

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Füüsika instituut

Carl-Thomas Piller

**ARGOONI METASTABIILSE AATOMI  $1S_5$   
KONTSENTRATSIOONI LEIDMINE KASUTADES  
REGULEERITAVA LAINEPIKKUSEGA LASERIT**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja:  
Jüri Raud, PhD

Tartu 2017

# **Argooni metastabiilse aatomi $1s_5$ kontsentratsiooni leidmine kasutades reguleeritava lainepikkusega laserit**

Käesolevas bakalaaurusetöös on uuritud argooni metastabiilse aatomi  $1s_5$  kontsentratsiooni sõltuvust lahendust läbivast voolust, gaasi rõhust ja keemilisest koostisest kasutades reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetodit. Töös kasutati keskmistel rõhkudel (5-20 Torr) töötavat Ar/N<sub>2</sub> (lämmastikku kontsentratsioon 0 – 1%) lahendust (vool 0,05 – 0,35 A). Leitud Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioonid jäid vahemikku  $10^9 - 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Töös leiti, et lämmastiku kontsentratsiooni suurendamine ja rõhu tõstmine vähendasid Ar( $1s_5$ ) kontsentratsiooni plasmas. Madalatel lämmastiku kontsentratsioonidel olid voolu kasvades Ar( $1s_5$ ) kontsentratsiooni muutused väikesed. Kõrgematel lämmastiku kontsentratsioonidel voolu kasvades suurenes ka Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon.

Märksõnad: Ar/N<sub>2</sub> plasma, argooni metastabiil, neeldumisspektroskoopia, plasma diagnostika.

CERCS: P240 Gaasid, vedelike dünaamika, plasma.

## **Measurements of argon metastable $1s_5$ concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy**

In this paper, we investigated how argon metastable  $1s_5$  concentrations depended on plasma current, gas pressure and chemical composition using tunable diode laser absorption spectroscopy. We investigated Ar/N<sub>2</sub> (nitrogen concentration 0 – 1%) plasma at medium pressures (5-20 Torr) with plasma currents between 0,05 and 0,35 A. Measured argon  $1s_5$  concentrations were in range  $10^9 - 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . The results showed that Ar( $1s_5$ ) concentrations decreased when the gas pressure or nitrogen concentration was increased. At low nitrogen concentrations increasing the plasma current didn't considerably change the Ar( $1s_5$ ) concentration. At higher nitrogen concentrations increasing the plasma current also increased the Ar( $1s_5$ ) concentration.

Keywords: Ar/N<sub>2</sub> plasma, argon metastable, absorption spectroscopy, plasma diagnostics.

CERCS: P240 Gases, fluid dynamics, plasmas.

# Sisukord

<b>Sissejuhatus</b>	<b>5</b>
<b>1 Kirjanduse ülevaade</b>	<b>6</b>
1.1 Spektrijoone kuju . . . . .	6
1.1.1 Loomulik laienemine . . . . .	7
1.1.2 Rõhulaienemine . . . . .	7
1.1.3 Resonantslaienemine . . . . .	8
1.1.4 Van der Waalsi laienemine . . . . .	8
1.1.5 Doppleri laienemine . . . . .	9
1.1.6 Laienemise mehhanismide võrdlus . . . . .	9
1.2 Spektrijoone Voigti profiil . . . . .	11
1.3 Ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonide leidmine . . . . .	11
1.3.1 Kiirgusspektri modelleerimine . . . . .	11
1.3.2 Kiirgusspektri joonte intensiivsuste suhete kasutamine . . . . .	12
1.3.3 Omaneeldumise meetod . . . . .	13
1.3.4 Reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetod . . . . .	13
1.3.5 Laserindutseeritud fluoretsi meetod . . . . .	14
1.3.6 Valge valguse neeldumise meetod . . . . .	14
<b>2 Eksperimendi ülevaade</b>	<b>15</b>
2.1 Eksperimendiseade . . . . .	15
2.1.1 Plasmaallikas . . . . .	16
2.1.2 Optilised mõõteseadmed . . . . .	16
2.1.3 Neeldumisspektroskoopia katsetes kasutatud seadamed: tööpõhimõte ja parameetrid . . . . .	17
2.2 Optilise süsteemi justeerimine . . . . .	18
2.3 Eksperimendi läbiviimine . . . . .	20
2.4 Katsetulemuste töötlemine . . . . .	20

<b>3 Tulemused</b>	<b>23</b>
3.1 Elektrilised parameetrid . . . . .	23
3.2 Spekter . . . . .	24
3.3 Ar(1s <sub>5</sub> ) kontsentratsioonid . . . . .	26
<b>4 Tulemuste analüüs</b>	<b>29</b>
<b>5 Kokkuvõte</b>	<b>32</b>
<b>Kirjandus</b>	<b>33</b>
<b>Lihtlitsents</b>	<b>36</b>

# Sissejuhatus

Ar/N<sub>2</sub> plasmat kasutatakse mitmetes rakendustes nagu pindade töötlemisel, kilede tootmisel, plasma kirurgias jpt. Ar/N<sub>2</sub> plasmades on tähtsal kohal argooni metastabiilsed seisundid, mis tänu pikale elueale käituvad energiaservuaaridena plasmakeemia reaktsioonides. Metastabiilsete argooni aatomite kokkupõrkel teiste osakestega võib teatud juhtudel toimuda energia ülekanne, tekkida reaktiivne osake. Näiteks reaktsioon lämmastiku molekuliga tekitab kaskaadüleminekute tagajärjel reaktiivsed lämmastiku metastabiilsed molekulid, reaktsioon vesiniku molekuliga põhjustab viimase dissotsiatsiooni [1]. Argoonil on kaks metastabiilset seisundit: 1s<sub>3</sub> ja 1s<sub>5</sub> (siin ja edaspidi kasutame energianivoode Pascheni tähistust). Neist tähtsaim on 1s<sub>5</sub> seisund, sest selle kontsentratsioon plasmas on suurem [2]: see on pikema elueaga ja kuna selle ergastusenergia on madalam, siis selle ergastamine elektronlöögiga on tõenäolisem kui Ar(1s<sub>3</sub>) puhul. Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni teadmine on vajalik plasmakeemia reaktsioonide modelleerimiseks. Seosed Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni ja plasma parameetrite (rõhk, keemiline koostis, läbivoolutugevus jpt) vahel võimaldavad optimeerida katsetingimusi ja muuta seeläbi rakendustes kasutatavaid plasmakeemia reaktsioone efektiivsemateks.

Ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonide leidmiseks on välja töötatud mitmeid meetodeid. Tuntumate meetodite kirjeldused on toodud peatükis 1.3. Põhiliselt kasutatakse plasma uurimisel kiirgus- või neeldumisspektroskoopia meetodeid, sest need ei vaja kontakti plasmaga ja seetõttu ei mõjuta ise plasmaprotsesse. Kiirgusspektroskoopia meetodeid on kergem katseliselt rakendada, kuid neeldumisspektroskoopia meetodid on üldjuhul täpsemad ja võimaldavad analüüsida erinevaid gaasisegusid.

Antud töös kasutati reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetodit, et määrata Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni Ar/N<sub>2</sub> plasmas kasutades argooni üleminekut 1s<sub>5</sub> → 2p<sub>6</sub>. Töö eesmärk oli leida Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni sõltuvused plasma rõhust, lahendust läbivast voolust ja Ar põhigaasis oleva lämmastiku kontsentratsioonist. Töö esimeses osas antakse ülevaade spektrijoone kujust ja ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonide leidmise meetoditest. Teises osas kirjeldatakse katses kasutatud seadmeid, katse ülesehitust ja andmete töötlust. Kolmandas osas tuuakse töös leitud tulemused ning neljandas osas tulemuste analüüs.

# Peatükk 1

## Kirjanduse ülevaade

Antud töös kasutatud Ar( $1s_5$ ) kontsentratsiooni leidmise meetod baseerub spektrijoone kuju analüüsil, seetõttu peatüki esimeses osas antakse kirjanduse põhjal ülevaade joone kuju mõjutavatest teguritest. Teises osas tutvustatakse erinevaid meetodeid ergastatud seisundis olevate aatomite kontsentratsiooni leidmiseks.

### 1.1 Spektrijoone kuju

Spektrijoon tekib, kui diskreetsete energiaspektritega osakesed (aatomid, ioonid, molekulid) neelavad või kiirgavad valgust. Spektijoonel on alati lõplik ja nullist suurem laius, mis tuleneb aatomite ja molekulide energiatasemete määramatustest, nihetest ja lõhenemistest. Nii neeldumisel kui kiirgumisel toimub üleminek ühelt energiatasemelt teisele ning seetõttu samal lainepikkusel tekkivad neeldumise ja kiirgumise spektrijooned on üldjuhul sama kujuga. Spektrijoone laiust ja kuju mõjutavad nii neelava või kiirgava osakese enda omadused (energiaseisundite struktuur ja seisundite eluead) kui ka keskkonna parameetrid (temperatuur, rõhk, keemiline koostis jpt). Kuna joone kuju mõjutavad paljud parameetrid, on joone teoreetilise kuju leidmine keeruline, kuid samas võimaldab kuju analüüs määrata mitmesuguseid olulisi plasma karakteristikuid (näiteks gaasi temperatuur, elektronide -ja ergastatud seisundis olevate aatomite kontsentratsioon, elektrivälja tugevus). Järgnevalt käsitleme erinevaid spektrijoonte laienemismehhanisme lähemalt.

### 1.1.1 Loomulik laienemine

Aatomite ja molekulide ergastud seisundil on lõplik eluiga  $\tau$  spontaanse relaksatsiooni tõttu. Heisenbergi määramatuse printsiip seob energia määramatuse  $\Delta E$  seisundi elueaga, mis avaldub kujul

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\tau} \quad (1.1)$$

Kuna energiaseisunditel on määramatused siis ka neelatavate ja kiiratavate footonite energiad varieeruvad. Selle tõttu tekkivad spektrijooned laienemist nimetatakse loomulikuks laienemiseks. Loomuliku laienemise tulemusena võtab spektrijoon Lorentzi profiili kuju:

$$L(\lambda, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{\lambda^2 + \gamma^2} \quad (1.2)$$

kus  $\gamma$  on Lorentzi profiili laiuse parameeter.

Lorentzi profiili poollaius (FWHM) avaldub kujul  $w_L = 2\gamma$  ning loomulikult laienemisel avaldub poollaius üleminekul seisundist  $n$  seisundisse  $m$  kujul [3]:

$$w_L = 2\gamma = \lambda^2 \left( \sum_{m'} A_{m'm} + \sum_{n'} A_{n'n} \right) / 2\pi c \quad (1.3)$$

kus  $\lambda$  on ülemineku lainepikkus,  $c$  on valguse kiirus vaakumis,  $A_{m'm}$  on ülemineku tõenäosus seisundist  $m$  mõnda lubatud seisundisse  $m'$  ja  $A_{n'n}$  on analoogselt ülemineku tõenäosus seisundist  $n$  mõnda lubatud seisundisse  $n'$ .

Loomuliku laienemise poollaius jääb tavaliselt suurusjärku  $10^{-4}$  nm ning üldjuhul võib lugeda loomuliku laienemise tühiseks võrreldes teiste laienemise mehhanismidega.

### 1.1.2 Rõhulaienemine

Rõhulaienemist (nimetatakse ka põrkelaenemiseks) põhjustavad kiirgava või neelava osakese läheduses asuvad osakesed, mis mõjutavad kiirgumise ja neeldumise protsesse oma potentsiaaliväljadega või põrgete kaudu. Rõhulaienemisel eristatakse ka veel interaktsioone laetud ja neutraalsete osakestega. Rõhulaienemise tulemusena võtab spektrijoon üldjuhul Lorentzi profiili kuju. Antud töös käsitletakse vaid tähtsamaid rõhulaienemise liike: resonantslaenemine ja Van der Waalsi laienemine.

