

# PREISKAVA ZNAČILNOSTI NIZKOTLAČNE PLAZME VODNE PARE Z OPTIČNO EMISIJSKO SPEKTROSKOPIJO

Nataša Glavan<sup>1,3</sup>, Nikša Krstulović<sup>1</sup>, Nino Čutić<sup>1</sup>, Slobodan Milošević<sup>1</sup>, Uroš Cvelbar<sup>2</sup>, Alenka Vesel<sup>2</sup>, Aleksander Drenik<sup>2</sup>, Miran Mozetič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvaška

<sup>2</sup>Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup>Tehnički fakultet, Sveučilište u Rijeci, Vukovarska 58, 51000 Rijeka, Hrvaška

## POVZETEK

Z optično emisijsko spektroskopijo smo preiskovali značilnosti nizkotlačne plazme, ki smo jo ustvarili v vodni pari. Plazmo smo vzbujali z induktivno vezanim RF-generatorjem (RIZ SW-amp.) s frekvenco 13,56 MHz in nastavljivo izstopno močjo do 300 W v stekleni cevi z notranjim premerom 36 mm. Cev smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko. Delovni tlak vodne pare je bil okoli 3 Pa. Spektar, ki ga seva plazma pri teh razmerah, smo merili s CCD-spektrometrom (OceanOptics HR2000). V optičnem, bližnjem ultravijoličnem in bližnjem infrardečem delu spektra (med 200 nm in 1000 nm) smo opazili visoko vzbujena molekulska in atomska stanja molekul OH in H<sub>2</sub> ter atomov H in O. Največja vzbuditvena energija plazemskih radikalov je bila okoli 15 eV. V bogatem emisijskem spektru so prevladovala atomske črte vodika in kisika, ki ustrezajo prehodom H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S) in O(3p3P → 3s3S). Opaziti je bilo tudi Fulcherjeve molekulske prehode H<sub>2</sub> in sevanje molekule OH pri prehodu A→X. V spektrih ni bilo opaziti sevalnih prehodov molekul O<sub>2</sub> ali H<sub>2</sub>O, iz česar smo sklepali, da je koncentracija slednjih v plazmi vodne pare zanemarljivo majhna. Opažene spektre smo razložili s trki plazemskih radikalov med seboj in s steno razelektrivene komore.

## Optical emission spectroscopy characterization of low-pressure plasma created in water vapour

### ABSTRACT

Optical emission spectroscopy was applied to study characteristics of low-pressure plasma created in water vapour. Plasma was generated by inductively coupled RF generator (RIZ SW-amp.) with the frequency of 13.56 MHz and adjustable output power up to 300 W in a glass discharge tube with the inner diameter of 36 mm. The discharge tube was pumped with a two-stage rotary pump. The water vapour pressure was about 3 Pa. Plasma radiation was measured with a 60 cm optical spectrometer MDR23-Lomo. Emission from highly excited species was found in the ultra-violet, visible and infrared part of the spectra from 200 to 1000 nm. The highest energy of excited radicals was about 15 eV. The rich emission spectra were dominated by atomic transition lines from hydrogen and oxygen: H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, O(3p<sup>3</sup>P → 3s<sup>3</sup>S), and O(3p3P → 3s3S). Fulcher band molecular hydrogen lines as well as OH (A→X) band were also found. No emission from O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O was detected indicating that the concentration of both molecules in water plasma was low. The observed spectra were explained by collision phenomena in gas phase and on the walls of the discharge tube.

## 1 UVOD

Nizkotlačne šibkoionizirane visoko reaktivne plazme se v zadnjih letih široko uporabljajo pri obdelavi sodobnih polimerov in kompozitov. Tehnologije, ki temeljijo na uporabi takšnih plazem, so funkcionalizacija površin različnih materialov, selektivno jedkanje kompozitov in sterilizacija biokompatibilnih materialov<sup>(1-5)</sup>. Za obdelavo različnih materialov se

