M. A. Linne, *Spectroscopic Measurement* (Academic Press, Lund, 2002).
12. A. Corney, "The width and shape of spectral lines" in *Atomic and Laser Spectroscopy*, (Clarendon Press, Oxford, 2006), pp. 229-270.
13. I. Rammo, „Spektraalseadmete põhiparameetrid“ raamatus *Spektraalseadmed* (Tartu Ülikooli Kirjastus, Tartu, 2002) lk. 29-33.
14. C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, "Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.* 12, 125–138 (2003).

15. J. Luque and D.R. Crosley 1999, LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5), SRI International Report MP 99-009.
16. F. Valk, *Elektrivälja tugevuse määramine gaaslahenduses lämmastiku kiirgusspektribil*, *MsC Thesis* (Tartu Ülikool, 2005).
17. Q. Xiang, X. P. Lu, K. Ostrikov, Y. Xian, C. Zou, Z. Xiong, and Y. Pan, “Pulsed dc- and sine-wave-excited cold atmospheric plasma plumes: A comparative analysis,” *Physics of Plasmas*, 17, 043506 (2010).

9. Lisad

Lisa 1

Programmi Lifbase tööaknad. Vasakpoolses aknas on esitatud sünteetiline spekter (FWHM = 0.07nm, $T_{rot} = 500$ K, Lorentzi profiili osatähtsus 20%) ja rotatsioonjoonte asukohad. Parempoolses aknas on esitatud rotatsioonitasemete hõive antud temperatuuril.



Temporal and spectral characteristics of atmospheric pressure argon plasma jet^{*}

Jüri Raud^a, Indrek Jõgi, Matti Laan, and Marti Laast

Institute of Physics, University of Tartu, Tähe 4, 51010 Tartu, Estonia

Received: 1 October 2012 / Received in final form: 2 December 2012 / Accepted: 8 January 2013
Published online: 18 February 2013 – © EDP Sciences 2013

Abstract. An investigation of atmospheric pressure argon DBD plasma jet generated at 6 kHz sinusoidal voltage was carried out. On the basis of recorded electrical, optical and spectral characteristics spatio-temporal evolution of plasma jet in negative and positive half-cycles of voltage was studied. It was found that the dynamics of argon jet propagation outside the tube differs considerably from that found by other authors in the case of helium jet. The difference was explained with the influence of Penning reactions between metastable state He atoms and air molecules in He jet. On the basis of radiative transitions N_2 (C-B, 0-0) and OH(A-X, 0-0) the rotational temperatures of N_2 (C, 0) and OH(A, 0) were estimated along jet axis. In regions where Ar-air mixing was negligible or low, the rotational temperatures of both molecules coincide and were close to the gas temperature.

1 Introduction

Materials processing needs an inexpensive remote plasma source for producing chemically active species at high concentrations which does not change the morphology and temperature of the treated material. The atmospheric pressure plasma jet (APPJ) is one of the most promising solutions for this problem and has been a subject of extensive research (e.g., [1–10]).

It is known that APPJ is not continuous discharge but consists of discrete fast-moving plasma plumes with the velocity 10^7 – 10^8 mm/s. It is assumed that inside the tube APPJ develops as surface discharge [2, 3]. Outside the tube the plasma plume develops similarly to the streamer. Many experiments in helium flow have demonstrated that the velocity of plasma plume increases as soon as it emerges from tube to the open air and then at some distance drops after reaching the maximum [6, 7]. In reference [7] it has been concluded that Penning ionization via He metastable atoms plays a crucial role in the dynamics of the He plasma plume propagation in the open air. However, in simulations [2, 8, 9], it has been shown that the Penning reaction has only minor importance in the streamer propagation.

In this work argon APPJ is studied. In the case of Ar jet the Penning reaction as a source of charged particles in the air is not efficient. Therefore, assuming that the

Penning ionization is important in the dynamics of the He plasma plume propagation, the development of Ar plasma plume outside the tube should be different.

Our interest in Ar plasma jet is caused by positive results of our preliminary tests where the flow of Ar plasma increased considerably the wettability of TiO_2 coating. This result indicates that Ar APPJ is a source of useful chemical species. The main purpose of the present study was to clarify the regularities of Ar plasma jet when the jet channel does not reach the opposite electrode.