### 1.1.3 Resonantslaienemine

Resonantslaienemine tekib üleminekul, kus alumisel või ülemisel tasemel eksisteerib dipool ülemineku põhiseisundisse. Resonantslaienemist põhjustab põrge kahe samat tüüpi (sama aatom või molekul) osakese vahel, millest üks on põhiseisundis ja teine ergastatud seisundis. Põrge kahe sellise osakese vahel mõjutab kiirgumise või neeldumise protsessi ja ilmneb spektrijoone laienemisena. Resonantslaienemise poollaiuse avaldis on leitud töös [4], täiendatud töös [5] ja leidnud kasutust spektrijoonte kirjeldamisel plasmas nt töös [6]:

$$w_{Res}(cm^{-1}) = K(J_G, J_R) \frac{r_e}{\pi} \sqrt{\frac{g_G}{g_R}} \frac{f_R}{\nu_R} \quad (1.4)$$

kus  $K$  on ühikuta kordaja, mis sõltub alumise ja ülemise taseme impulsimomentidest  $J_G$  ja  $J_R$ ,  $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2}$  on elektroni klassikaline raadius,  $e$  ja  $m_e$  on vastaval elektroni laeng ja mass,  $c$  on valguse kiirus vaakumis,  $g_G$  ja  $g_R$  on alumise ja ülemise taseme kõdumiste aste,  $f_R$  on resonantse ülemineku ostsillaatori tugevus ning  $\nu_R$  on resonantse ülemineku lainearv.

### 1.1.4 Van der Waalsi laienemine

Van der Waalsi laienemine tekib, kui ergastatud osake interakteerub mõne neutraalse osakese potentsiaaliväljaga, mida lähendatakse Van der Waalsi potentsiaaliga. Interaktsiooni tulemusena ergastatud osakese energiatasemed nihkuvad ja paljude selliste interaktsioonide tulemustena kajastub see spektrijoone laienemisena. Van der Waalsi laienemise poollaiuse avaldist on tuletatud raamatus [7] ja kasutatud plasma uurimisel töös [8]:

$$w_{Van}(cm) = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 (\alpha \langle \bar{R}^2 \rangle)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{T_G}{\mu} \right)^{\frac{3}{10}} N \quad (1.5)$$

kus  $\lambda$  on ülemineku lainepikkus nanomeetrites,  $\alpha$  on neutraalse osakese aatomi polariseeritavus ühikutes  $cm^3$ ,  $T_G$  on gaasi temperatuur Kelvinites,  $\mu$  on ergastatud ja neutraalse osakese taandatud mass aatommassiühikutes,  $N$  on neutraalsete osakeste kontsentratsioon ühikutes  $cm^{-3}$ ,  $\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_U^2 \rangle - \langle \bar{R}_L^2 \rangle$  on kiirgava osakese ülemise ja alumise energiatasemete raadiuste ruutude vahe Bohri raadiuse ühikutes, seda saab arvutada kasutades valemit:

$$\langle \bar{R}_{U|L}^2 \rangle = \frac{1}{2} n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l+1)] \quad (1.6)$$



kus  $l$  on oleku orbitaalkvantarv ja  $n^{*2}$  avaldub valemiga:

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{IP} - E_J} \quad (1.7)$$

kus  $E_{IP}$  on ergastatud osakese ionisatsioonienergia,  $E_J$  on ergastatud osakese energiataseme ergastusenergia ja  $E_H$  on vesiniku aatomi ionisatsioonienergia.

### 1.1.5 Doppleri laienemine

Doppleri laienemine tuleneb Doppleri efektist ja soojusliikumisest. Doppleri efekt on lainepikkuse muutus allika suhtes liikuva vaatleja jaoks. Iga üksiku osakese kiiritava või neelatava footoni lainepikkus sõltub osakese kiirusest, mille tõttu üksiku osakese jaoks toimub spektrijoone nihe. Plasmas tervikuna aga on palju osakesi, mille kiirused alluvad Maxwelli jaotusele, ning seetõttu toimub keha spektrijoone laienemine. Doppleri laienemine on põhiline spektrijoone kuju määraja madalatel rõhkudel töötavates plasmades ning seetõttu kasutatud mitmetes töödes spektrijoone kirjeldamisel nt [9] [10] [11]. Doppleri laienemise kuju vastab Gaussi jaotusele:

$$G(\lambda, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.8)$$

kus  $\sigma$  on Gaussi jaotuse standardhälve ja  $\lambda_0$  lainepikkus joone tsentris. Gaussi jaotuse poollaius avaldub kujul:

$$w_G = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \quad (1.9)$$

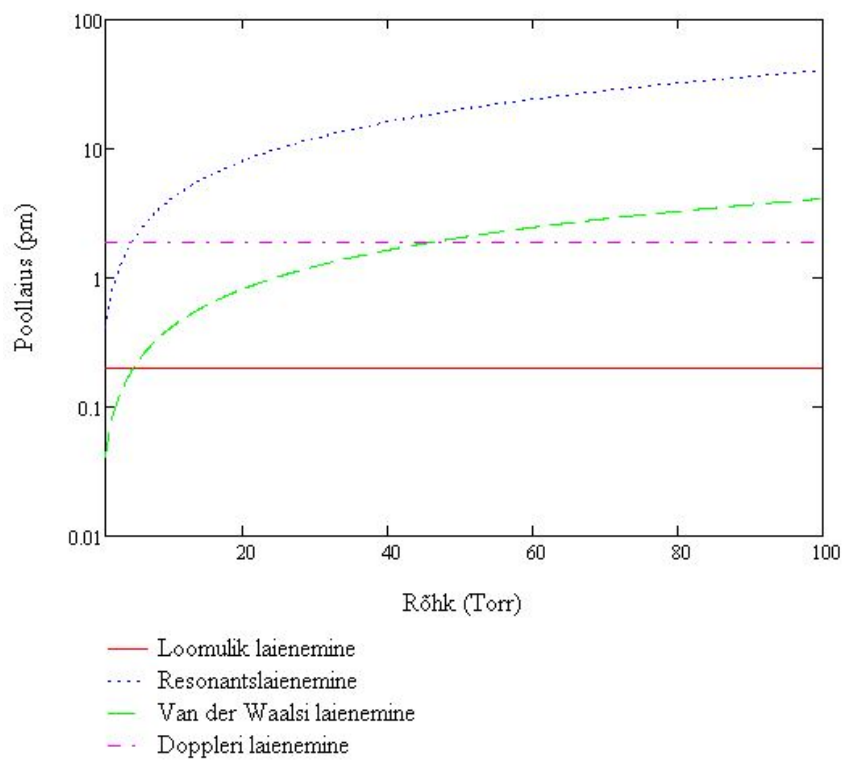
Doppleri laienemise korral on poollaius antud valemiga:

$$w_G = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (1.10)$$

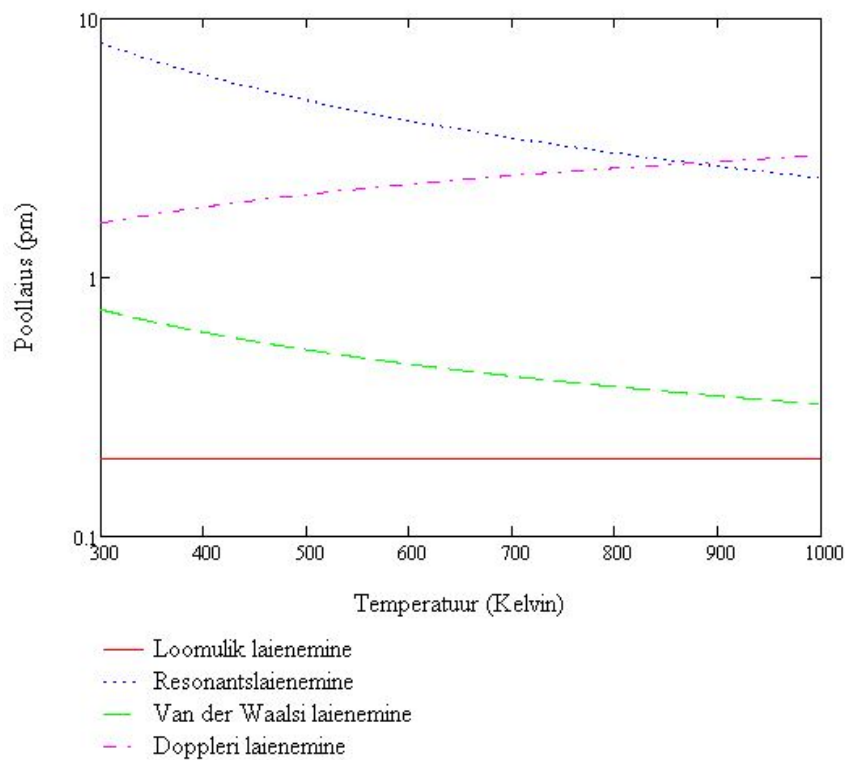
kus  $k_B$  Boltzmanni konstant,  $T$  keha temperatuur ja  $m$  osakeste aatommass.

### 1.1.6 Laienemise mehhanismide võrdlus

Eelnevalt kirjeldatud laienemise mehhanismide võrdluseks toon näitena kaks joonist (1.1 ja 1.2), kus on esitatud Ar 826 nm joone laienemise poollaiused logaritmilisel skaalal konstantsel temperatuuril 400 K sõltuvana rõhust ja konstantsel rõhul 15 Torr sõltuvana temperatuurist. Arvutustes kasutatud konstandid on võetud NIST-ist [12] ja tabelist [13].



Joonis 1.1: Ar 826 nm joone poollaiused temperatuuril 400 K.



Joonis 1.2: Ar 826 nm joone poollaiused rõhul 15 Torri.

## 1.2 Spektrijoone Voigti profiil

Reaalse spektrijoone kirjeldamisel saab Gaussi või Lorentzi jaotust kasutada vaid spetsiifilistes olukordades. Üldjuhul, kui korruga tuleb arvestada nii Gaussi kui Lorentzi kontuuridega, kasutatakse Voigti profiili. Voigti profiili saab kui eeldada, et Gaussi profiiliga laienemine (üldjuhul vaid Doppleri laienemine) ja Lorentzi profiiliga laienemine (loomulik laienemine ja erinevad rõhulaienemised) on üksteisest sõltumatud ja ei mõjuta teineteist. Matemaatiliselt on Voigti profiil Gaussi ja Lorentzi profiili konvolutsioon:

$$V(\lambda, \sigma, \gamma) = G(\lambda, \sigma) * L(\lambda, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda', \sigma) L(\lambda - \lambda', \gamma) d\lambda' \quad (1.11)$$

See integraal pole aga analüütiliselt lahenduv ning seetõttu on Voigti profiili arvutamine ajakulukas protsess. Katsetes spektrijoonte kirjeldamisel ja eriti lähendamisel kasutatakse seetõttu pseudo-Voigti algoritme, mis annavad Voigti profiiliga sarnase kuju, kuid mida on palju kiirem arvutada. Pseudo-Voigti algoritme on loodud mitmeid ning töös [14] on antud ja võrreldud populaarsemaid.