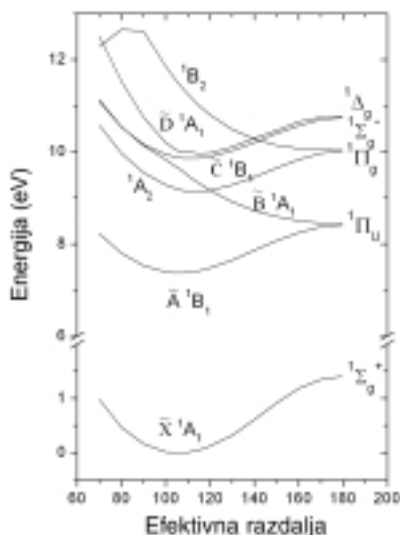
uporabljajo plazme, ki jih navadno generiramo v plinih dvoatomnih molekul, kot so dušik, kisik in vodik. Pri tem za doseganje primerne funkcionalizacije uporabljamo različne radikale. Za nitriranje so najprimernejši nevtralni atomi dušika, medtem ko najboljše rezultate pri selektivnem jedkanju dosežemo z uporabo kisikovih atomov. Vodikova plazma se uporablja predvsem pri sterilizaciji, saj je močan sevalec v ultravijoličnem delu spektra. Včasih želimo uporabiti kombinacijo kemijskega jedkanja in obdelave z ultravijolično svetlobo. V takšnih primerih je koristno uporabiti plazmo, ki jo ustvarimo v mešanici kisika in vodika. Kisikovi radikali povzročijo oksidacijo organskega materiala, vodikovi pa zagotavljajo izdaten vir UV-svetlobe. Najpreprostejša kombinacija kisika in vodika je voda. Ta ima razmeroma visok parni tlak in zato zlahka dosežemo primerno koncentracijo njene pare v vakuumskem sistemu. V plazmi molekule vode razpadejo na radikale. Ker ni poznano, kolikšen del vodnih molekul razpade na radikale, prav tako pa ni poznano, kateri radikali v plazmi nastanejo, smo opravili sistematične raziskave plazme v vodni pari. Za določanje vrste radikalov smo uporabili optično emisijsko spektroskopijo.

## 2 OPTIČNI PREHODI MED VZBUJENIMI STANJI

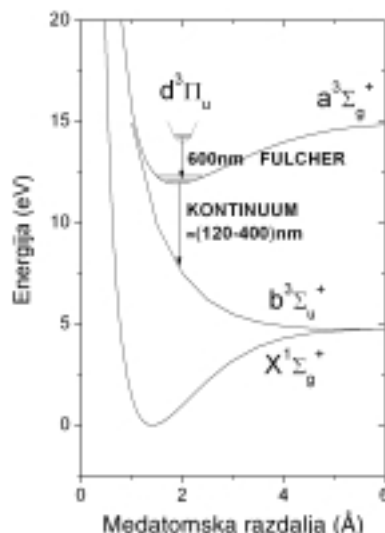
Vzbujene molekule in atomi lahko prehajajo v nižja vzbujena stanja (ali v osnovno stanje) z električnim dipolnim sevanjem. Verjetnost za prehod je določena s kvantnim značajem delcev. V mnogih primerih sevanje z električnim dipolnim sevanjem ni dovoljeno zaradi izključitvenih pravil. Takšna stanja so metastabilna, saj je verjetnost za kvadropolno sevanje navadno zanemarljiva. Metastabilna stanja lahko razpadajo le pri trkih z drugimi delci ali pa na stenah komore. Na slikah od 1 do 5 prikazujemo vzbujena stanja in dovoljene prehode za različne molekule in atome: H<sub>2</sub>O, OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O in H<sup>(6-11)</sup>.

## 3 POSTAVITEV EKSPERIMENTA

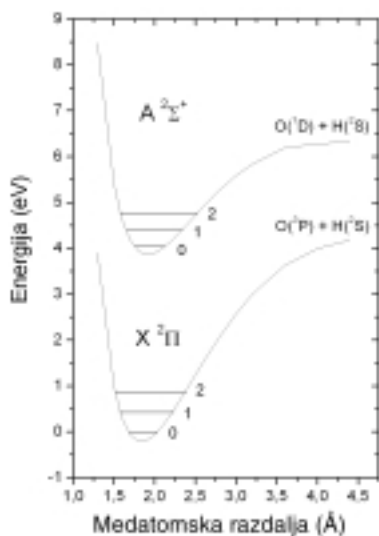
Za preiskovanje značilnosti plazme v vodni pari smo uporabili vakuumski sistem, ki je shematično prikazan na sliki 6. Plazmo ustvarimo v stekleni cevi s premerom 4 cm in dolžino 400 cm. Steklена cev je