2 Experimental setup

A sketch of setup is shown in Figure 1. The discharge was excited in a quartz tube of 0.6 mm inside and 0.8 mm outside diameters. The powered electrode was a 2 mm wide Al foil which was wrapped around the tube. The distance between the electrode edge and the tube orifice was 12 mm. The opposite plane electrode of 100 mm diameter was grounded and placed at the distance of 35 mm from the tube orifice. Thus, according to the classification given in reference [1], our electrode configuration belonged to a DBD plasma jet. A sinusoidal voltage at 6 kHz excited the discharge in Ar flow. The temporal electrical and the optical characteristics of jet were recorded by using TDS-540B oscilloscope. The voltage was measured with a capacitive voltage divider, C1, C2 and 1:10 Tektronix P6139A probe. The current was determined from the voltage drop on the 50 Ω induction-free resistor R. The distribution of light intensity along the plasma jet was recorded shifting the end of fiber F along the 1:1 jet image produced by

^{*} Contribution to the Topical Issue “13th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone XIII)”, Edited by Nicolas Gherardi, Henryca Danuta Szczewska and Yvan Ségui.

^a e-mail: jyri.raud@ut.ee

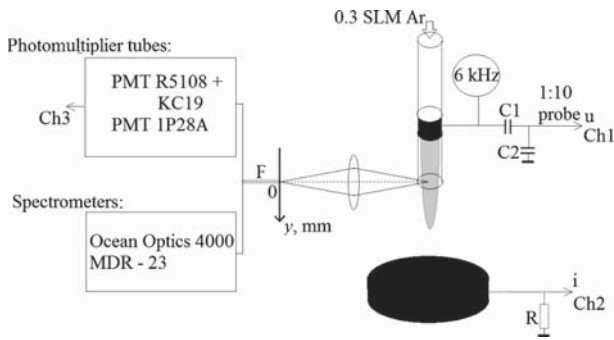


Fig. 1. Experimental setup.

$f = 75$ mm quartz lens. The measurements of light distribution along jet axis were carried out with 1 mm spatial resolution. Time-averaged spectra as a function of position y were recorded in 300–850 nm range by using spectrometers Ocean Optics USB4000 (full width at half maximum (FWHM) 1 nm) and MDR-23 coupled with CCD camera Apogee Alta U1107 (FWHM = 0.1 nm). Relative spectral sensitivity was determined by using calibrated light source Ocean Optics DH-2000-Cal. Temporal changes of the light intensity emitted from different parts of the jet were recorded separately in the red (further “RD”, $\lambda > 680$ nm, photomultiplier tube PMT R5108 with the infrared filter KC19) and blue (“BL”, $200 < \lambda < 600$ nm, PMT 1P28A) regions. The anode pulse rise time of PMTs was ≤ 2.2 ns. The delay times caused by connecting cables and electron transit times through PMT were taken into account in figures presented below.

3 Results and discussion

To obtain a long and a stable jet channel which would be suitable for material processing, the gas flow should be laminar [10]. We found that at 0.3 SLM Ar flow rate and at a fixed voltage, the jet length was the longest. At this flow rate the linear velocity of the gas in the tube was 2×10^4 mm/s, corresponding to Reynolds number $Re \approx 700$ which is within laminar flow limits.

3.1 Electrical characteristics

Generally, during a half-cycle several short-duration discharge pulses arose, the number of pulses depending on the amplitude of applied voltage. We found that at the peak-to-peak voltage $u_{p-p} \approx 3$ kV the discharge was visually well localized and the length of the luminous plasma jet outside the tube was ≈ 15 mm. In this case during both half-cycles, two short-duration current pulses arose whereas the first one of a half-cycle had always much lower amplitude than the second one. Figure 2 shows the current, voltage and light waveforms. Actually at the positive half-cycle the second current pulse had always a higher peak value but because of a limited temporal resolution at low sweep rate of the oscilloscope, the wider first current pulse in Figure 2 has illusory higher current peak

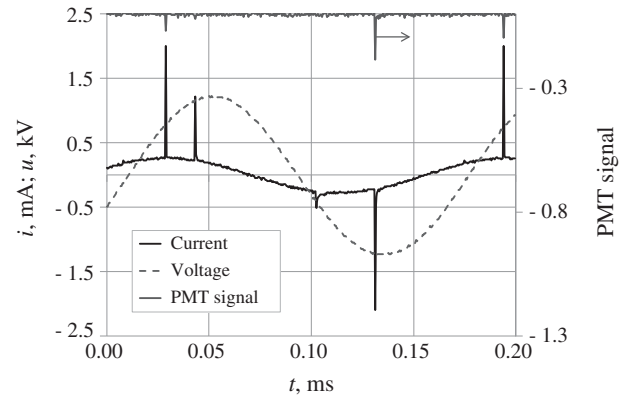


Fig. 2. Measured waveforms of current, voltage and light signals.