## 1.3 Ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonide leidmine

### 1.3.1 Kiirgusspektri modelleerimine

Plasma kiirgusspektri kuju sõltub paljudest plasma parameetritest nagu elektronide tihedusest ja temperatuurist, gaasi temperatuurist ja rõhust, sest nendest parameetritest sõltub plasmas ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonid. Plasma kiirgust modelleerides ja lähendades katsespektriga on võimalik seetõttu leida ka ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonid. Üldjuhul modelleerimisel kasutatakse lihtsat kroona mudelit paari ergastatud seisundi jaoks. Kroona mudel on saadud Päikese krooni kirjeldamisel, kus elektronide tihedus on madal ja temperatuur on kõrge ning plasma on hõre. Sellistel tingimustel saab eeldada, et plasmas toimuvad ergastused vaid elektronide kokkupõrgetel aatomitega ning relaksatsioonid toimuvad kiirguslikult. Mudeli täpsuse suurendamiseks tihti lisatakse aatomi põrgetest, omaneeldumisest ja kõrgemate ergastatud seisundite relakseerumisest tingitud efekte. Kuna modelleerimiseks on eelnevalt vaja teada erinevate protsesside kiiruskonstante ja nende määramatused võivad olla üsna suured, siis võib antud meetod osutada üsna ebatäpseks.[15]

### 1.3.2 Kiirgusspektri joonte intensiivsuste suhete kasutamine

Registreeritud spektrijoone kiirguse intensiivsus on võrdeline kiirgusliku ülemineku ülemise ergastatud seisuga kontsentratsiooniga  $n_i$ , ülemineku Einsteini kordajaga  $A_{ij}$  ja kiirguse plasmast väljumise tõenäosusega  $\Theta_{ij}$  [9]:

$$\Phi_{ij}(r) \sim \Theta_{ij}(r)A_{ij}n_i(r) \quad (1.12)$$

Ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonide määramiseks kasutatakse spektrijoonte paare, millel on sama ülemine seisund. Sellisel juhul on joonte intensiivsuste suhe määratud plasmast väljumise tõenäosuse ja ülemineku Einsteini kordajaga:

$$\frac{\Phi_{ij}(r)}{\Phi_{ik}(r)} \sim \frac{\Theta_{ij}(r)n_iA_{ij}}{\Theta_{ik}(r)n_iA_{ik}} \quad (1.13)$$

Keskmistades intensiivsusi võtab valem kuju:

$$\frac{\overline{\Phi_{ij}}}{\overline{\Phi_{ik}}} \sim \frac{\overline{\Theta_{ij}n_iA_{ij}}}{\overline{\Theta_{ik}n_iA_{ik}}} = \frac{\gamma_{ij}A_{ij}}{\gamma_{ik}A_{ik}} \quad (1.14)$$

Suurus  $\gamma_{ij}$  on nn kiirguse pagemistegur, mis sõltub alumises seisundis  $n_j$  olevate aatomite ruumilisest jaotusest. Mitmete praktiliste juhtude korral (nt  $n_j$  homogeense ruumilise jaotuse korral) on gamma leidmiseks võimalik kasutada lihtsat empiirilist valemit [16][17]:

$$\gamma_{ij} \approx \frac{2 - \exp(-10^{-3} \kappa_{ij}(\Delta v = 0)l)}{1 + \kappa_{ij}(\Delta v = 0)l} \quad (1.15)$$

Selles valemis on  $\kappa_{ij}$  on neeldumise koefitsent, mis avaldub kujul:

$$\kappa_{ij} = \frac{\lambda_{ij}^2}{8\pi} P_{ij}(\Delta v) \frac{g_i}{g_j} \overline{n_j} A_{ij} \quad (1.16)$$

kus  $\lambda_{ij}$  on ülemineku lainepikkus,  $g_i$  ja  $g_j$  on ülemise ja alumise taseme kõdumise aste ja  $P_{ij}(\Delta v)$  on joone profiil, milleks võetakse vastavalt tingimustele kas Gaussi, Lorentzi või Voigti profiil. Kuna joonte intensiivsuste suhted sõltuvad eri seisundites olevate aatomite kontsentratsioonidest siis on võimalik koostada võrrandisüsteem kasutades paljusid üleminekuid ja suhteid ning võrrandisüsteemi lahendades leida eri seisundites olevate aatomite kontsentratsioonid. Meetodi üheks suuremaks puuduseks on see, et me ei tea  $n_j$  ruumilist jaotust, millest sõltub pagemisteguri avaldis. Samuti on meetodi rakendamine raskendatud gaasisegudes, kus esineb spektrijoonte -ja ribade kattumine.

### 1.3.3 Omaneeldumise meetod

Omaneeldumise meetodis mõõdetakse plasmast tulevat kiirguse intensiivsust kaks korda muutes detektorile nähtava plasma laiust. Seda on võimalik realiseerida eri viisidel. Näiteks võib kasutada kahte identsed plasmalahendust ning esimese mõõtmise ajal registreerida vaid ühe ning teise mõõtmise ajal mõlema spekter. Teine meetod on kasutada ühte allikat, kuid teise mõõtmise jaoks panna plasma taha peegel nagu pakutud töös [18], kolmandaks võib mõõta plasmast risti ja piki lahendust. Kuna eri mõõtmistel on detektori jaoks plasma efektiivne laius erinev on ka omaneeldumise osa erinev. Seetõttu kahte eri mõõtmist võrreldes on võimalik leida plasma omaneeldumise koefitsent. Neeldumise koefitsendi täpne leidmise valem sõltub katse ülesehitusest, kuid seda teades on võimalik valemi (1.16) järgi leida ülemineku alumises seisundis olevate aatomite kontsentratsioon.[19]

### 1.3.4 Reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetod

Meetodis kasutatakse ühemoodilist reguleeritava lainepikkusega laserit, et mõõta neelduvuse sõltuvust lainepikkusest. Laseri lainepikkust on võimalik muuta sujuvalt antud huvipakkuva ülemineku tsentraalse lainepikkuse ümbruses. Laserkiir suunatakse läbi plasma ja mõõdetakse läbiva valguse intensiivsuse sõltuvust laseri lainepikkusest. Saadakse neeldumisprofiil, mida kasutatakse optilise tiheduse leidmiseks:

$$\tau(\lambda) = k(\lambda)l = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.17)$$

kus  $I$  on plasmast läbinud laserkiirguse intensiivsus,  $I_0$  on laserkiirguse intensiivsus ilma plasmata ja  $l$  on plasmakambra laius.[11] Optilise tiheduse abil on seejärel võimalik leida alumises seisundis olevate aatomite kontsentratsiooni joontihedust valemist [20]:

$$n_j l = \frac{8\pi g_j c}{\lambda_0^4 g_i A_{ij}} \int \tau(\lambda) d\lambda \quad (1.18)$$

kus  $g_i$  ja  $g_j$  on ülemineku alumise ja ülemise taseme kõõlumise aste,  $c$  on valguse kiirus vaakumis,  $\lambda_0$  on ülemineku lainepikkus. Valemis oleva integraali arvutamiseks üldjuhul lähendatakse optilist tihedust Voigti profiiliga:

$$\tau(\lambda) \approx aV(\lambda, \sigma, \gamma) \quad (1.19)$$

kus Voigti profiili paremeetrid  $\sigma$  ja  $\gamma$  leitakse plasma temperatuuri ja rõhu kaudu  $\sigma = \sigma(T), \gamma = \gamma(T, P)$ . Kuna Voigti profiilil kehtib omadus  $\int V(\lambda, \sigma, \gamma) d\lambda = 1$  siis integraal

valemis 1.19 avaldub kujul:

$$\int \tau(\lambda) d\lambda \approx \int aV(\lambda, \sigma, \gamma) d\lambda = a \quad (1.20)$$

kus  $a$  on Voigti profiili amplituud.

### **1.3.5 Laserindutseeritud fluorentsentsi meetod**

Laserindutseeritud fluorentsentsi meetodis kasutatakse ka reguleeritava lainepikkusega laserit, mis suunatakse plasma lahendusse, kuid neeldumise asemel mõõdetakse plasma fluorentsentsi. Kui plasmale suunata mingile üleminekule vastava lainepikkusega laseri valgus ergastuvad vastava ülemineku alumises seisundis olevad aatomid ning seejärel relakseerudes mõnele madalamale tasemele kiirgavad fluorentsentskiirgust. Fluorentsentskiirguse spektrit ja joonte intensiivsusi mõõtes on võimalik leida vastavate alumiste seisundite hõive. Fluorentsentskiirguse spektri kuju sõltub relaksatsiooni teekonnast. Spektri analüüsiks on seetõttu vaja plasma fluorentsentsi mudel koostada. Laserindutseeritud fluorentsentsi meetodi rakendamine on keeruline, kuid võimaldab leida täpselt ka väikseid kontsentratsioone.[21]

### **1.3.6 Valge valguse neeldumise meetod**

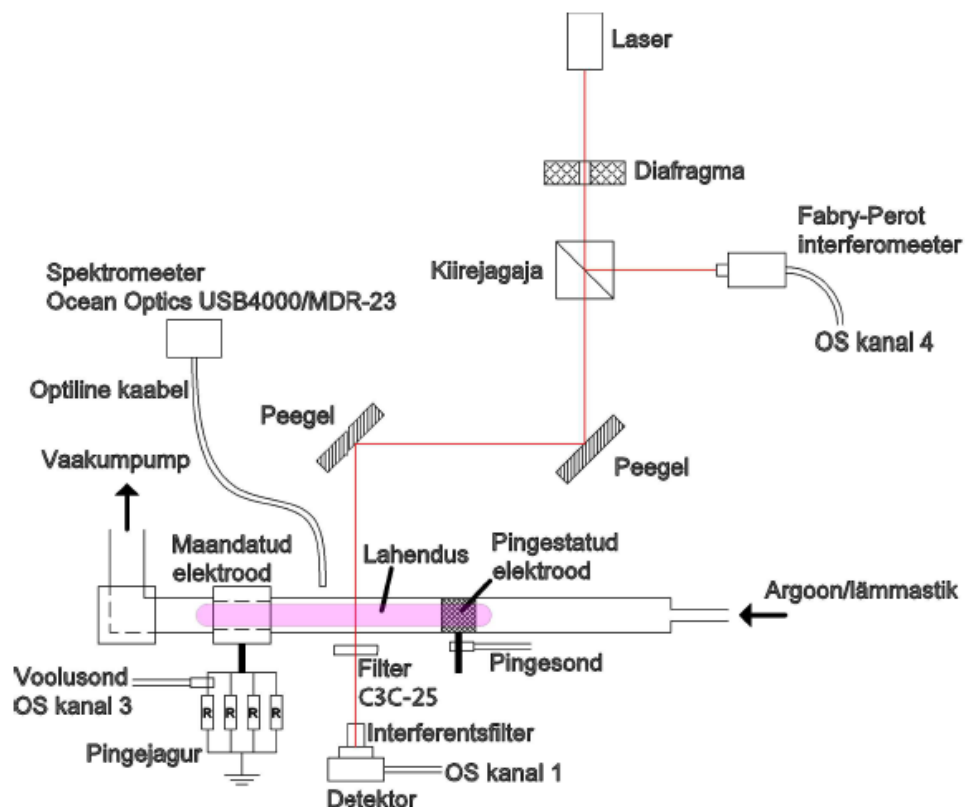
Selles meetodis valgustatakse plasmat valge valguse allikaga, mille spekter on teada. Seejärel leitakse plasmat läbinud valguse spekter. Mõõdetud spektris tekivad neeldumisjooned. Sarnaselt reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetodiga saab neeldumisjoonte järgi leida plasma optilise tiheduse ja seejärel ergastatud seisundites olevate aatomite kontsentratsioonid. See meetod on seetõttu väga sarnane reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetodiga, kuid on ebatäpsem, sest neeldumisjoone kuju määravad üldjuhul spektromeetri parameetrid mitte neeldumisjoon ise.[22]

# Peatükk 2

## Eksperimendi ülevaade

### 2.1 Eksperimendiseade

Katseseade on esitatud joonisel 2.1.



Joonis 2.1: Katseskeem.

Järgnevalt kirjeldan tähtsamaid eksperimendiseadme komponente eraldi.

### 2.1.1 Plasmaallikas

Plasma tekitati kvartstoru (sisemine läbimõõt 12 mm) kahe metallelektroodi vahel. Üks elektrodidest oli metallvõre, mis oli paigutatud ümber kvartstoru ja ühendatud kõrgsagedusgeneraatoriga (sagedus 40 MHz, maksimaalne väljundvõimsus 100 W). Rakendatud pinge oli sujuvalt reguleeritav. Teine elektrod kujutas endast 40 mm laiust metallist silindrit, mis oli maandatud läbi mitme paralleelselt ühendatud induktiivsuvaba takisti ( $R_{\Sigma} = 0,5 \Omega$ ). Elektrodide vaheline kaugus oli  $L = 7,6$  cm. Elektriliste signaalide mõõtmiseks kasutati ostsillooskoopi TDS-540B. Rakendatud pinget mõõdeti pingestatud elektrodiga ühendatud pingesondi P5100 abil, vool arvutati induktiivsuvabadel takistitel langenud pinge alusel.