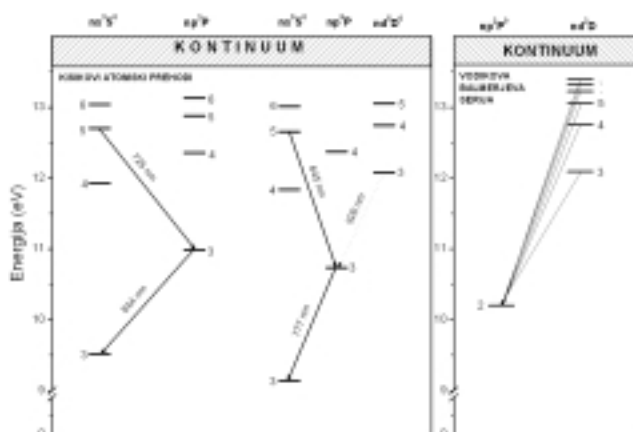
Slika 1: Nekatera stanja molekule vode



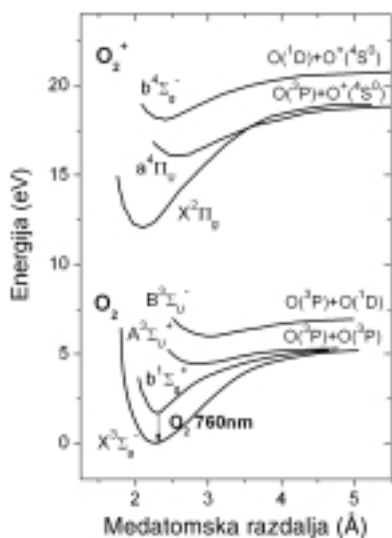
Slika 4: Nekatera stanja vodikove molekule in dovoljeni sevalni prehodi



Slika 2: Nekatera stanja molekule OH in dovoljeni sevalni prehodi



Slika 5: Nekatera stanja kisikovega in vodikovega atoma in dovoljeni sevalni prehodi

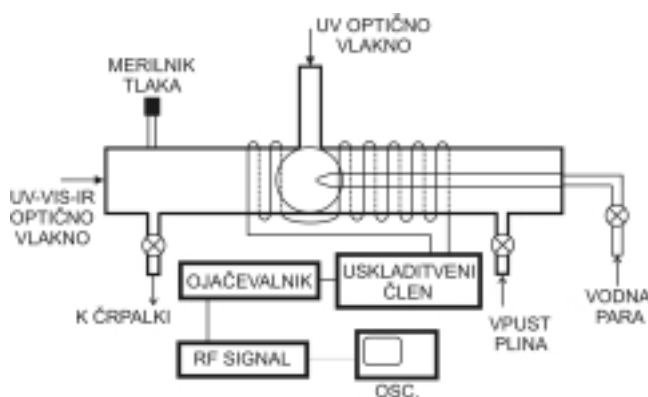


Slika 3: Nekatera stanja kisikove molekule in dovoljeni sevalni prehodi

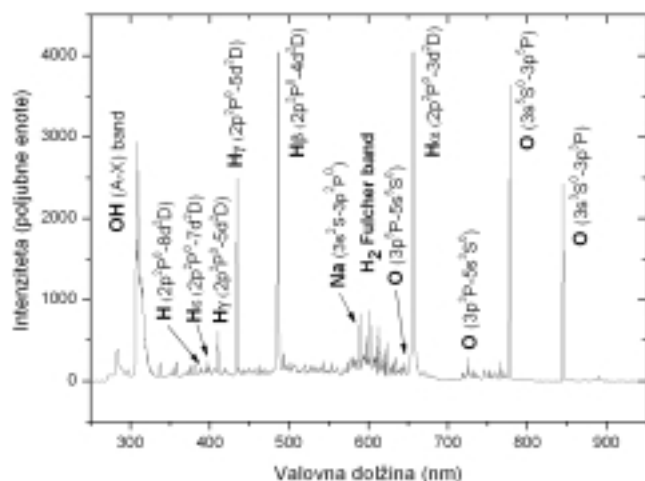
ovita s tuljavo, ki je priključena na visokofrekvenčni generator. V našem primeru sestoji generator iz treh delov: oscilatorja majhne moči, ojačevalnika in uskladitvenega člena. Oscilator oddaja RF-signal pri industrijski frekvenci 13,56 MHz in moči 3 W. Signal vodimo v ojačevalnik, ki ga ojači do poljubne moči med 0 W in 300 W. Z uskladitvenim členom dosežemo, da se domala celotna moč sprošča v tuljavi. Razelektritveno cev na eni strani črpamo z dvostopenjsko rotacijsko črpalko z nazivno črpalno hitrostjo 9 L/s, na drugi strani pa preko ventila puščamo vodno paro iz stekleničke. S tem dosežemo stalni pretok vodne pare skozi razelektritveno cev. V našem primeru je tlak vodne pare vselej konstanten, in sicer okoli 3 Pa. Tlak merimo z absolutnim vakuummetrom. Sevanje plazme vodimo po širokopasovnem optičnem kablu v spektrometer, ki deluje v območju med 200 nm in 1000 nm.