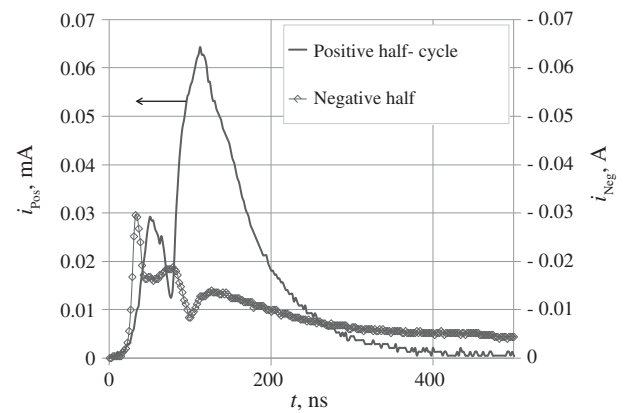


Fig. 3. Current pulses at positive and negative half-cycles.

than the second one. It appeared that current pulses belonging to a certain half-cycle always arose at relatively well-fixed time moments, and in the positive half-cycle the time interval between the current pulses was ≈ 15 μ s, in the negative half-cycle the time interval was ≈ 30 μ s. However, the peak value and shape of current pulses varied in wide ranges. To ensure a good reproducibility at each half-cycle, the oscilloscope was triggered from the first current pulses whose peak value was within the limits $0.028\text{A} < |i_{\text{trigger}}| < 0.03\text{A}$.

The following results belong to the first pulses of both polarities. Typical current pulses are presented in Figure 3. The positive current pulse had two-humped structure and its half-width was ≈ 200 ns. The waveform of negative current pulse was more complicated and it had remarkably longer duration. Significant difference of current waveforms indicates that discharge mechanisms at positive and negative half-cycles are different as it has been concluded also in references [11, 12].

The input power, estimated on the basis of voltage and current waveforms, was less than 1 W.

3.2 Optical measurements

Figure 4 shows the time-averaged spectra. At $\lambda > 650$ nm all lines except very weak atomic O line ($\lambda = 777.4$ nm)

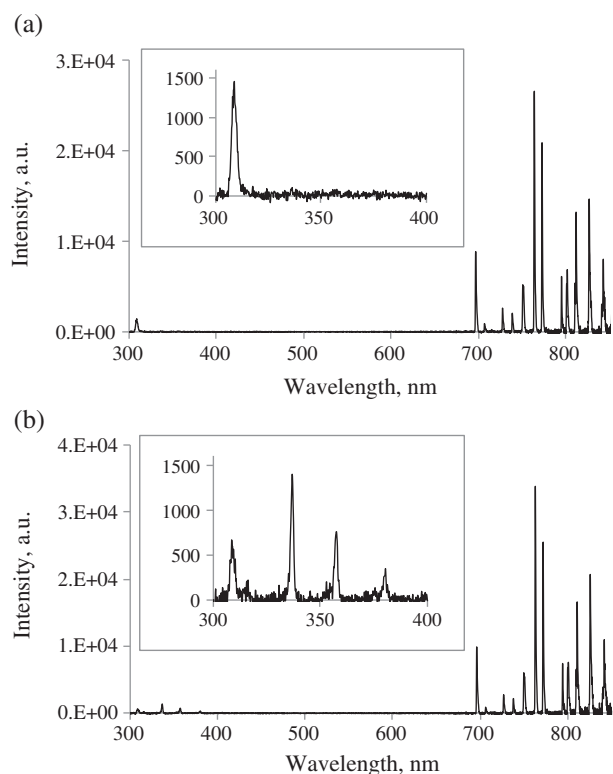


Fig. 4. (a) Spectrum recorded at positions $y = -2$ mm and (b) at $y = 3$ mm. Insets: spectra in the wavelength range $\lambda = 300$ – 400 nm.

belonged to Ar. The bands recorded in the spectral region 300–400 nm belonged to OH (A-X) and N_2 (C-B) transitions (Fig. 4 insets). Inside the tube Ar and OH spectra were dominating. Outside the tube appeared N_2 (C-B) bands (Fig. 4b). The most intensive bands among them belonged to the vibrational transitions 0–0 (bandhead at 337.1 nm), 1–0 (315.9 nm), 1–2 (353.7 nm), 0–1 (357.7 nm) and 0–2 (380.5 nm).

Figure 5 presents the dependence of the intensity of Ar line $\lambda = 763.5$ nm and that of N_2 , OH bandheads on the distance y . All other Ar lines as well as OH band depended on y like $\lambda = 763.5$ nm line did. Outside the tube, the intensity of N_2 (C-B) band reached the maximum value at the distance $y \approx 7$ mm.

Rotational temperatures of OH(A, 0) and N_2 (C, 0) states, T_{rot} , were estimated fitting calculated synthetic spectra of OH(A-X, 0-0) and N_2 (C-B, 0-1) bands with measured ones. The best fit was achieved using the Voigt line profile. This profile was the result of convolution of the Gaussian profile (apparatus function plus Doppler broadening), $\Delta\lambda_G = 0.09$ nm, and the Lorentzian profile (pressure broadening), $\Delta\lambda_L = 0.01$ nm.