Läbi toru voolas argoon või Ar/N<sub>2</sub> segu, mõlemad gaasid olid puhtusastmega 5,0. N<sub>2</sub> kontsentratsiooni segus muudeti piirides 0 – 1%. Argooni ja lämmastiku voolu kiirusi sai kontrollida kahe vookontrolleriga Alicat Scientific MC 16, mis olid eraldi ühendatud lahenduse toruga. Gaasi koguvoog oli kõikides katsetes 60 sccm (standard kuupsentimeetrit minutis). Gaasi rõhku reguleeriti vaakumpumba ja lahendustoru vahel oleva kraani abil. Rõhku mõõdeti seadmega MKS Series 910 DualTrans Transducer (mõõtevahemik  $10^{-5}$  - 1500 Torr). Piiirvaakum oli 0,02 Torri. Katsetes muudeti rõhku piirides 5-20 Torri.

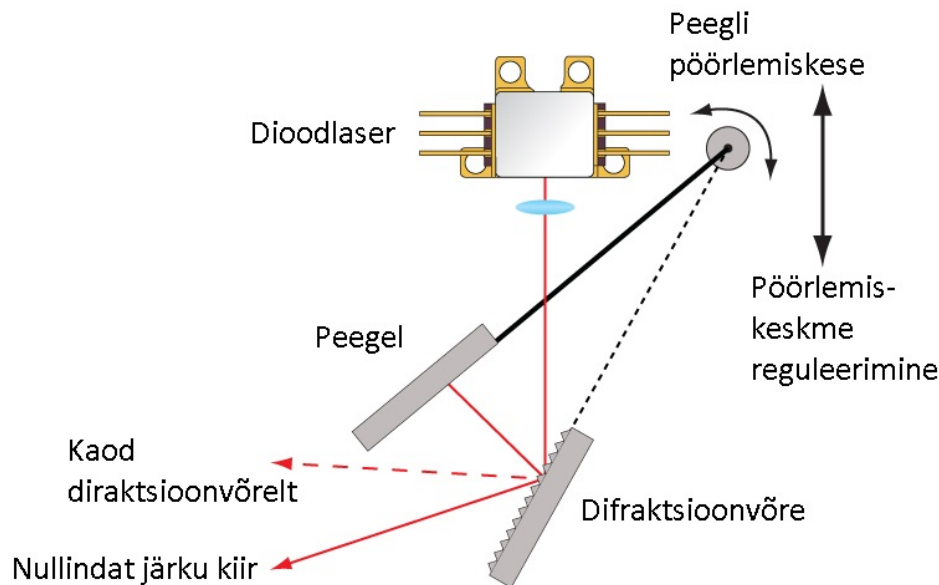
### 2.1.2 Optilised mõõteseadmed

Neeldumisspektroskoopia katsetes kasutati Thorlabs TLK-L780M reguleeritava lainepikkusega laserit. Laseri kiirgus suunati kõigepealt läbi diafragma (joonis 2.1), et vähendada tagasipeegeldumiste mõju laseri tööle. Seejärel läbis laseri kiirgus kiirejagajat, mis jagas laseri kiirguse kaheks. Üks kiir suunati Fabry-Perot interferomeetrisse Thorlabs SA-200. Teine kiir suunati läbi filtri C3C-25 ja lahendustoru (risti toru teljega) kasutades kahte tasapeeglit. Lahendustoru läbiva laserkiirguse intensiivsust mõõdeti fotodetektoriga Thorlabs APD110A2. Fotodetektori ette oli kinnitatud interferentsfilter, mis lasi läbi 763,5 nm Ar joone (läbilaskeriba poollaius 40 nm). Kasutatud filtritega vähendati laserkiirguse intensiivsust, et vältida fotodetektori küllastumist ja kahjustamist. Lahendustoru kohal oli kaks optilist kaablit, millega edastati plasma kiirgus kahte spektromeetrisse. Laias spektraalpiirkonnas (200-850 nm), kuid väikse lahutusvõimega (ligikaudu 1 nm), registreeriti spekter kasutades spektromeetrit Ocean Optics USB4000. Suurema lahutusvõimega (ligikaudu 0,054 nm) spektri registreerimiseks kasutati spektromeetrit MDR-23 koos Apogee Alta kaameraga. Antud spektromeeter võimaldas korraga registreerida ligikaudu 32 nm laiuse spektriosa.



### 2.1.3 Neeldumisspektroskoopia katsetes kasutatud seadamed: tööpõhimõte ja parameetrid

Katsetes kasutatud laser Thorlabs TLK-L780M on Littmani konfiguratsioonis laser (joonis 2.2).



Joonis 2.2: Laseri Littmani konfiguratsiooni joonis[23].

Laserkiirus genereeritakse diodlaseris, mille üks sein on kaetud peegeldavate kiledel ja teine on läbipaistev. Diodlaserist väljuv laserkiirus suunatakse läbi kollimeeriva lääts fikseeritud difraktsioonivõrele (1500 joont/mm). Difraktsioonivõrele tekkivat nullindat järku kiirt kasutatakse eksperimendis ja esimest järku kiir suunatakse peeglile. Peegeldunud kiir suunatakse tagasi diodlaserisse ning resonator tekib seetõttu diodlaseri peegeldava seina ja välise peegli vahel. Kui peegli nurka sujuvalt muuta, muutub ka seetõttu resonatorisse tagasi suunatud valguse lainepikkus, st laseris genereeritud valguse lainepikkus. Peegli asendi jämedaks reguleerimiseks on samm-mootor ja peenreguleerimiseks piesotäitur TLK-PZT1. Piesotäiturit reguleeriti signaaligeneraatoriga DVM20FGCN. Diodlaseriga on ühendatud ITC4020 kontrolleri, millega saab reguleerida laseri voolu sammuga 0,001 A ja temperatuuri sammuga 0,001 °C. Laseri joone laius on dokumentatsiooni järgi väiksem kui 130 kHz, kiiratud lainepikkus vahemikus 740 kuni 800 nm. Antud laser oli eelkonfigureeritud, st joonisel 2.2 esitatud komponendid olid tootja poolt paigaldatud metallalusele, kuid optiline justering oli tegemata.

Katetes kasutati Fabry-Perot interferomeetrit Thorlabs SA-200 (*Free Spectral Range* 1,5 GHz, finess umbes 200), et analüüsida laseri kiirgust. Antud interferomeeter koosneb kahest konfokaalsest poolläbipaistvast peeglist, mille omavahelist kaugust saab piesotäituriga muuta.

Kui peeglite vaheline kaugus on konstantne siis interferentsi tulemusena läbib interferomeetrit vaid valgus, mille lainepikkus avaldub kujul

$$\lambda = \frac{4L}{m}, m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

kus  $L$  on interferomeetri peeglite vaheline kaugus. Läbinud valguse intensiivsuse registreerimiseks on interferomeetril fotodiod, mis oli ühendatud ostsiloskoobiga. Üldjuhul muudetakse sujuvalt interferomeetri piesotäituri pinget, et skaneerida valguse spektraalset koostist. Kui ühemoodiline laserkiirgus suunata Fabry-Perot interferomeetrisse ja pidevalt muuta peeglite vahekaugust, tekib interferomeetri väljundis perioodiliselt korduv piik vahekaugusel, kus kehtib võrrand 2.1. Kui aga laserkiirgusel on mitu moodi siis väljundis kordub mitu piiki. Selle abil on võimalik määrata laseri moodide arv ning moodide vaheline lainepikkus.

## 2.2 Optilise süsteemi justeerimine

Optilise süsteemi justeerimise suurim ja tähtsaim osa on laseri justeerimine. Töös kasutatud laser on väga tundlik seade ja peab olema täpselt seadistatud, et saada ühemoodilist kiirt. Laseri optiliste elementide halva justeeringu korral tekivad moodihüpped (see väljendub laseri lainepikkuse järsu muutusena) ja laserkiire intensiivsus võib väheneda. Laser on ka väga tundlik vibratsioonile, see võib samuti tekitada moodihüppeid. Laseri töörežiimi saab ka mõjutada laseri voolu ja temperatuuri reguleerimisega. Voolu ja temperatuuri muutmine mõjutab laseri lainepikkust ja stabiilsust. Üldjuhul voolu ja temperatuuri muutmine mõjutavad lainepikkust sarnaselt muutes lainepikkust hüppeliselt. Kui laseri optilised elemendid pole täpselt justeeritud siis voolu ja temperatuuri sõltuvus on tugevam ja laseril võivad tekkida kõrvalmoodid ning moodi ebastabiilsus. Kui kõik laseri optilised elemendid on justeeritud ja optimaalne vool ja temperatuur valitud on võimalik laseri lainepikkust muuta sujuvalt ilma moodihüpeteta muutes peeglit liigutava piesotäituri pinget. Laseri justeerimisel läbiti järgmised sammud:

- Kollimeeriva läätse paigutamine diodlaseri ette nii, et laserist väljuks võimalikult paralleelne kiirte kimp. Seda kontrolliti laserlaigu diameetri mõõtmistega erinevatel kaugustel (0,5 - 3 m).
- Difraktsioonivõre paigutamine. Difraktsioonivõre tasand peaks olema umbes kollineaarne peegli õlaga. Difraktsioonivõre asend mõjutab genereeritavat lainepikkuste vahemikku. Kui difraktsioonivõre on vales asendis suudab laser genereerida vaid väikses vahemikus. Justeerimistöö algfaasis suutiski laser genereerida vaid umbes 10 nm laiuses

piirkonnas 760 nm ümbruses.

- Peegli õla nihutamine asendisse, kus laser hakkaks genereerima ning seejärel kasutades samm-mootorit ja spektromeetrit Ocean Optics USB-4000 reguleerida laseri lainepikkus ligikaudu huvi pakkuvale lainepikkusele. Laseri justearinguga saab muuta optimaalset tööpiirkonda ning seetõttu tuleks enne täpsemat justearingut laseri lainepikkus viia huvi pakkuvasse piirkonda.
- Algne peenjusteerimine nihutades ja pöörates peegli õlga ning seejärel muutes kollimeeriva läätse asendit. Laseri korrektseks töötamiseks on vajalik, et võimalikult suur osa peeglist dioodlaserisse tagasi suunduvast valgusest jõuaks dioodlaseri aktiivalasse. Kuna dioodlaseri aktiivala on mõõtmelalt väike tuleb väga täpselt reguleerida peegli ja kollimeeriva läätse nurki. Justearingut sai hinnata laseri genereerimise lävivoolu abil. Madalam genereerimise lävivool viitas paremale justearingule. Justearingut alustades oli laseri genereerimise lävivool umbes 0,6 A ja pärast justearingut alla 0,4 A.
- Kasutades samm-mootorit ja spektromeetrit MDR-23 viia laseri genereeritav lainepikkus võimalikult täpselt huvi pakkuvale lainepikkusele. Kõigepealt registreeriti spektromeetriga MDR-23 argooni 763,5 nm joon plasmas, et täpselt määrata uuritava joone asukoht. Seejärel viidi laseri lainepikkus võimalikult sarnaseks lahenduses nähtud joone lainepikkusega.
- Lõplik peenjusteerimine toimus kasutades Fabry-Perot interferomeetrit ja reguleerides laseri voolu ja temperatuuri ning peennihutades peegli õlga. Algselt tuleks rakendada Fabry-Perot interferomeetrile hammaspinge ning reguleerida laser olukorda, kus ei tekiks kõrvalmoodide. Kui laser on eelnevalt hästi justeeritud siis on stabiilse kõrvalmoodideta režiimi saavutamine kerge. Kui laser on väga tundlik temperatuuri ja voolu suhtes ning ühemoodiline režiim pole stabiilne tuleb korrata eelnevaid justearingu samme. Seejärel tuleks rakendada laseri peegli õlga reguleerivale piesotäiturile hammaspinge ning jälgides Fabry-Perot interferomeetrit (peeglite vahekaugus on konstantne) reguleerida laser kõrvalmoodide ja moodihüpete vabaks. Voolu ja temperatuuri varieerides ning peegli õlga nihutades saab muuta stabiilse ühemoodilise laserkiire genereerimise lainepikkuste vahemiku asukohta ja laiust. Antud töös saadi laser ühemoodiliselt genereerima umbes 30 pm laiuses lainepikkuste vahemikus neeldumisjoone ümbruses. Laseri justeerimise tegid keerulisemaks vaakumpumba vibratsioon ja kõrgsagedusgeneraatori müra, mis muutsid laseri ebastabiilsemaks.