## 4 REZULTATI

Sevanje plazme smo merili pri različnih močeh vzbujanja med 75 W in 300 W. Pri nižjih močeh je postala plazma nestabilna. Značilni spekter je prikazan na sliki 7. V bogatem emisijskem spektru prevladujejo atomske črte vodika in kisika. Vodikove atomske črte ustrezajo prehodom v okviru Balmerjeve serije (prehodi iz višjih v prvo vzbujeno stanje:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$  in  $H_\epsilon$ , slika 5, desno). Prehodom iz prvega (ali iz višjih) vzbujenega stanja v osnovno stanje žal ne moremo opazovati, ker ležijo spektralne črte v območju trde UV-svetlobe (med 91 nm in 122 nm). V spektru opazimo tudi izrazite kisikove črte, ki ustrezajo prehodom znotraj visokih vzbujenih stanj z vzbuditveno energijo med 9 eV in 13 eV (slika 5, levo), med katerimi prevladujeta prehoda  $O(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$  in  $O(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$  pri valovnih dolžinah 777 nm in 844 nm. Opaziti je bilo tudi Fulcherjeve molekulske prehode  $H_2$  (slika 4) in sevanje molekule OH pri prehodu  $A \rightarrow X$  (slika 2). V spektrih ni bilo opaziti sevalnih prehodov molekul  $O_2$  ali  $H_2O$ , iz česar lahko sklepamo, da je koncentracija slednjih v naši plazmi vodne pare zanemarljivo majhna.



Slika 6: Shematični prikaz eksperimentalnega sistema

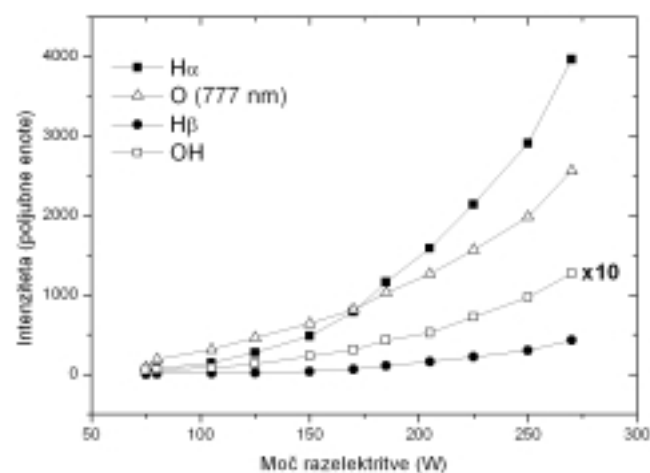


Slika 7: Spekter, ki ga seva plazma vodne pare pri razelektrivni moči 275 W

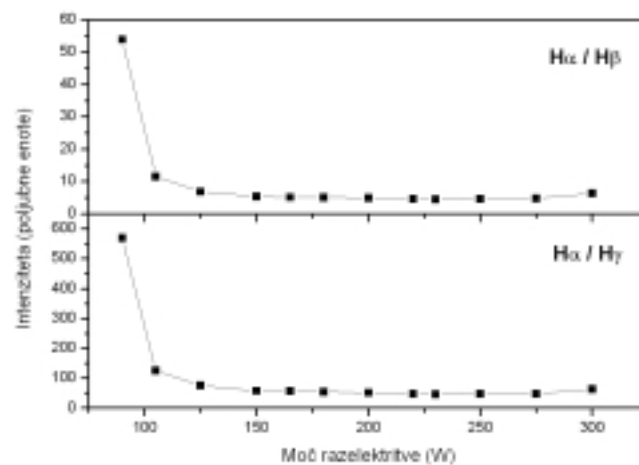
Za določanje vpliva razelektritvene moči na značilnosti plazme smo sistematično merili intenziteto naslednjih atomskih in molekulskih prehodov:  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $O(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$  in OH ( $A \rightarrow X$ ). Na sliki 8 prikazujemo intenziteto navedenih prehodov v odvisnosti od razelektritvene moči, na sliki 9 pa razmerje med intenzitetama  $H_\alpha/H_\beta$ , in  $H_\alpha/H_\gamma$ . S slike 8 lahko razberemo, da intenziteta linij narašča z naraščajočo razelektritveno močjo. Naraščanje intenzitete linij pripišemo dvema pojavoma: prvič, z naraščajočo močjo narašča gostota elektronov v plazmi, kar povzroča obilnejše vzbujanje visokih stanj, in drugič, z naraščajočo močjo se plazma širi vzdolž razelektritvene cevi.