Using code LIFBASE [13], the rotational temperature of OH(A, 0) state was found for positions $-6 \leq y \leq 4$ mm. For positions $1 \leq y \leq 12$ mm the rotational temperature of N_2 (C, 0) state was estimated using data taken from reference [14]. Examples of measured and synthetic OH(A-X, 0-0) and N_2 (C-B, 0-1) rotational spectra are presented in Figures 6a and 6b. Determined OH rotational tempera-

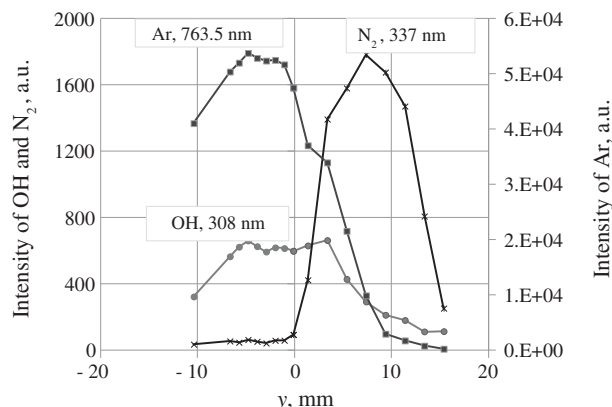


Fig. 5. Intensity distribution of Ar $\lambda = 763.5$ nm line and OH, N_2 bandheads as a function of position y .

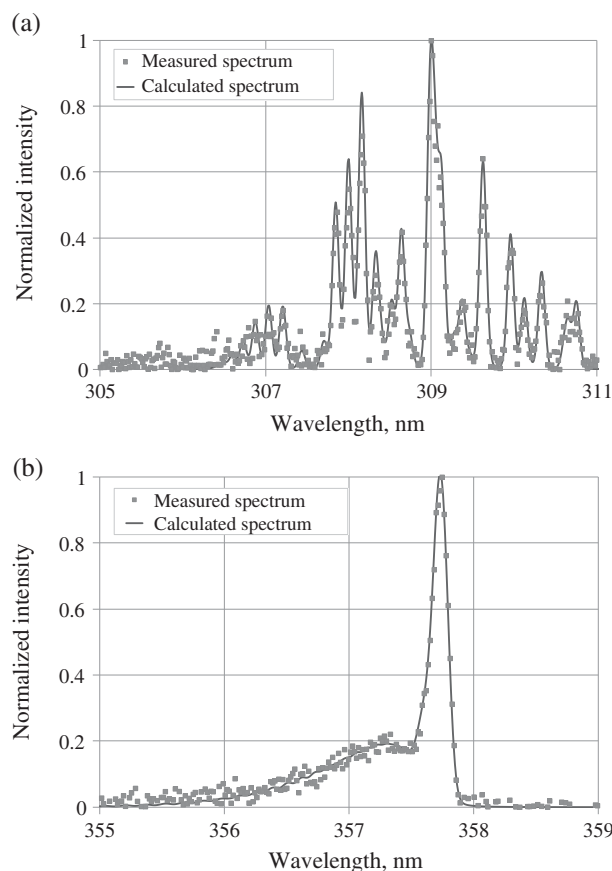


Fig. 6. Measured and calculated rotational spectra. (a) OH (A-X, 0-0) transition, $T_{\text{rot}}(\text{OH})=330$ K, $y = -2$ mm; (b) N_2 (C-B, 0-0) transition, $T_{\text{rot}}(N_2) = 330$ K, $y = 2$ mm.

ture along jet was almost constant, $T_{\text{rot}}(\text{OH}) \approx 330$ K (Fig. 7). Regardless of initial rotational population, distribution of the OH(A, $\nu = 0$), $T_{\text{rot}}(\text{OH})$ inside the tube should be close to the gas temperature due to long lifetime and efficient rotational relaxation [15]. Near the orifice of the tube, $T_{\text{rot}}(N_2)$ coincided with $T_{\text{rot}}(\text{OH})$ but in the region $2 < y \leq 12$ mm $T_{\text{rot}}(N_2)$ increased with the distance and finally reached the value 420 K. The latter result differs from that found in He jet [4] where outside

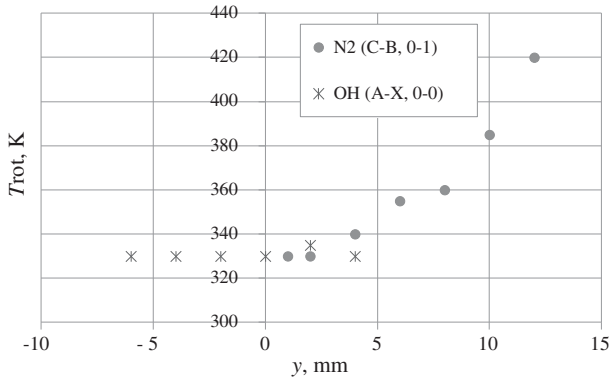


Fig. 7. Rotational temperatures of $N_2(C, 0)$ and $OH(A, 0)$ as a function of position y .