Kui laser on justeeritud saab laseri lõplikult kinnitada ja asetada laserkiire teele diafragma nii, et laserkiir läbiks võimalikult väikest ava. Seejärel paigutada kiire teele kiirejagaja. Ühe kiire teele tuleks asetada kiirega võimalikult risti Fabry-Perot interferomeeter, mille täpsemaks

justeerimiseks kasutatakse sisenemisava ees ja väljumisava taga olevaid diafragmasi. Diafragmaavad tuleks signaali säilitades võimalikult väikseks reguleerida. Teine kiir tuleks suunata lahendustorusse nii, et kiir oleks rist lahendustoruga. Selle saavutamiseks kasutati kahte peeglit. Laseri kiire ette paigutati ka filtrid, et nõrgendada laserkiire intensiivsust. Lõpuks tuleks paigutada detektor nii, et lahendust läbiv laserkiir langeks võimalikult detektori keskele.

## 2.3 Eksperimendi läbiviimine

Eksperimendi läbiviimiseks kontrolliti kõigepealt laseri justeerimist Fabry-Perot interferomeetriga, st et laseril poleks kõrvalmoode ja ei esineks moodihüppeid. Kontrolliti ka kõikide teiste optiliste elementide justeerimist. Ka katseid tehes jälgiti pidevalt, et laseril ei tekiks kõrvalmoode. Seejärel tekitati lahendustorus vaakum. Peale umbes 10 minutitist vaakumeerimist reguleeriti vajalikud Ar/N<sub>2</sub> gaasivood läbi süsteemi ja saavutati soovitud rõhk. Lahendustoru puhastamiseks lasti gaasil voolata umbes 5 minutit. Seejärel käivitati kõrgsagedusgeneraator ning tekitati lahendus. Lahendusel lasti töötada samuti umbes 5 min. Selle käigus puhastusid lahendustoru seinad tänu kõrgele temperatuurile ning ioonpommitamisele. Lahenduse töötamise ajal oli jälgitav lahenduse värvuse muutumine (nt Ar lahenduse korral kollakast lillakas-punaseni). Seejärel reguleeriti plasmal läbiv voolutugevus vajaliku väärtuseni. Peale rõhu ja/või voolu reguleerimist kulus umbes 1 minut, et süsteem stabiliseeruks. Seejärel registreeriti plasma spekter, plasmal läbiv vool, gaasi rõhk, laseri piesotäituri hammassignaal, Fabry-Perot interferomeetri signaal ja detektori signaal. Üldjuhul kasutati registreerimisel sajakordset keskmistamist.

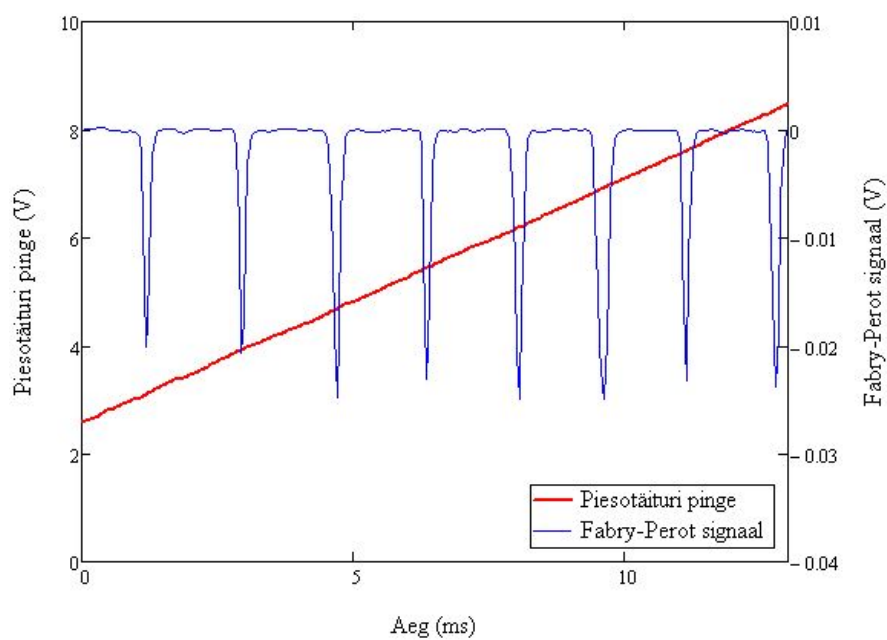
## 2.4 Katsetulemuste töötlemine

Katsetulemuste töötlemisel kasutati kõigepealt registreeritud Fabry-Perot signaali (joonis 2.3), et viia registreeritud signaalid aja skaalast lainepikkuse skaalasse.

Kuna laseri piesotäiturile rakendati perioodiline hammaspinge siis Fabry-Perot signaal on ühemoodilise kiire puhul perioodiline piikide jada. Piikide vahelise kauguse saab leida kasutades Fabry-Perot seadet iseloomustavat suurust FSR (*Free Spectral Range*) ja laseri lainepikkust.

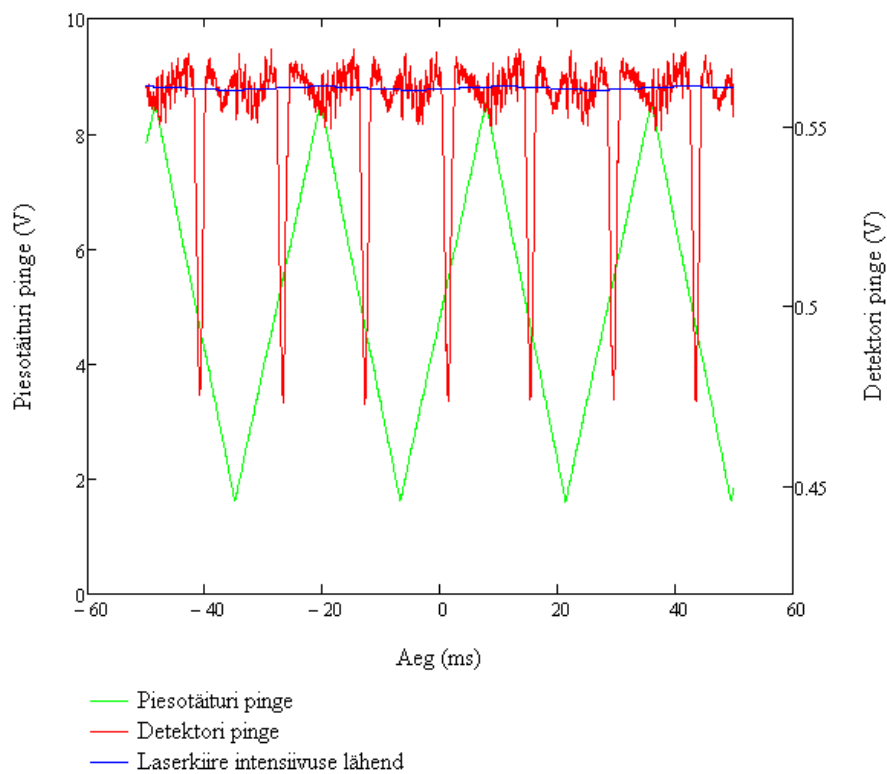
$$\Delta\lambda = \lambda_0^2 \frac{FSR}{c} \quad (2.2)$$

kus  $\Delta\lambda$  on kahe piigi vahe,  $\lambda_0$  on laseri lainepikkus ja  $c$  valguse kiirus. Katses kasutati lainepikkust 763,5 nm ja Fabry-Perot FSR oli 1,5 GHz. Sellisel juhul tuleb kahe piigi vaheline



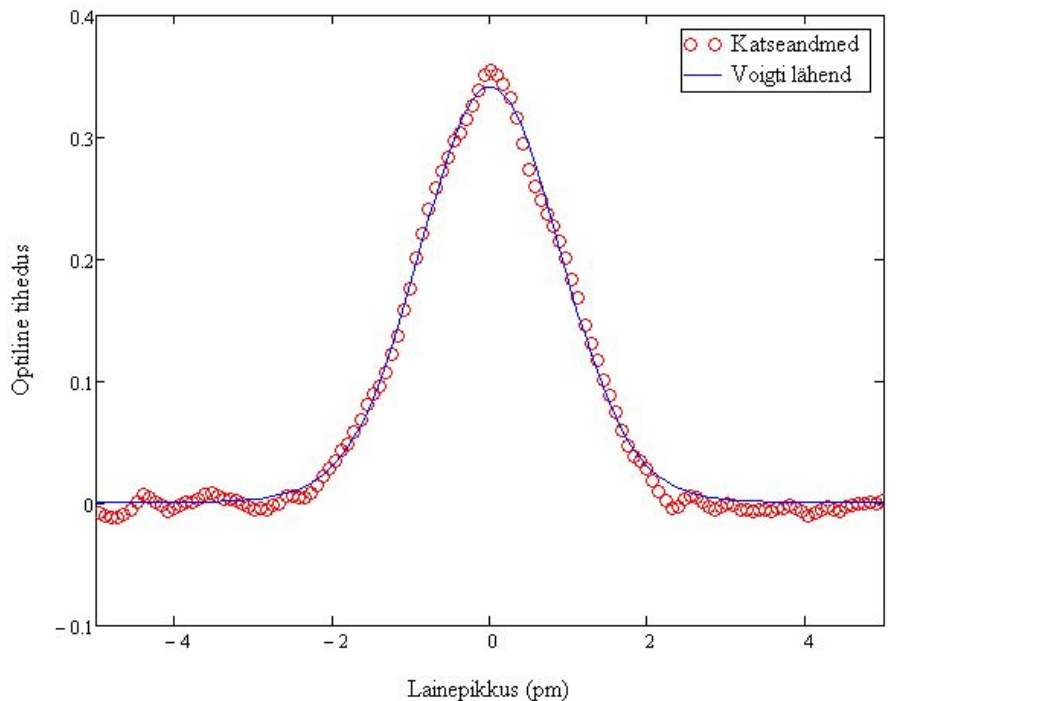
Joonis 2.3: Fabry-Perot signaal.

kaugus 2,92  $\mu\text{m}$ . Leides Fabry-Perot signaali piikide keskmise kauguse ajaskaalas võimaldab aja skaala asendada lainepikkuse skaalaga.



Joonis 2.4: Detektori signaal ja piesotäituri pinge.

Järgnevalt leiti laserkiire intensiivsus ilma plasmata ( $I_0$  valemis 1.17). Selleks võeti keskmestatud signaal, millest oli eemaldatud neeldumisjooned (joonis 2.4). Selline lihtsustus oli võimalik, kuna lahenduse enda kiirus ei mõjutanud  $I_0$ -i ka kõige suurema voolu korral.



Joonis 2.5: Optilise tiheduse Voigti lähend.

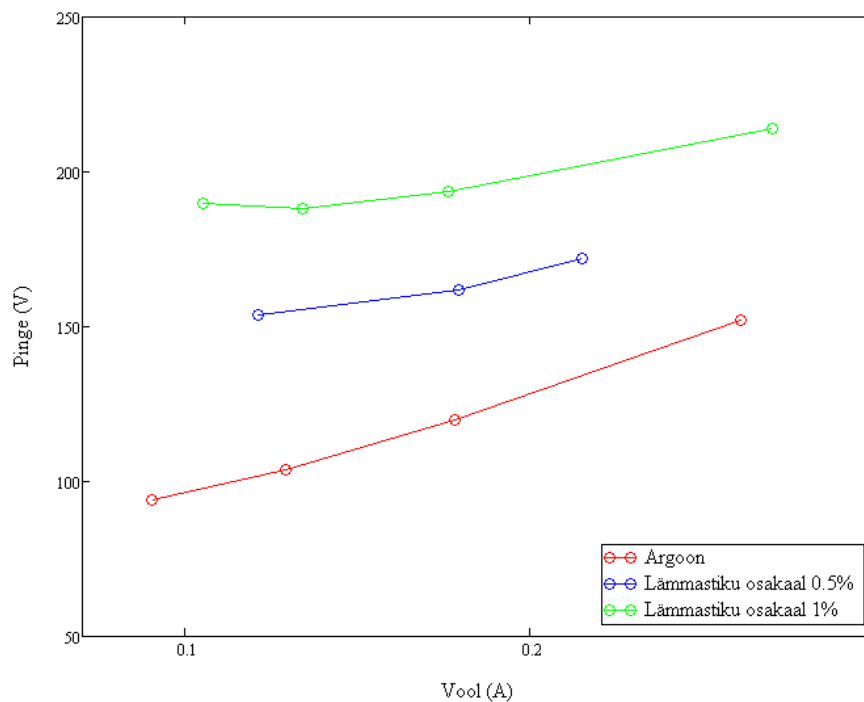
Seejärel kasutades valemit (1.17) leiti detektori signaalist optilise tiheduse sõltuvus lainepikkusest. Seejärel eraldati optilise tiheduse neeldumisprofili umbes kolme poollaiuse laiune osa, et minimeerida müra mõju lähendile ning lähendati neeldumisprofiil Voigti profiiliga nagu valemis (1.19) kasutades vähimruutude meetodit. Lähendi näide on toodud joonisel 2.5. Leitud lähendit kasutati, et leida  $Ar(1s_5)$  kontsentratsioon kasutades valemeid (1.18) ja (1.20). Arvutustes kasutati ülemineku  $1s_5 \rightarrow 2p_6$  andmeid:  $g_i = 5$ ,  $g_j = 5$ ,  $A_{ij} = 2,45 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda_0 = 763,5106 \text{ nm}$  [12].

# Peatükk 3

## Tulemused

### 3.1 Elektrilised parameetrid

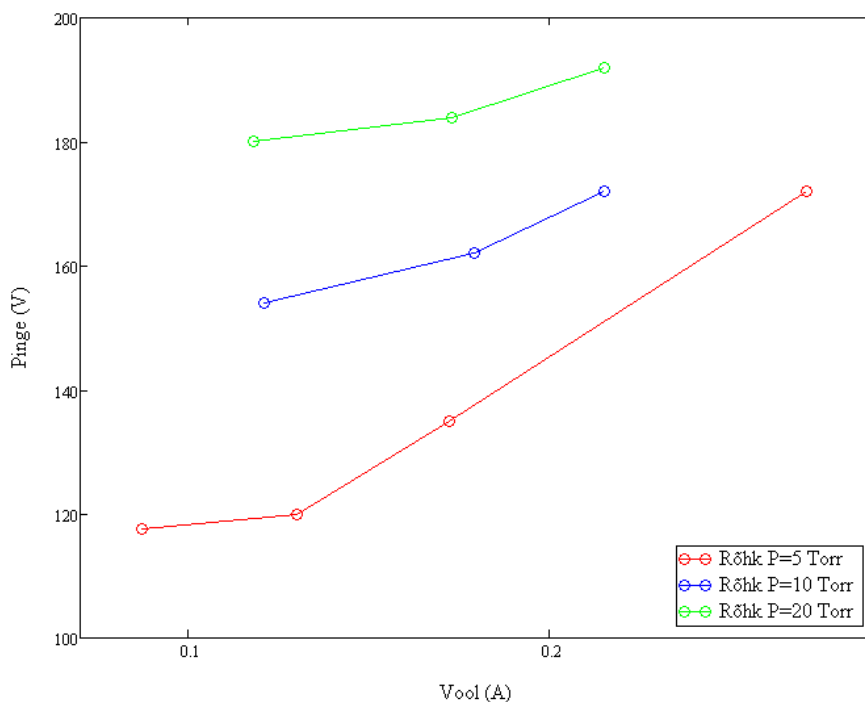
Joonisel 3.1 ja 3.2 on toodud leitud voolu ja pinget amplituudväärtuste vahetust.



Joonis 3.1: Pinget sõltuvus voolust rõhul 10 Torr.

Graafikutelt on näha, et lämmastiku kontsentratsiooni suurendamisel ja rõhu tõstmisel oli vaja sama voolu hoidmiseks rakendada suuremat pinget. Lämmastiku efekti võib seletada elektronide energia suurema kauga molekulaarsetes gaasides. Rõhu tõstmisel väheneb

taandatud väljatugevus  $E/N$ , millest omakorda sõltub ionisatsiooniprotsesside intensiivsus. Seetõttu tuleb rõhu tõstmisel sama voolu saavutamiseks ka pinget suurendada.



Joonis 3.2: Pinge sõltuvus voolust lämmastiku kontsentratsioonil 0,5 %.

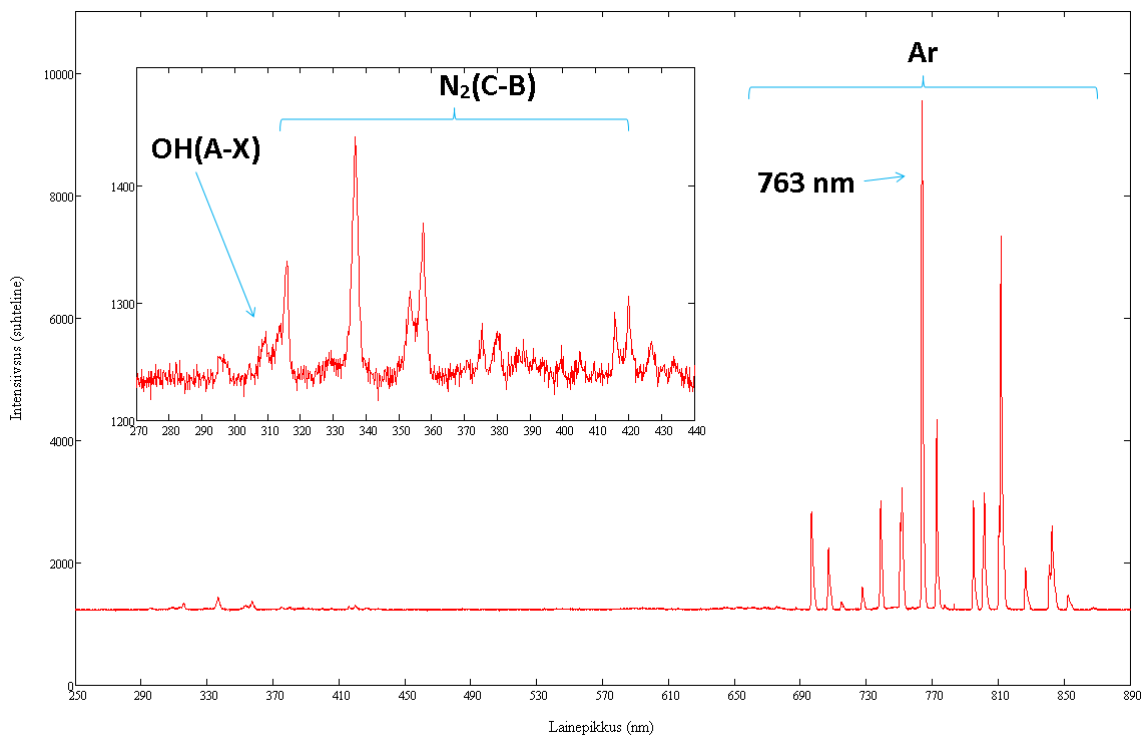
## 3.2 Spekter

Spektromeetriga OceanOptics USB4000 registreeritud tüüpilised spektrid lahendusest on esitatud joonisel 3.3 ja 3.4.

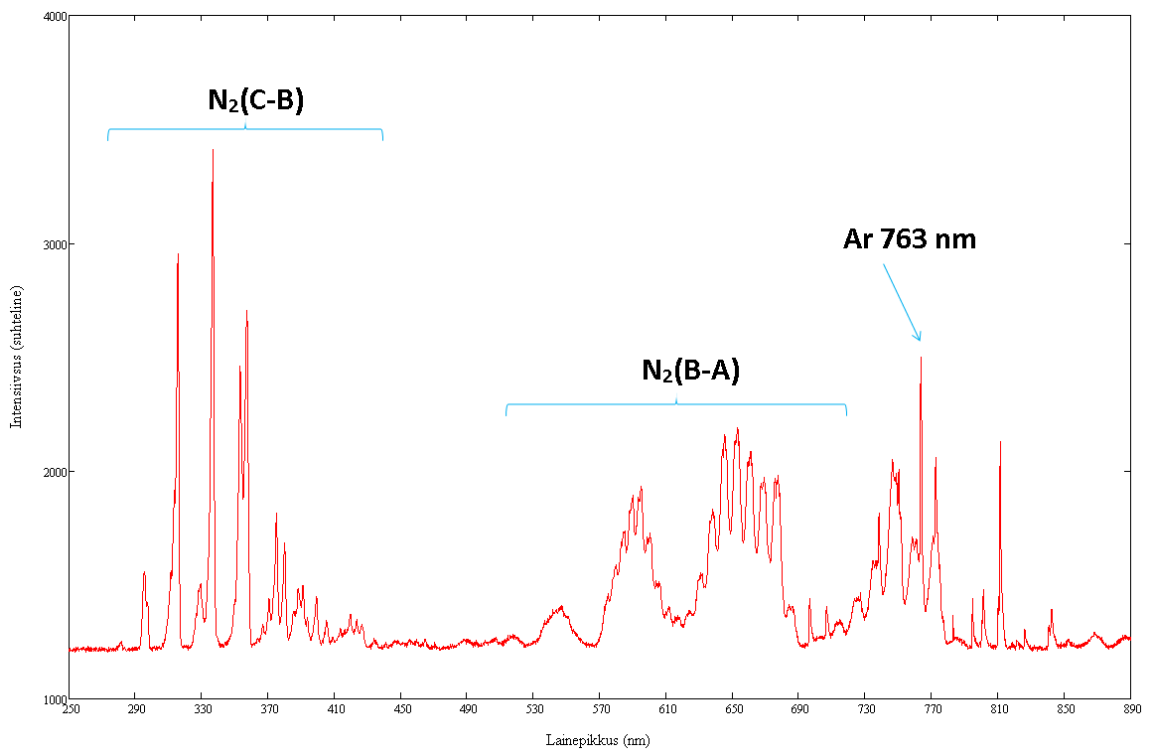
Esimesel joonisel on toodud argooni lahenduse spekter. Spektris on näha peale argooni joonte ka nõrku OH(A-X) ja  $N_2(C-B)$  ribasid ultravioletses piirkonnas. OH riba tekib veeauru dissotsiatsiooni tulemusena. Veeaur ilmselt kas lekib väliskeskonnast või esineb argoonis väike kogus saastegaasi. Sellele viitas OH(A-X) riba intensiivsuse sõltumatus lahenduse töötamise ajast. Teisiti käitusid  $N_2(C-B)$  ribad. Nende intensiivsus vähenes aeglaselt ajaga. Ilmselt põhjustas lämmastiku ribasi varasematest katsetest lahenduse torusse jäänud lämmastiku jäägid.

Teisel joonisel on toodud lahenduse spekter juhul, kui lämmastiku kontsentratsioon oli 1%. Spektris domineerivad lämmastiku  $N_2(C-B)$  ja  $N_2(B-A)$  ribad ning argooni jooned on raskemini eristatavad.