## 5 DISKUSIJA REZULTATOV

Izmerjeni spektri plazme v vodni pari so pokazali, da v plazmi sploh nimamo več molekul  $H_2O$ , ali pa je koncentracija zanemarljivo majhna. Vodne molekule torej z veliko verjetnostjo v kisikovi plazmi razpadejo. Ker je temperatura plina v RF-plazmah domala enaka



Slika 8: Intenziteta sevalnih prehodov nekaterih plazemskih radikalov v odvisnosti od razelektrivne moči



Slika 9: Razmerje intenzitet prehodov  $H_\alpha/H_\beta$  (zgornja krivulja) in  $H_\alpha/H_\gamma$  (spodnja krivulja)

sobni, disociacije ne pripisujemo termičnim, ampak kinetičnim efektom. Povprečna energija elektronov v RF-plazmah je okoli 5 eV. Ker je disociacijska energija vodne molekule (prehod  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ ) komaj okoli 2 eV, je razumljivo, da vodne molekule z veliko verjetnostjo razpadejo pri neelastičnih trkih z elektroni. Nastala radikala H in OH sta v vakuumu stabilna. Zaradi zahteve po ohranitvi energije in gibalne količine namreč reakcija  $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  v vakuumu ni mogoča. Reakcija je mogoča samo pri trkih tretjega reda, ki pa so pri tlakih, manjših od 100 Pa, praktično neverjetni. Rekombinacija  $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  bi lahko potekala na steni razelektrivne komore, vendar pa je rekombinacijski koeficient za borosilikatno steklo zelo majhen, tako da molekul vode v plazmi ni opaziti. Prvi efekt plazme je torej popolna disociacija vodne molekule na nevtralni vodikov atom in molekulo OH.

Prosti elektroni v plazmi pa lahko vzbujajo tudi nastala radikala H in OH. Molekula OH razpade na atoma vodika in kisika. Verjetnost za disociacijo molekule OH je manjša kot za  $\text{H}_2\text{O}$ , zaradi česar ostane del molekul OH nedisociiran, kar ugotavljamo iz razmeroma intenzivnega prehoda  $\text{OH}(A \rightarrow X)$ . Del molekul OH pa se vendarle disociira. Na sliki 8 namreč jasno opazimo prisotnost kisikovih atomov. Žal iz intenzitet molekulskega prehoda OH in atomskih prehodov O ne moremo sklepati, kolikšen delež molekul OH je disociiran. Na osnovi spektrov lahko le kvalitativno ocenimo, da je vodna plazma močan vir nevtralnih kisikovih atomov.

Optični sevalni spektri pokažejo prehode med vzbujenimi stanji vodikovih in kisikovih atomov. S slike 5 je razvidno, da sevalni spektri ustrezajo prehodom med visoko vzbujenimi stanji atomov vodika in kisika. V obeh primerih gre za stanja z vzbuditveno energijo med 11 eV in 13 eV. Prosti elektroni v plazmi torej lahko vzbujajo tako visoka stanja. Delno gre pri tem za neposredno vzbuditev iz osnovnega stanja. Elektroni imajo v plazmi namreč približno maxwellsko energijsko porazdelitev, kar pomeni, da obstaja majhen del elektronov, ki imajo energijo, večjo od 11 eV. Zaradi močnega sevanja iz navedenih vzbujenih stanj lahko ugotovimo, da neposredna vzbuditev iz osnovnega stanja ni edini mehanizem vzbujanja. Verjetno je za močno sevanje atomov odgovorno tudi posredno vzbujanje, denimo preko metastabilnih stanj atomov kisika. Natančna razlaga vzbuditvenih mehanizmov presega namen tega dela.