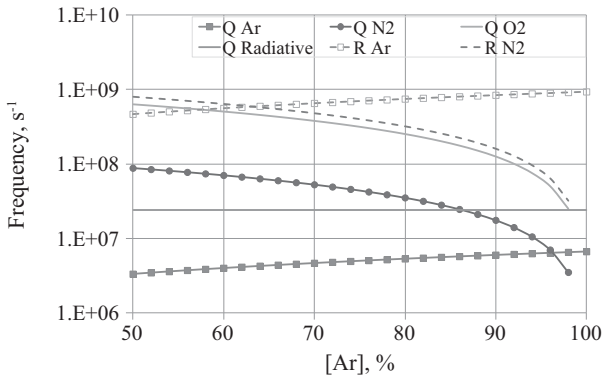
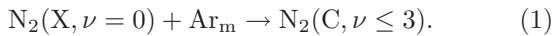


Fig. 8. Frequencies of $N_2(C)$ quenching by Ar, N_2 , O_2 and due to radiation (Q_{Ar} , Q_{N_2} , Q_{O_2} and $Q_{Radiative}$) and $N_2(C, 0)$ rotational relaxation due to collisions with Ar and N_2 (R_{Ar} , R_{N_2}) as a function of Ar density in air.

the tube the rotational temperature of $N_2(C, 0, 1, 2, 3)$ states was independent of distance y . The main reason for this discrepancy is caused by different $N_2(C)$ excitation mechanisms. It is well known that in He the $N_2(C)$ excitation is mainly caused by electron impact which assures T_{rot} close to the gas temperature, while in the case of Ar there is another efficient $N_2(C)$ production path



According to reference [16], the reaction (1) produces $N_2(C, 0)$ at high rotational states (up to $j \approx 50$, maximum population density at $j = 20-30$), whereas at the rotational temperature $T_{rot}(N_2) = T_{gas} = 330$ K the maximum density of population is at $j \approx 7$. Thus the temperature $T_{rot}(N_2(C))$ characterizes the gas temperature only in the case when the relaxation time is considerably smaller than the lifetime of $N_2(C)$ states. We calculated the dependence of the quenching and the relaxation frequencies characterizing $N_2(C)$ on the concentration of Ar in air ($[O_2]/[N_2] = 1/4$), Figure 8. Following data have been used in these calculations: total pressure $P = 760$ torr, $T_{gas} = 330$ K, velocity of Ar, N_2 and O_2 : $v_{Ar} = 420$ ms^{-1} , $v_{N_2} = 500$ ms^{-1} , $v_{O_2} = 470$ ms^{-1} ; quenching coefficients of $N_2(C)$ by Ar, N_2 , O_2 : $k_{qAr} = 3 \times 10^{-13}$ $cm^3 s^{-1}$ [17], $k_{qN_2} = 1.0 \times 10^{-11}$ $cm^3 s^{-1}$ [18],

$k_{qO_2} = 2.7 \times 10^{-10}$ $cm^3 s^{-1}$ [19]; $N_2(C)$ radiative lifetime $\tau = 41.7$ ns [19]; cross-section of $N_2(C, 0)$ rotational relaxation by Ar, $\sigma_{rxAr} = 10$ \AA^2 [20]; state-to-state ($\Delta j = 2$) relaxation coefficient due to collisions with N_2 , $k_{rxN_2} = 9 \times 10^{-11}$ $cm^3 s^{-1}$ [21]. According to Figure 8, at $>75\%$ content of Ar the relaxation frequency is much larger than that of quenching. At lower concentrations of Ar the values of quenching and relaxation frequencies are almost equal. Thus, in Ar-air mixture the relationship $T_{rot}(N_2) \approx T_{gas}$ holds in the case when the content of Ar is $>75\%$. Such a high content of Ar is only near the tube orifice. Figures 5 and 7 support this conclusion: the equality $T_{rot}(N_2) \approx T_{rot}(OH)$ is valid till the distance y when the increase of $N_2(C-B)$ band intensity starts.