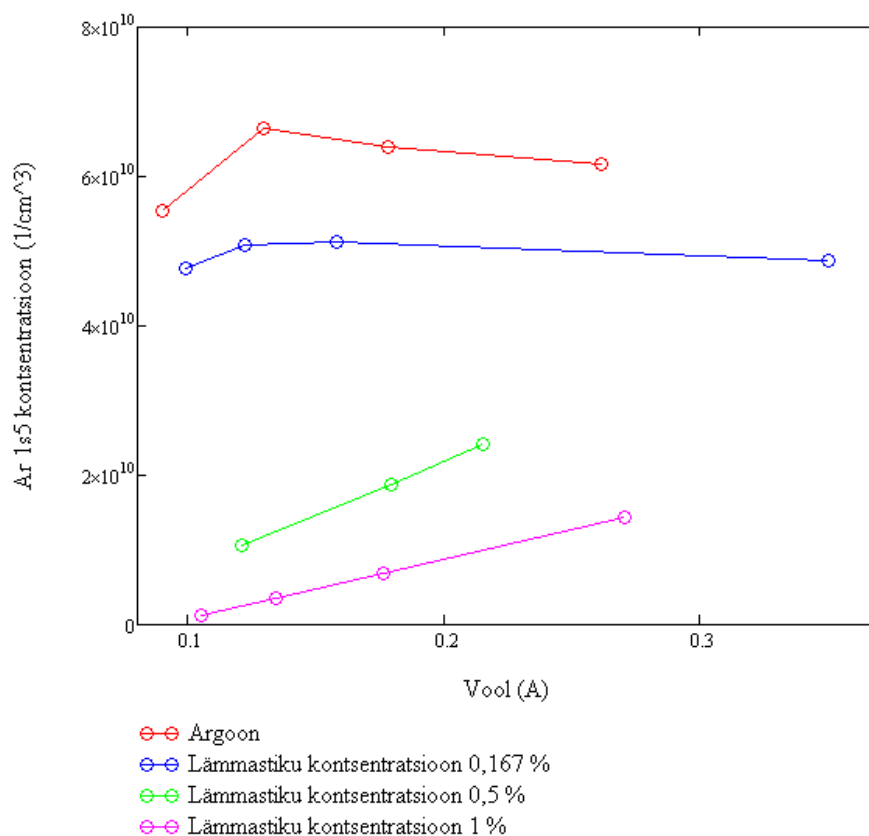
Joonis 3.3: Argooni lahenduse spekter rõhul 10 Torr ja voolul 0,178 A.



Joonis 3.4: Lahenduse spekter lämmastiku kontsentratsioonil 1%, rõhul 10 Torr ja voolul 0,176 A.

### 3.3 Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioonid

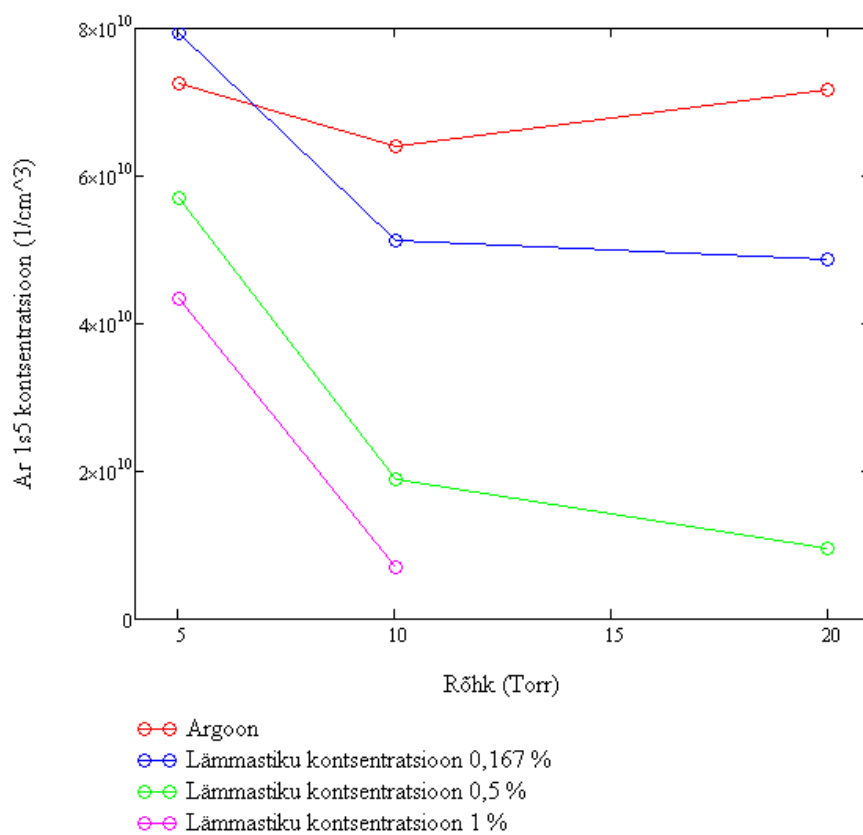
Argooni 1s<sub>5</sub> seisundis olevate aatomite kontsentratsioonid leiti lahendust läbinud laserkiirguse neeldumise põhjal 763,5 nm joonel (vt ptk 1.3.4 ja 2.4). Kontsentratsioonid leiti rõhkudel 5, 10 ja 20 Torri, vooludel vahemikus 0.05 - 0.35 A ja lämmastiku kontsentratsioonidel 0, 0,167, 0,5 ja 1 %. Leitud kontsentratsiooni sõltuvused on toodud joonistel 3.5, 3.6 ja 3.7.



Joonis 3.5: Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon rõhul 10 Torr.

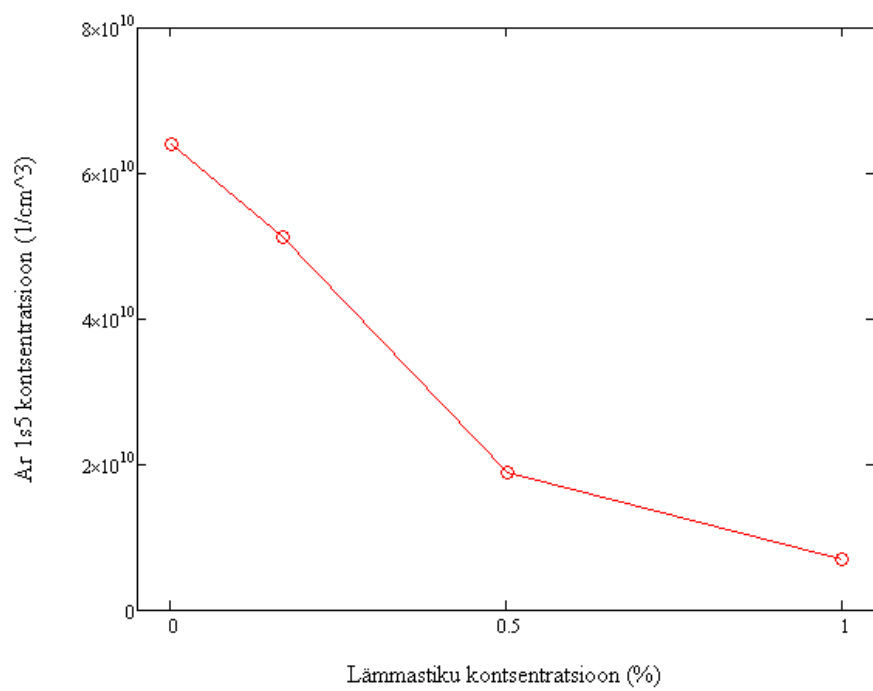
Joonisel 3.5 on toodud Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni sõltuvus lahendust läbivast voolust. Madalatel lämmastiku kontsentratsioonidel (0 ja 0,167 %) on Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon üsna konstantne, madalatel vooludel on kerge Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni tõus ja kõrgemal vooludel on kerge kontsentratsiooni langus. Kõrgemal lämmastiku kontsentratsioonidel (0,5 ja 1 %) voolu kasvades suurenes märgatavalt Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon.

Joonisel 3.6 on toodud Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni sõltuvus lahenduse rõhust. Puhta argooni lahenduse korral on Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon üsna konstantne, kuid kui lisada lämmastikku siis hakkab Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon tugevalt rõhu kasvades kahanema.



Joonis 3.6: Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon voolul 0,17 - 0,18 A.

Joonisel 3.7 on toodud Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni sõltuvus lämmastiku kontsentratsioonist. Lämmastiku kontsentratsiooni tõusmisel langes Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon ning lämmastiku kontsentratsioonil 1% oli Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon vähenenud umbes suurusjärg võrreldes puhta argooni lahendusega. Kõrgematel lämmastiku kontsentratsioonidel kui 1% kadus 763,5 nm joone neeldumine peaaegu täielikult ja Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsiooni polnud enam võimalik leida.

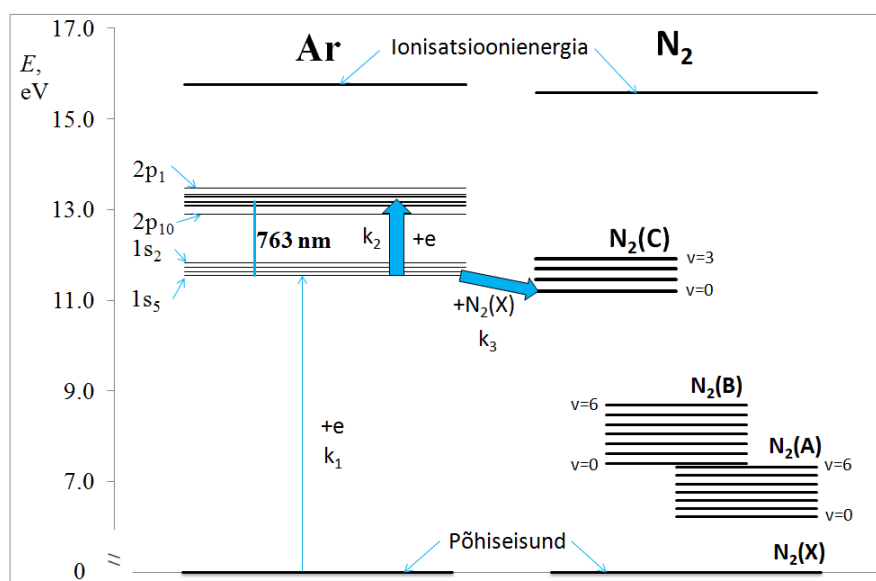


Joonis 3.7: Ar(1s<sub>5</sub>) kontsentratsioon rõhul 10 Torr ja voolul 0,17 - 0,18 A.

# Peatükk 4

## Tulemuste analüüs

Käesolevas töös leiti, kuidas Ar( $1s_5$ ) seisundis olevate aatomite kontsentratsioon sõltub rõhust, voolust ja lämmastiku kontsentratsioonist. Leitud seoste seletamiseks tuleb esmalt kirjeldada Ar( $1s_5$ ) seisundi tekke- ja kaomehhanisme. Puhtas argoonis tekib Ar( $1s_5$ ) seisund põhiliselt elektronlöögiga põhiseisundist, joonis 4.1.



Joonis 4.1: Argooni ja lämmastiku energianivoode skeem.

Teised tekkemehhanismid nagu relaksatsioon kõrgemalt tasemelt ja põrge ergastatud ja ergastamata argooni aatomi vahel võib lugeda töös olevates katsetingimustes tühiselt väikseks. Ar( $1s_5$ ) seisund on metastabiilne seisund ja seetõttu põhiline kaomehhanism on elektronlööki ergastus, mis viib Ar( $1s_5$ ) seisundi kõrgematele energianivoodele või ioniseerib aatomi [24]. Eeldades, et teised kaomehhanismid on tühiselt väikesed saab Ar( $1s_5$ ) kontsentratsiooni

dünaamikat kirjeldada diferentsiaalvõrrandiga:

$$\frac{d[\text{Ar}(1s_5)]}{dt} = k_1[\text{Ar}]n_e - k_2[\text{Ar}(1s_5)]n_e \quad (4.1)$$

kus võrrandi vasak pool on  $\text{Ar}(1s_5)$  kontsentratsiooni muutus ajas, võrrandi paremal pool kirjeldab esimene liige  $\text{Ar}(1s_5)$  seisundi teket ja teine liige kadu. Kordajad  $k_1$  ja  $k_2$  on vastavalt tekke- ja kaoprotsesside kiiruskonstandid,  $n_e$  on elektronide kontsentratsioon ja nurksulgudega on tähistatud vastava osakese kontsentratsioon. Eeldades, et mõõtmistel oli lahendus saavutanud tasakaalu ja fluktuatsioonid on väiksed, saab võtta  $\text{Ar}(1s_5)$  kontsentratsiooni ajas muutumatuks:

$$\frac{d[\text{Ar}(1s_5)]}{dt} = 0 \quad (4.2)$$

Sellisel juhul võrrand 4.1 lihtsustub kujule:

$$[\text{Ar}(1s_5)] = \frac{k_1}{k_2}[\text{Ar}] \quad (4.3)$$

Rõhu kasvades suureneb põhiseisundis olevate argooni aatomite kontsentratsioon. Katsed näitasid, et rõhu kasvades  $\text{Ar}(1s_5)$  seisundis olevate aatomite kontsentratsioon muutus vähe  $\text{Ar}$  lahenduses või kahanes veidi. Seetõttu peab kiiruskonstantide suhe  $\frac{k_1}{k_2}$  rõhu kasvades kompenseerima argooni aatomite kontsentratsiooni kasvu. Teoreetiliste arvutuste ning katsetega on näidatud, et konstantsel temperatuuril väheneb plasmasamba taandatud väljatugevus  $\frac{E}{N}$  koos rõhuga [25] ja seetõttu väheneb ka elektronide temperatuur  $T_e$ . On leitud ka, et kiiruskonstadid  $k_1$  ja  $k_2$  sõltuvad elektronide temperatuurist kujul  $k_1 \sim \exp(-\frac{11.9}{T_e})$  ja  $k_2 \sim 6.3 \exp(-\frac{2}{T_e}) + \exp(-\frac{6.2}{T_e})$  [26]. Kiiruskonstatide suhe avaldub seega kujul:

$$\frac{k_1}{k_2} \sim \frac{\exp(-\frac{11.9}{T_e})}{6.3 \exp(-\frac{2}{T_e}) + \exp(-\frac{6.2}{T_e})} \quad (4.4)$$

Avaldisest on näha, et elektronide temperatuuri vähenedes suhe väheneb ning seetõttu rõhu kasvades väheneb kiiruskonstantide suhe  $\frac{k_1}{k_2}$ , mis kompenseerib argooni aatomite kontsentratsiooni kasvu.

Katsed näitasid, et lämmastiku lisamisel  $\text{Ar}(1s_5)$  kontsentratsioon väheneb. Lämmastiku lisamisel lahendusse tekib täiendav kaomehhanism  $\text{Ar}(1s_5)$  seisundi jaoks. Kui  $\text{Ar}(1s_5)$  seisundis olev aatom põrkub lämmastiku molekuliga, tekib ergastatud lämmastiku molekul ja argoon relakseerub põhiseisundisse:



$N_2(X)$  ja  $N_2(C)$  on vastavalt põhiseisundis ning ergastatud seisundis olevad lämmastiku molekulid (joonis 4.1). Lisades selle kaomehhanismi valemisse (4.1), võtab valem (4.3) kuju:

$$[Ar(1s_5)] = \frac{k_1[Ar]n_e}{k_2n_e + k_3[N_2(X)]} \quad (4.6)$$

kus  $k_3$  on reaktsiooni (4.5) kiiruskonstant. Lisaks  $Ar(1s_5)$  otsesele kustutamisele reaktsioonil (4.5) põhjustab lämmastik kui elektropositiivne molekulaarne lisand elektronide temperatuuri vähenemist [27], mis eelneva põhjal samuti vähendab  $Ar(1s_5)$  kontsentratsiooni. Lämmastiku poolt elektronide temperatuuri vähendav mõju võib teatud juhtudel olla isegi määrav. Näiteks töös [2] määrati  $Ar(1s_5)$  aatomite kontsentratsioon funktsioonina  $O_2$  kontsentratsioonist ja leiti, et  $O_2$  lisamine suurendab  $Ar(1s_5)$  seisundis olevate aatomite kontsentratsiooni hoolimata sellest, et  $Ar(1s_5)$  kaoreaktsiooni,  $Ar(1s_5) + O_2$ , kiiruskonstant oli oluliselt suurem ( $k_{3O_2} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) kui reaktsioonil (4.5) ( $k_3 = 3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) [28]. Tulemust seletati taandatud väljatugevuse kasvuga  $O_2$  lisamisel, mille tulemusena  $Ar(1s_5)$  tekke kiirus suurenes. Väljatugevuse suurenemine  $Ar/O_2$  plasmas on tingitud asjaolust, et  $O_2$  on elektronegatiivne gaas, st elektronid „kleepuvad“  $O_2$  külge ja seetõttu tuleb piisava ionisatsiooni tagamiseks  $O_2$  kontsentratsiooni tõstmisel väljatugevust suurendada.

Katsed näitasid, et kõrgematel lämmastiku kontsentratsioonidel ( $[N_2] \geq 0,5\%$ )  $Ar(1s_5)$  kontsentratsioon tõusis koos vooluga. Voolu suurenemisel kasvab ka elektronide kontsentratsioon ning seetõttu valem (4.6) järgi kasvab ka  $Ar(1s_5)$  kontsentratsioon, sest lämmastiku mõju väheneb. Kui lämmastiku kontsentratsioon on madal ( $[N_2] < 0,5\%$ ) siis on valem (4.6) lämmastiku liige juba tühiselt väike ning  $Ar(1s_5)$  kontsentratsiooni kirjeldab valem (4.3). Valem (4.3) aga ei sõltu elektronide kontsentratsioonist. Madalatel lämmastiku kontsentratsioonidel ja kõrgematel vooludel väheneb  $Ar(1s_5)$  kontsentratsioon, mis on sarnane töös [24] leitule. Selles töös põhjendati  $Ar(1s_5)$  kontsentratsiooni langust eelkõige gaasi tiheduse langusega kui voolutugevus kasvab. Voolutugevuse kasvuga kaasneb lahendusese antava võimsuse kasv, mille tõttu omakorda gaasi temperatuur kasvab ja gaasi tihedus langeb.

## Peatükk 5

### Kokkuvõte

Käesolevas bakalaaurusetöös on uuritud argooni metastabiilses seisundis oleva aatomi  $1s_5$  kontsentratsiooni sõltuvust lahendust läbivast voolust, gaasi rõhust ja koostisest kasutades reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetodit. Metastabiilide kontsentratsioon määrati keskmistel rõhkudel (5 – 20 Torr) töötava Ar/N<sub>2</sub> (lämmastikku kontsentratsioon kuni 1%) lahenduses (vool 0,05 – 0,35 A). Leitud Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioonid jäid vahemikku  $10^9 - 8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Töös leitud tulemused olid järgnevad:

- Lämmastiku lisamisel Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon langes. Lämmastiku lisamisel hakkab lahenduses Ar( $1s_5$ ) ergastama põhiseisundis olevaid lämmastiku molekule mistõttu Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon langeb.
- Gaasi rõhu tõstmisel Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon samuti langes. Seda seletati elektronide temperatuuri vähenemisega rõhu kasvamisel. Elektronide temperatuuri vähenemine põhjustab Ar( $1s_5$ ) ergastamise kiiruskonstandi vähenemise.
- Lahendust läbiva voolu kasvades võis Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon nii kasvada kui kahaneda. Madalatel lämmastiku kontsentratsioonidel oli voolust sõltuvus nõrk. Kõrgematel lämmastiku kontsentratsioonidel voolu kasvades Ar( $1s_5$ ) kontsentratsioon tõusis. Viimast seletati sellega, et voolu kasvades suurenes elektronergastutse osakaal ning vähenes argooni poolt lämmastiku ergastamise osakaal.



# Kirjandus

- [1] M Sode, W Jacob, T Schwarz-Selinger, and H Kersten. Measurement and modeling of neutral, radical, and ion densities in h<sub>2</sub>-n<sub>2</sub>-ar plasmas. *Journal of Applied Physics*, 117(8):083303, 2015.
- [2] I Jõgi, J Raud, K Hein, and M Laan. Spectral characterization of medium-pressure rf discharge in argon oxygen mixture. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(33):335206, 2014.
- [3] Nikola Konjević. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Physics reports*, 316(6):339–401, 1999.
- [4] AW Ali and HR Griem. Theory of resonance broadening of spectral lines by atom-atom impacts. *Physical Review*, 140(4A):A1044, 1965.
- [5] EL Lewis. Collisional relaxation of atomic excited states, line broadening and interatomic interactions. *Physics Reports*, 58(1):1–71, 1980.
- [6] AV Pipa, Yu Z Ionikh, VM Chekischev, M Dünnbier, and S Reuter. Resonance broadening of argon lines in a micro-scaled atmospheric pressure plasma jet (argon  $\mu$ appj). *Applied Physics Letters*, 106(24):244104, 2015.
- [7] Hans R Griem. Plasma spectroscopy, chap. 6, 1964.
- [8] J Munoz, MS Dimitrijević, C Yubero, and MD Calzada. Using the van der waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(2):167–172, 2009.
- [9] M Schulze, A Yanguas-Gil, A Von Keudell, and P Awakowicz. A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(6):065206, 2008.

- [10] Jiang Li, Fei-Xiang Liu, Xi-Ming Zhu, and Yi-Kang Pu. The spatially resolved measurements of the atomic densities in argon paschen 1s levels by oes in a capacitively coupled plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(29):292001, 2011.
- [11] Naoto Miura and Jeffrey Hopwood. Spatially resolved argon microplasma diagnostics by diode laser absorption. *Journal of Applied Physics*, 109(1):013304, 2011.
- [12] A Kramida, Yu Ralchenko, J Reader, and NIST ASD Team. Nist atomic spectra database. <http://physics.nist.gov/asd>, 2016.
- [13] Peter Schwerdtfeger. Table of experimental and calculated static dipole polarizabilities for the electronic ground states of the neutral elements (in atomic units). *Centre for Theoretical Chemistry and Physics, Massey University*, 2015.
- [14] Mofreh R Zaghloul. On the calculation of the voigt line profile: a single proper integral with a damped sine integrand. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 375(3):1043–1048, 2007.
- [15] U Fantz. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma sources science and technology*, 15(4):S137, 2006.
- [16] R Mewe. Simplified model for ionization and recombination in a hydrogenic plasma with resonance radiation trapping. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 25(12):1798–1803, 1970.
- [17] VP Sushkov, HT Do, and R Hippler. Application of the escape factor method for determination of excited states densities in a low-pressure argon radio-frequency discharge. *Contributions to Plasma Physics*, 53(7):549–559, 2013.
- [18] JA Harrison. Self-absorption in an electrodeless discharge in hydrogen and helium. *Proceedings of the Physical Society*, 73(6):841, 1959.
- [19] T Goto, M Mori, and S Hattori. Modified absorption method to determine level population densities in a cataphoresis type of he-metal laser discharge. *Applied Physics Letters*, 29(6):358–360, 1976.
- [20] Allan CG Mitchell and Mark W Zemansky. Resonance radiation and excited atoms. *Resonance Radiation and Excited Atoms, by Allan CG Mitchell, Mark W. Zemansky, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009*, 2009.
- [21] GD Severn, DA Edrich, and R McWilliams. Argon ion laser-induced fluorescence with diode lasers. *Review of scientific instruments*, 69(1):10–15, 1998.
- [22] John B Boffard, RO Jung, Chun C Lin, and AE Wendt. Measurement of metastable and

- resonance level densities in rare-gas plasmas by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(3):035017, 2009.
- [23] Inc Thorlabs. Tunable laser kit, free-space littman configuration. [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=4757](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=4757). K lastatud 17. mai 2017.
- [24] Sergey G Belostotskiy, Vincent M Donnelly, Demetre J Economou, and Nader Sadeghi. Spatially resolved measurements of argon metastable (1s5) density in a high pressure microdischarge using diode laser absorption spectroscopy. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37(6):852–858, 2009.
- [25] VA Lisovski, KP Artushenko, and VD Yegorenkov. Reduced electric field in the positive column of the glow discharge in argon. *Vacuum*, 122:75–81, 2015.
- [26] Xi-Ming Zhu and Yi-Kang Pu. A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 pa to atmospheric pressure: kinetics of paschen 1s and 2p levels. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(1):015204, 2009.
- [27] VI Arkhipenko, AA Kirillov, YA Safronau, LV Simonchik, and SM Zgirouski. Plasma non-equilibrium of the dc normal glow discharges in atmospheric pressure atomic and molecular gases. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 66(10):1–11, 2012.
- [28] JR McNeely, GS Hurst, EB Wagner, and MG Payne. Energy transfer from argon resonance states to nitrogen, hydrogen, and nitric oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 63(6):2717–2723, 1975.

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Carl-Thomas Piller,

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

**Argooni metastabiilse aatomi  $1s_5$  kontsentratsiooni leidmine kasutades reguleeritava lainepikkusega laserit,**

mille juhendaja on Jüri Raud, PhD,

- (a) reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - (b) 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.

Tartu, 26. mai 2017. a.