Intenziteta različnih prehodov je odvisna od razelektrivne moči (slika 8). V splošnem intenziteta vseh narašča z naraščajočo močjo, kar je popolnoma razumljivo. Pri večji moči je namreč gostota elektronov večja, večja pa je tudi prostornina plazme. Na sliki 8 opazimo, da je naraščanje intenzitete OH-

prehoda bistveno manjše od drugih prehodov. Ta pojav si lahko razlagamo z upoštevanjem energije vzbujenih sevalnih stanj. Primerjava slik 2, 5 in 6 pokaže, da dobimo sevalne prehode molekule OH iz bistveno nižjih stanj kot prehode atomov O in H. Vzbuditvena energija molekule OH je namreč le okoli 4 eV, medtem ko je vzbuditvena energija atomov O in H večja od 10 eV. Zaradi te razlike pričakujemo, da bodo elektroni lažje vzbujali OH-stanja kot pa atomska. Drug razlog za šibko naraščanje intenzitete OH-prehoda pa je disociacija OH pri povečani moči. Zaradi obeh pojavov bi pričakovali, da bo intenziteta OH-prehodov celo padala z naraščajočo razelektrivno močjo. Vendar pa je pri tem treba upoštevati nehomogenost plazme. Plazma v sredini razelektrivne cevi ima zanesljivo večjo koncentracijo elektronov kot plazma v bližini obeh robov cevi. Ob robu cevi je koncentracija elektronov zanemarljivo majhna. Ker z optično emisijsko spektroskopijo zaznamo povprečno stanje plazme vzdolž cevi, lahko sklepamo, da je šibko naraščanje intenzitete OH-prehodov predvsem posledica vzbujanj OH-molekule v območju šibkejšje plazme.

Zanimivo je, da v plazmi opazimo sevalne prehode molekul vodika, ne pa tudi molekul kisika. Nobenega od teh plinov sicer ne spuščamo v sistem, vendar pa bi lahko obe molekuli nastali pri rekombinaciji ustreznih atomov. Kot smo že omenili, so rekombinacije v plinski fazi zanemarljiv proces, saj zaradi ohranitve energije in gibalne količine potrebujemo trk tretjega reda. Rekombinacije so zato omejene na površino razelektrivne komore. Pri tem velja poudariti, da je rekombinacijski koeficient za atome vodika na površini borosilikatnega stekla vsaj velikostni red večji od koeficienta za atome kisika. Prav majhna verjetnost za površinsko rekombinacijo je po našem mnenju odgovorna za pomanjkanje molekul kisika v plazmi vodne pare.

## 6 SKLEPI

Z optično emisijsko spektroskopijo smo preiskovali značilnosti plazme, ki jo vzbujamo v vodni pari pri tlaku 3 Pa. Opazili smo, da dobimo v stekleni cevi plazmo, ki jo sestavljajo predvsem atomi vodika in kisika. V plazmi so vselej tudi molekule OH. Pri nizki moči je v plazmi opaziti tudi znatno koncentracijo molekul vodika. V plazmi ni opaziti molekul vode ali molekul kisika. Pomanjkanje vode si razlagamo s popolno disociacijo, ki je posledica trkov molekul in energijskih elektronov v plazmi. Pomanjkanje kisikovih molekul pa smo razložili z zanemarljivo majhno verjetnostjo za rekombinacijo kisikovih atomov.

Plazmo, ki smo jo ustvarili pri navedenih okoliščinah, odlikuje izredno visoka stopnja reaktivnosti. Visoka koncentracija kisikovih atomov omogoča

optimalno oksidativnost plazme, visoka koncentracija vzbujenih vodikovih atomov pa je vir močnega sevanja v vidnem in ultravijoličnem območju.

## Zahvala

Opisane raziskave je sofinancirala ARRS, projekt L2 – 6573 "Visokoreaktivna plazma za obdelavo sodobnih kompozitov" in bilateralni projekt BI–HR/04-05-018 "Karakterizacija reaktivne plazme za aktivacijo površin polimernih materialov". Na hrvaški strani je raziskave financiralo Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta (projekt #0035003).