In order to evaluate the velocity of plasma plume, PMT signals as a function of position y were recorded synchronously with the current pulse. Examples of typical waveforms are shown in Figures 9 and 10. In the case of positive half-cycle (Fig. 9) and positions $y < 0$ (i.e., inside the tube) the leading edge of a PMT signal was detected during the first hump of the current while for positions $y > 0$ during the second hump. It is interesting to note that the similar regularities were also observed in He jet [22].

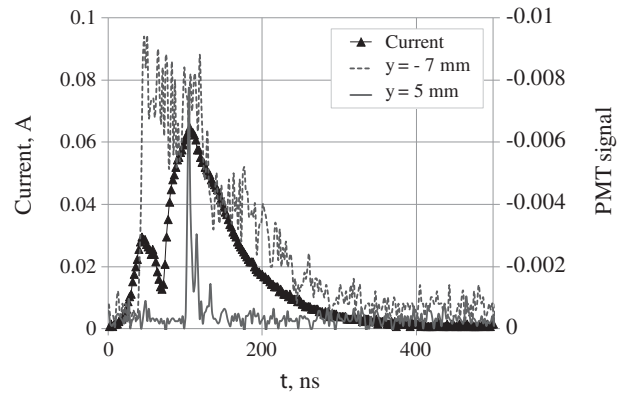


Fig. 9. Current and RD PMT waveforms in the positive half-cycle at positions $y = -7$ mm and $y = 5$ mm.

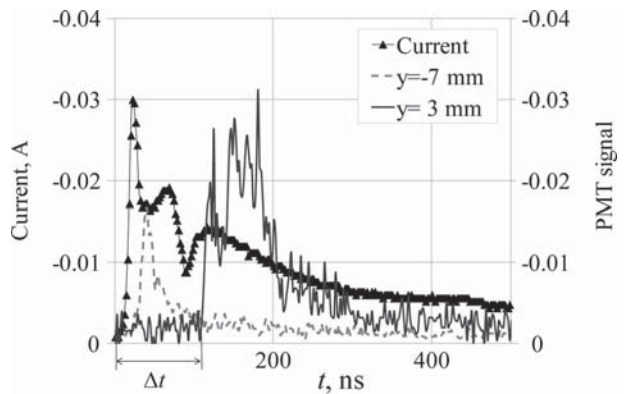


Fig. 10. Current and RD PMT waveforms in the negative half-cycle at positions $y = -7$ mm and $y = 3$ mm; Δt time interval between the current pulse and light pulse arising at $y = 3$ mm.

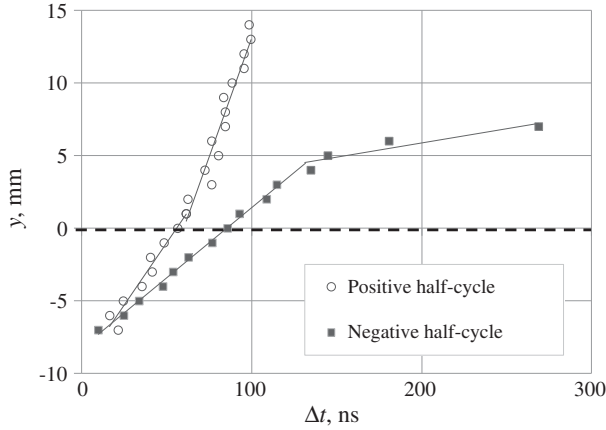


Fig. 11. The position of the leading edge of RD light pulse as a function of time interval Δt .

In the case of negative half-cycle (Fig. 10) for positions $y < 0$ the leading edge of PMT signals was detected during the first two humps of the current, for positions $y > 0$ during the third one.

Figure 11 gives the relationship between the light pulse arising at a distance y and the corresponding time interval Δt (see Fig. 10) between the current and light pulses. The slope of the dependence gives the propagation velocity of the plasma plume. In the positive half-cycle the velocity inside the tube was $v = 1.7 \times 10^8$ mm/s and it increased outside the tube to $v = 3.3 \times 10^8$ mm/s. In the negative half-cycle the velocities were lower: inside the tube and up to the position $y = 5$ mm, $v = 9.6 \times 10^7$ mm/s, for positions $y > 5$ mm velocity decreased, $v = 2 \times 10^7$ mm/s.

At positive half-cycle the full width at half maximum (FWHM) of PMT signal inside the tube was remarkably larger than that outside the tube (according to Fig. 9 FWHM at $y = -7$ mm is ca. 30 times larger than FWHM at $y = 5$ mm), i.e., outside the tube the radiation was emitted mainly from small spatial region while inside the

tube wider region was involved. Different were also plasma plume velocities in- and outside the tube. According to reference [3] inside the tube plasma plume propagates as surface wave while outside as a streamer. This could be the reason why the development of plasma plume in- and outside the tube was different.

The development of plasma plume outside the tube in positive and negative half-cycles differs also considerably: compared with positive half-cycle in negative half-cycle (1) FWHM of PMT signal was much larger (Figs. 9 and 10), (2) the plasma plume developed to a smaller distance (Fig. 11), (3) the plasma plume velocity was lower. These differences could be explained with different plasma plume propagation mechanisms: at positive half-cycle plasma plume propagates similarly to positive streamer while at negative half-cycle similarly to negative streamer [3].

Table 1 gives the propagation velocities found by other authors. Variations in velocities could be caused by different gas compositions, jet electrode configurations, applied voltage, flow rate, etc. [2]. However, the common trends of velocity of all studies are similar to our results: (1) inside the tube the velocity is lower than it is outside; (2) the outside velocity in positive half-cycles is higher than it is in negative half-cycle. According to simulations carried out in reference [2] the velocity of plasma plume increases with the decrease of the tube diameter. It could be a reason why in our Ar jet the outside velocity exceeded by an order of magnitude that of Ar jet found in reference [23].

As it follows from Figure 11, the plume velocity at the positive half-cycle and outside the tube is constant. This finding differs from the results presented in references [4, 6, 7] where the He plume velocity after the launch of the tube first increased and then starting from a certain distance decreased. In reference [5] the same trend was also found in the case of negative half-cycle. The different spatial distribution of plume velocity of Ar and

Table 1. Propagation velocity of plasma plume.

Electrode configuration	Waveform of voltage	Gas	Half-cycle	Recording position	Tube inside diameter (mm)	Applied voltage (kV)	Velocity, $v/10^8$ (mm/s)	Ref.
Single electrode DBD plasma jet	17 kHz, sinusoidal	He	+	Outside	2	8 (p-p)	0.26	[24]
Single rod electrode inside the tube	4 kHz, sinusoidal	He	+	Outside	2	16 (p-p)	Max: 1.25	[4]
Two ring electrodes inside the tube	Pulsed DC	He	+	Outside		8	Max: 2.5	
Single rod electrode inside the tube	Pulsed DC	He	+	Inside	25	5.7	1–0.6	[6]
			+	Outside			Max: 1	
			+	Inside	2	8	0.3	[5]
			–	Inside		–8	0.3	
			+	Outside		8	Max: 1.5	
			–	Outside		–8	Max: 0.7	
Two electrode DBD	Pulsed DC	5%Ar/ He	+	Outside	2	11	5.5	[25]
Concentric tubular electrode inside the tube	Pulsed AC	1%O ₂ /He	+	Outside	1	6	Max: 5.3	[11]
			–	Outside		–6	0.4–4	
Rod electrode inside the tube	40 kHz, sinusoidal	Ar	+	Outside	1.6	5 (p-p)	0.05–0.2	[23]

He jets could be explained by different ionization mechanisms of air particles in He and Ar jets. In He jet Penning reaction between He metastable atoms, He_m , and air particles plays an important role [7]. Near the orifice of the tube the concentration of He_m is high and the space charge at the head of plasma plume grows gradually with the distance from the tube orifice as the concentration of N_2 increases due to air diffusion into the jet. At some distance the space charge drops primarily due to the decrease of He_m concentration. If the plume velocity depends on the space charge [26], in He jet the velocity outside the tube should first increase with the distance y and then drop. As in Ar jet metastable atoms are not able to ionize air molecules, there are no reasons for the plume velocity growth. Indeed, in our case the plume velocity at $0 < y < 14$ mm range remains unchanged. Thus it could be concluded that in He the plume velocity is influenced by the Penning reaction. Results of reference [25] carried out in He/5% Ar support this speculation – when He metastable atoms are quenched by Ar inside the tube via Penning reaction [27], the plume velocity outside the tube is similar to our finding constant.

4 Conclusions

In this work spatio-temporal characteristics of Ar atmospheric pressure plasma jet were studied. Electrical, optical and spectral characteristics as well as spatio-temporal evolution of plasma plume on both half-cycles of voltage in- and outside of the tube were recorded. On the basis of these recordings the plasma plume velocity and rotational temperatures of $\text{OH}(A, 0)$ and $\text{N}_2(C, 0)$ molecules were estimated. During both half-cycles two short-duration current pulses arose. In this work only the first current pulses of both polarities were analyzed. In positive half-cycle the current pulse consisted of two humps, in negative one of three humps. In positive half-cycle the plasma plume development inside the tube correlated with the first hump of the current, and in negative half-cycle with the first two humps. Outside the tube the plasma plume development was related with last hump of current pulse at both half-cycles whereas in positive half-cycle the plasma plume development is similar to positive streamer and in negative half-cycle similar to negative streamer.

It was established that outside the tube the Ar plume velocity dependence on position y considerably differed from that found by other authors in the case of He jet. This finding supports the assumption that outside the tube in He jet the development of plasma plume is influenced by the Penning reaction between He metastable state atoms and air particles.

On the basis of radiative transitions $\text{N}_2(C-B, 0-0)$ and $\text{OH}(A-X, 0-0)$ the rotational temperatures of $\text{N}_2(C, 0)$ and $\text{OH}(A, 0)$ were estimated along jet axis. In regions where Ar-air mixing was low or negligible, the rotational temperatures of both molecules coincide and were close to the gas temperature, $T_{\text{rot}}(\text{OH}) = T_{\text{rot}}(\text{N}_2) = T_{\text{gas}} = 330$ K. At the positions $y > 2$ mm the rotational temperature of $\text{N}_2(C, 0)$ increased with the distance from the orifice of the

tube. It was shown that this effect was due to $\text{N}_2(C, 0)$ quenching before rotational temperature reached dependence the gas temperature.

The study is supported by Estonian Science Foundation, Grant No. 9310.

References

1. X. Lu, M. Laroussi, V. Puech, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034005 (2012)
2. D. Breden, K. Miki, L.L. Raja, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 034011 (2012)
3. G.V. Naidis, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 141501 (2011)
4. Q. Xiong, X. Lu, K. Ostrikov, Y. Xian, C. Zou, Z. Xiong, Y. Pan, *Phys. Plasmas* **17**, 043506 (2010)
5. Z. Xiong, X. Lu, Y. Xian, Z. Jiang, Y. Pan, *J. Appl. Phys.* **108**, 103303 (2010)
6. N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, E. Karakas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055207 (2009)
7. Q. Xiong, X. Lu, J. Liu, Y. Xian, Z. Xiong, F. Zou, C. Zou, W. Gong, J. Hu, K. Chen, X. Pei, Z. Jiang, Y. Pan, *J. Appl. Phys.* **106**, 083302 (2009)
8. D. Breden, K. Miki, L.L. Raja, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111501 (2011)
9. G.V. Naidis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 215203 (2011)
10. K. Cheng, X. Chen, W. Pan, *Plasma Chem. Plasma Process* **26**, 211 (2006)
11. C. Jiang, M.T. Chen, M.A. Gundersen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 232002 (2009)
12. K. Urabe, T. Morita, K. Tachibana, B.N. Ganguly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 095201 (2010)
13. J. Luque, D.R. Crosley “LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)”, SRI International Report MP 99-009 (1999)
14. Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, A. Gleizes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2925 (2002)
15. J. Raud, M. Laan, I. Jogi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 345201 (2011)
16. T.D. Nguyen, N. Sadeghi, *Chem. Phys.* **79**, 41 (1983)
17. A.N. Brunin, V.A. Danilychev, V.A. Dolgikh, O.M. Kerimov, A.N. Lobanov, *Sov. J. Quantum Electron.* **6/11**, 1275 (1976)
18. L. Pereira, A. Morozov, M.M. Fraga, T. Heindl, R. Krücken, J. Wieser, A. Ulrich, *Eur. Phys. J. D* **56**, 325 (2010)
19. F. Valk, M. Aints, P. Paris, T. Plank, J. Maksimov, A. Tamm, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 385202 (2010)
20. A.K. Dham, W.J. Meath, J.W. Jechow, F.R.W. McCourta, *J. Chem. Phys.* **124**, 034308 (2006)
21. R.G. Sharafutdinov, A.E. Belikov, M.L. Strelakov, A.V. Storozhev, *Chem. Phys.* **207**, 193 (1996)
22. X. Lu, M. Laroussi, *J. Appl. Phys.* **100**, 063302 (2006)
23. R. Bussiahn, E. Kindel, H. Lange, K.-D. Weltmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 165201 (2010)
24. N. Jiang, J. Ailing, Z. Cao, *J. Appl. Phys.* **106**, 013308 (2009)
25. B. Sands, B. Ganguly, K. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151503 (2008)
26. X. Lu, Q. Xiong, Z. Xiong, J. Hu, F. Zhou, W. Gong, Y. Xian, C. Zou, Z. Tang, Z. Jiang, Y. Pan, *J. Appl. Phys.* **105**, 043304 (2009)
27. A. Bogaerts, M. Grozeva, *Appl. Phys. B* **76**, 299 (2003)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Marti Laast (sünnikuupäev: 19.12.1988)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Temperatuuri määramine spektraalsel meetodil argooni atmosfäärirõhulises kõrgsagedusplasma,

mille juhendaja on Jüri Raud,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2013**