## LITERATURA

<sup>1</sup>B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (Wiley, New York, 1980)

<sup>2</sup>H. Boeing, *Plasma Science and technology* (Cornell University Press, London, 1982)

<sup>3</sup>M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, *Plasma sources for polymer surface treatment*, Handbook of thin film Process Technology, ur. D. A. Glocker, S. I. Shah. Bristol (Inst. Of Physics Publishing, Bristol, 1998)

<sup>4</sup>K. G. Pruden, G. B. Raupp, S. P. Beaudoin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (2003), 1496

<sup>5</sup>J. S. Kim, F. Cacialli, R. Friend, *Thin Solid Films* **445** (2003), 358

<sup>6</sup>G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, R. J. Bueker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984), 253

<sup>7</sup>C. W. Bauschlicher, Jr. I. S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 4665

<sup>8</sup>D. Steele, E. R. Lippincott J. T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962), 239

<sup>9</sup>Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, S. Tsurubuchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989), 23

<sup>10</sup>W. Kolos, L. W. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 2429

<sup>11</sup>W. Kolos, L. W. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 3672

## FOTOEFEKT KOT ELEKTROMAGNETNI POJAV

Uvodoma mnenje dveh slavnih mož preteklega stoletja:

Einstein: *Every physicist thinks that he knows what a photon is. I spent my life to find out what a photon is and I still don't know it.*

Richard Feynman: *I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.*

Sledeč današnjemu znanju, svetlobo generira sprememba hitrosti naelektranih delcev ali sprememba lege elektronskega oblaka v atomu. Oba pojava uporabljamo v raznih aparataturah, kot so sinhrotron, wiggler, undulator, laser itd.

V drugi polovici 20. stol. je v elektroniki ali, kot smo takrat rekli, v elektrotehniki šibkega toka pogled začel prehajati od sinusnega in analognega razlaganja v pulzno-digitalnega.

V atomu krožeč elektron, ki se spusti iz višjega energijskega nivoja na nižji, seva elektromagnetni pulz kot antena. Že v 19. stol. je Tesla predlagal brezžični prenos elektromagnetne energije, kot je danes realizirano npr. pri radarjih. Lahko predpostavljamo, da elektromagnetni pulz od atoma tudi potuje le v eni smeri.

Pod to predpostavko pišemo Poyntingov vektor  $S = E \times H$  in

$$S = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E^2 = \frac{E^2}{Z_0}, \text{ kjer je}$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = \sqrt{\frac{4\pi \cdot 10^{-7}}{8,854 \cdot 10^{-12}}} \Omega \approx 377 \Omega \quad (1)$$

Energijski pretok  $\Phi$  pravokotno skozi ploskev  $A = \pi r^2$  je  $\Phi = \pi r^2 E^2 / Z_0$ . Sledeč drugemu približku, naj bo pulz dolžine  $L = \lambda/2$  idealne pravokotne oblike z energijo  $W$ ,

potujoč s svetlobno hitrostjo  $c$ . Tako lahko pišemo  $W = \Phi T$ . Če označimo prvo harmonsko z  $f$ , sledi  $W = \Phi T \approx \Phi \lambda / 2c = \Phi / 2f$  in

$$W = \pi r^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{E^2}{2f} \quad (2)$$

Po drugi strani pa velja za foton Planckova relacija:

$$W = h \cdot f, \quad h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ W s}^2. \quad (3)$$

Iz enačb (1), (2) in (3) sledi:

$$Er = \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_0 h \cdot f \quad (4)$$

ali

$$Er = c \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z_0 h \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (4b)$$

In če vnesemo numerične vrednosti za konstantne, dobimo:

$$Er = 120 \cdot 10^{-9} \text{ V m} \cdot (1/\lambda). \quad (4c)$$

Če obsevamo atom z ultravijolično svetlobo  $\lambda = 100$  nm je po mojem gledanju isto, kot če pritisnemo potencialno razliko oz. napetost  $Er = 1,2$  V na atom. Ta vrednost naj bo zadostna za izvlek elektrona iz atoma.

V votlih resonatorjih je lažje računati s koncentriranimi  $L$  in  $C$ , kot pa z resničnejšo fizikalno sliko, tj. z razdeljenimi  $E$  in  $H$ . Tako bo tudi v našem primeru največkrat enostavnejše računati s sliko fotona kot delca kot pa s fizikalno točnejšo sliko fotona kot elektromagnetnega pulza.

prof. dr. **Alojz Paulin**

Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor