



Diagnostika plazmatu

- Rychlé zopakování
- Optická emisní spektroskopie
+ odvozené metody
- Hmotnostní spektroskopie
- Možné aplikace



Opakování

„Plazma je **kvazineutrální** plyn vykazující **kolektivní** chování.“

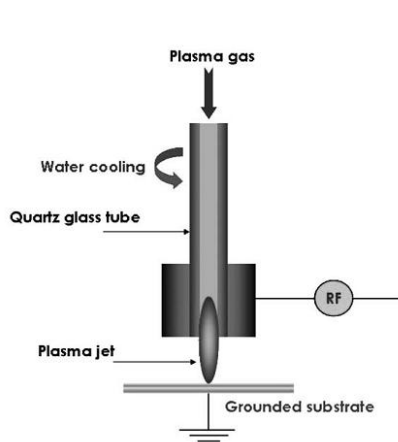
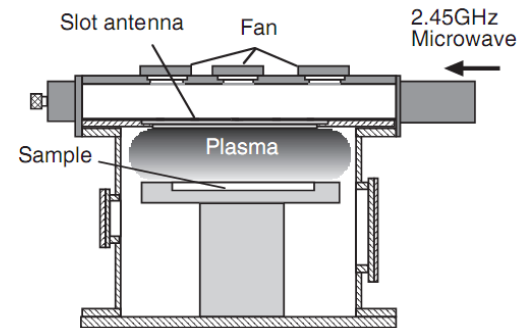
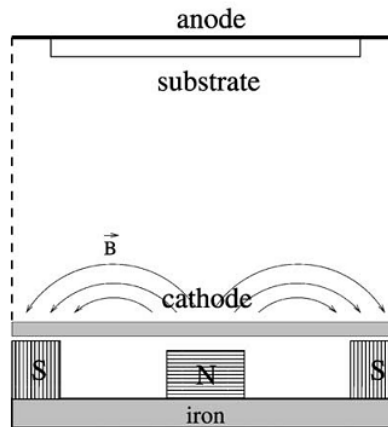


Fig. 20. Barrier torch design.



Je mnoho způsobů, jak zapálit výboj.

V plazmatu probíhají procesy, které nejsou úplně běžné v „normálním“ plynu. Volbou operačních podmínek měníme poměrně svobodně vlastnosti výboje.



Co potřebuje znát:

Složení plazmatu = neutrály i ionty

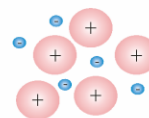
Koncentraci nabitých částic

Energii nabitých částic

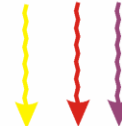
Energii (teplotu) neutrálů

Intenzitu záření emitovaného plazmatem

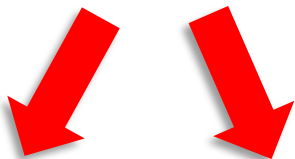
Charged particles



Radiation



Radicals

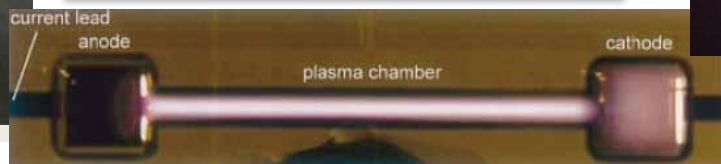
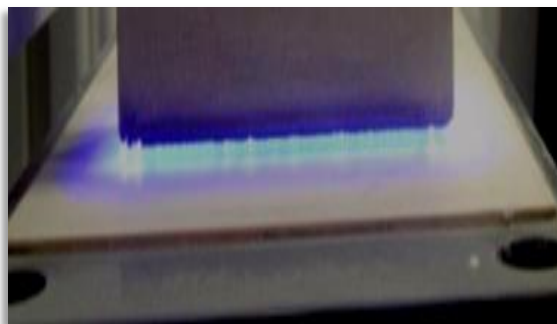
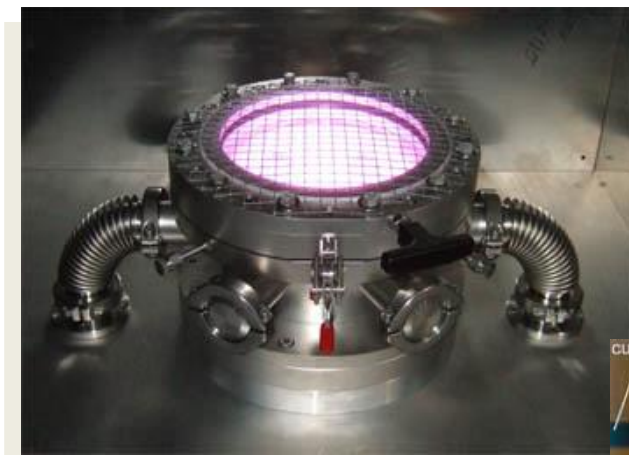


Model

Experiment

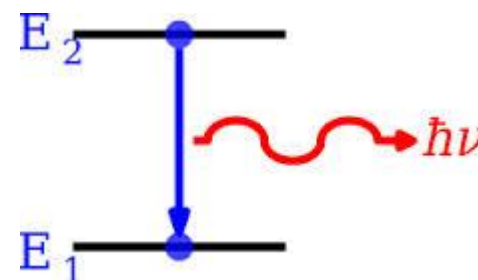


Optická emisní spektroskopie



Plazma svítí = můžeme se naň podívat

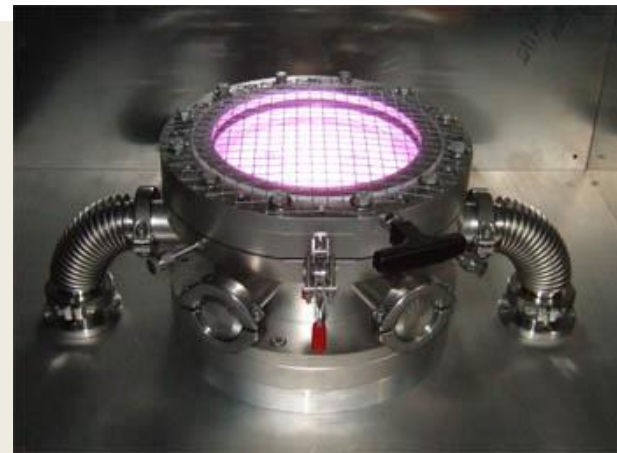
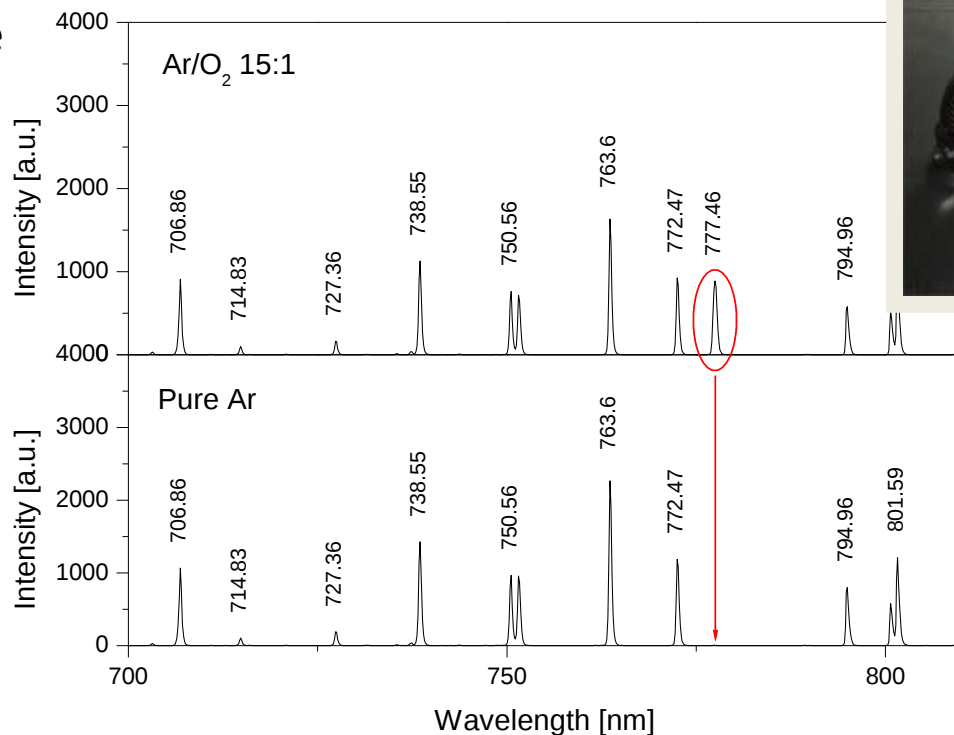
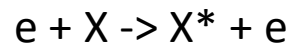
Proč plazma svítí: dochází k excitaci částic. Jejich de-excitace může vést k emisi záření, jehož energie je rovna rozdílu energií hladin, mezi kterými dochází k přechodu.





Optická emisní spektroskopie

Plazma svítí = můžeme se naň podívat
Optická emisní spektroskopie



Atomární spektrum

Možné určit:

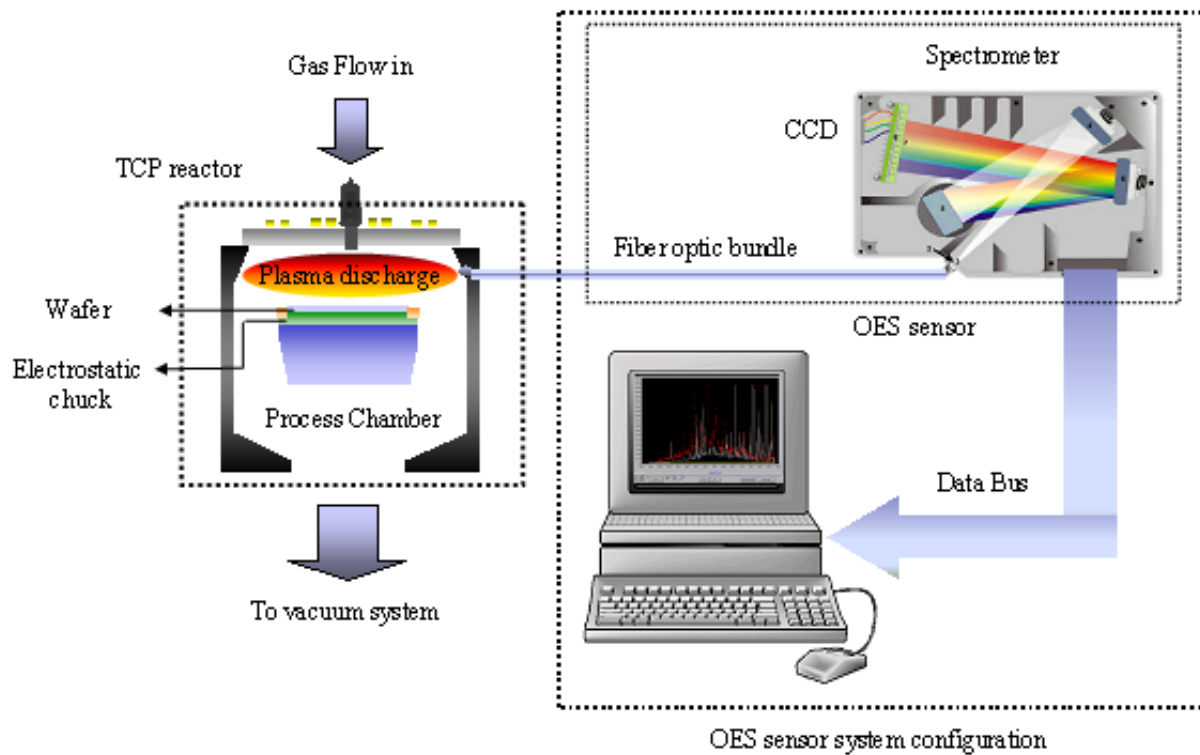
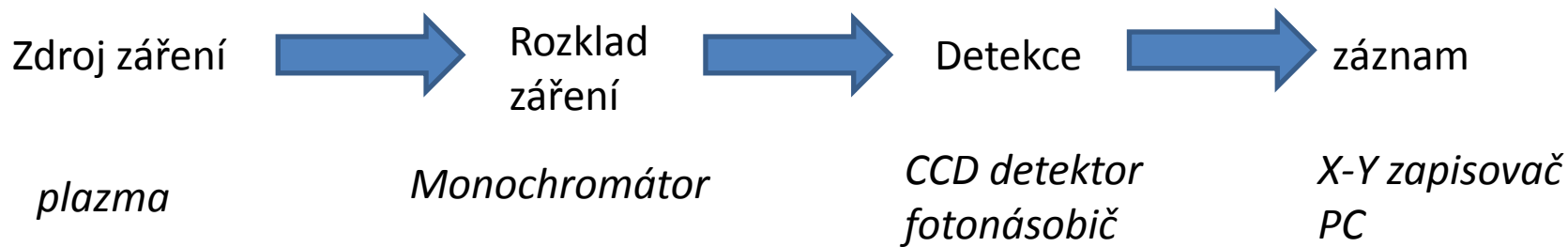
stabilitu

opakovatelnost

odhadnout složení

odhalit přítomnost nečistot

Optická emisní spektroskopie





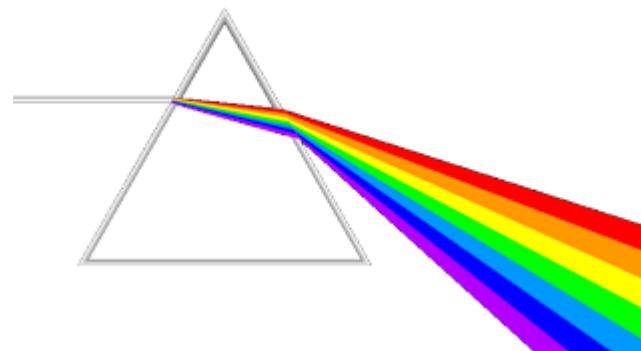
Optická emisní spektroskopie

Monochromátor: zařízení izolující z polychromatického záření úzký pás vlnových délek

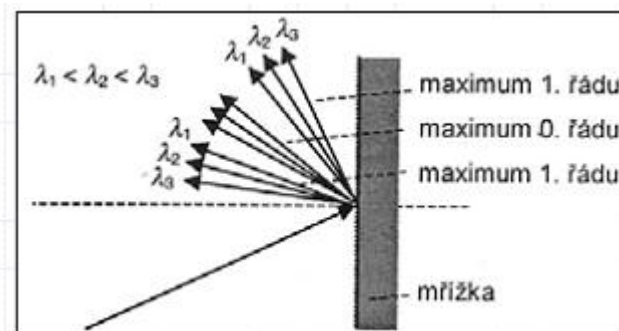
Skládá se z:

- vstupní štěrbinu
- **disperzního prvku** (popřípadě filtr)
- výstupní štěrbinu
- zaostřovací pomocné optiky (čočky, zrcadla)

hranol

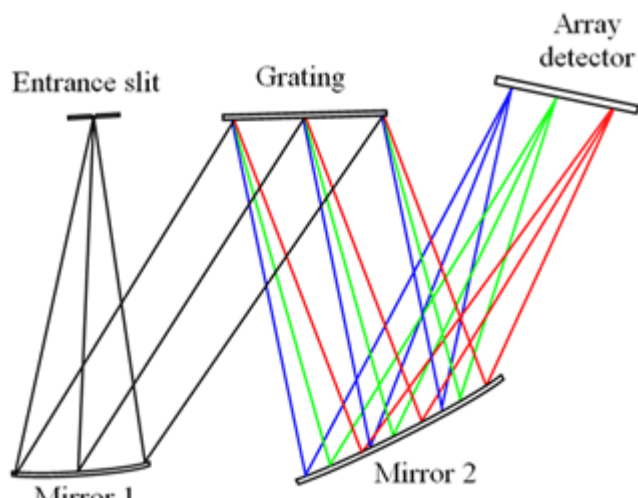


mřížka

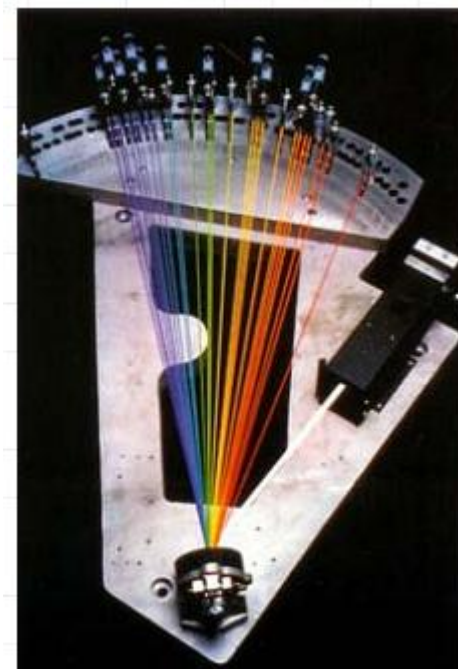




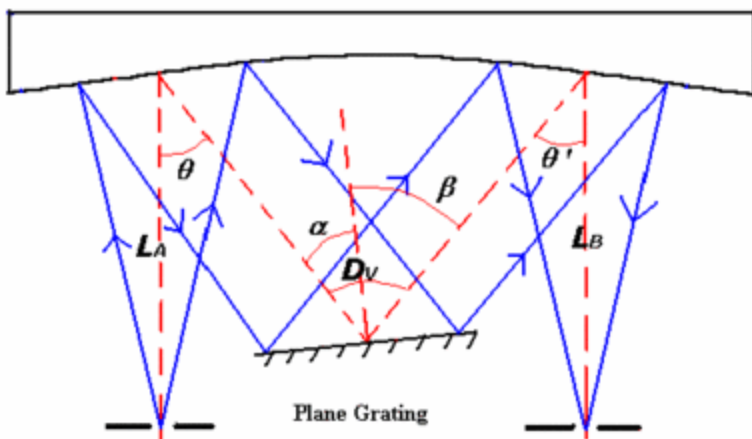
Optická emisní spektroskopie



Czerny-turner



Paschen-Runge polychromator



Fastie-Ebert

Sekvenční sběr spektra

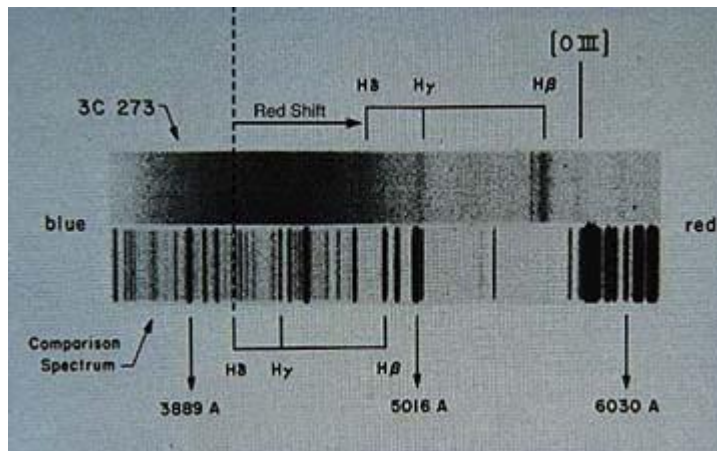
X

Simultánní sběr spektra

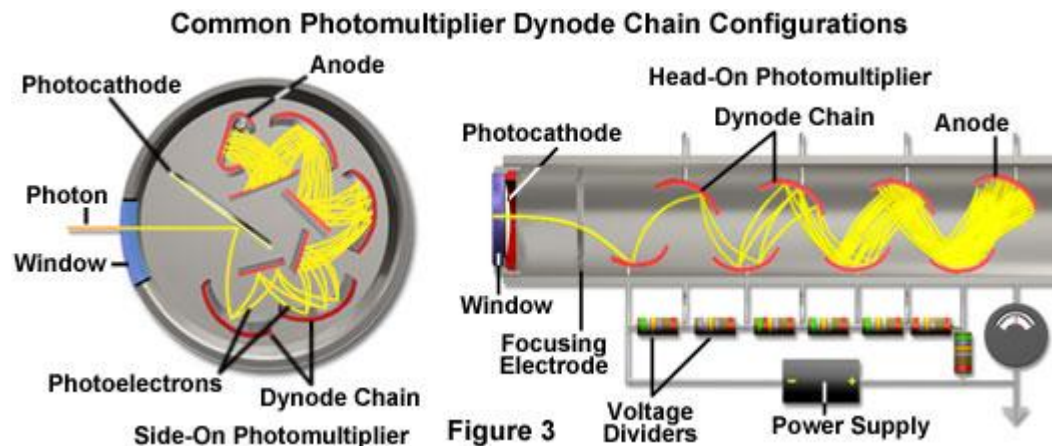
Optická emisní spektroskopie

Detekce

Fotografie



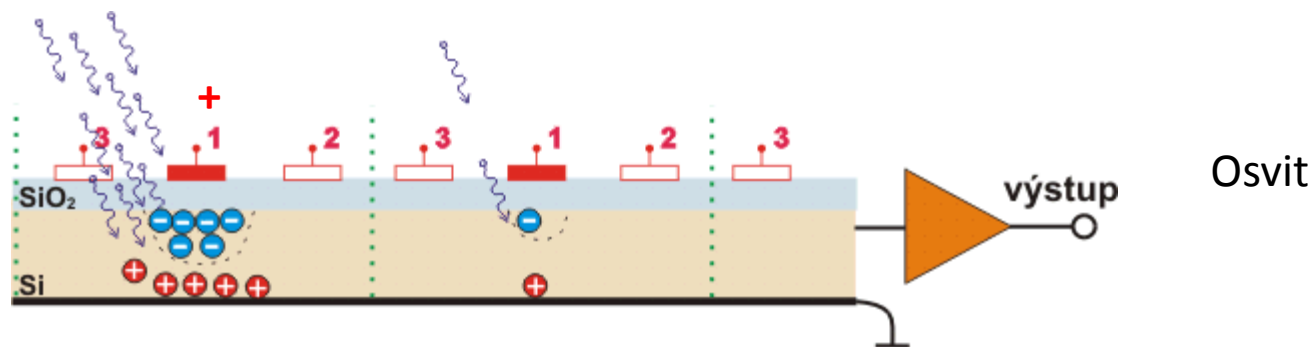
Fotonásobič



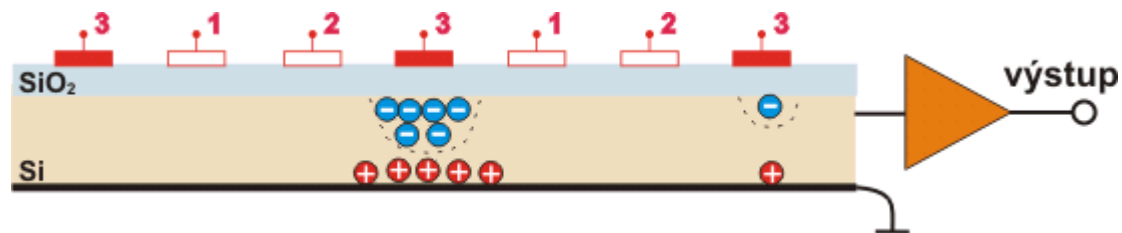


Optická emisní spektroskopie

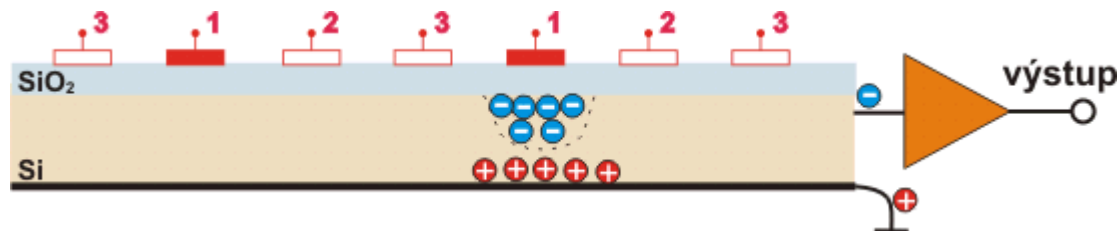
Detekce – CCD (*Charge-coupled device*)



Osvit



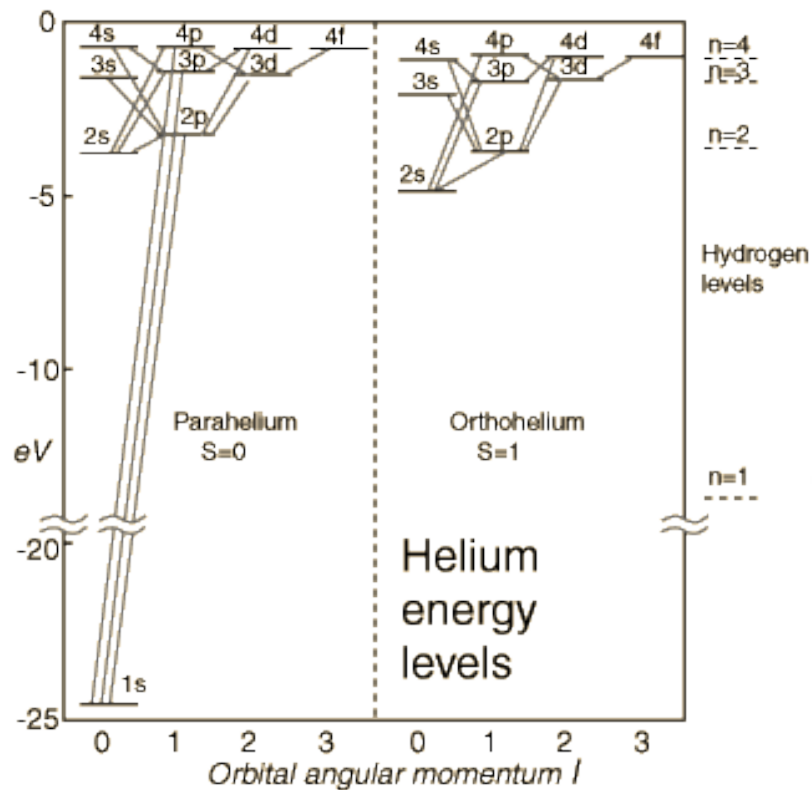
Sběr signálu



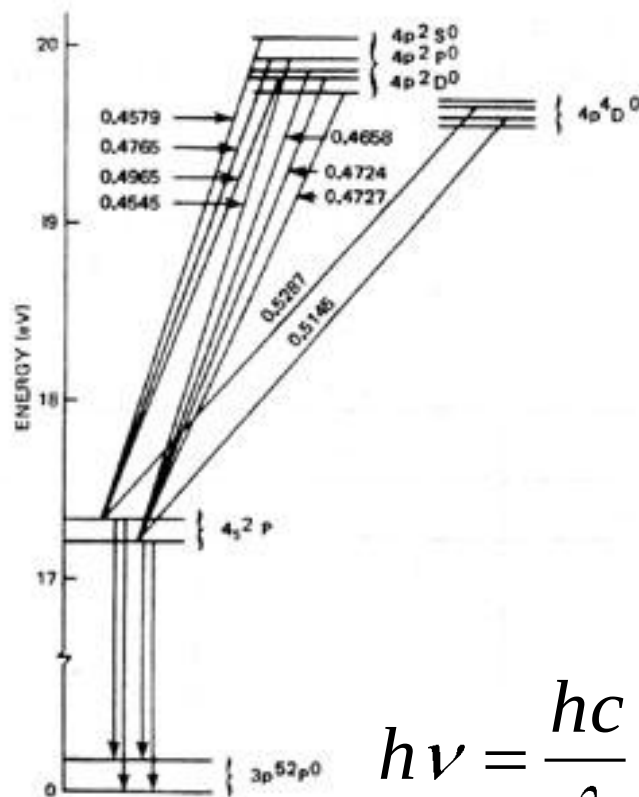


Optická emisní spektroskopie

He



Ar

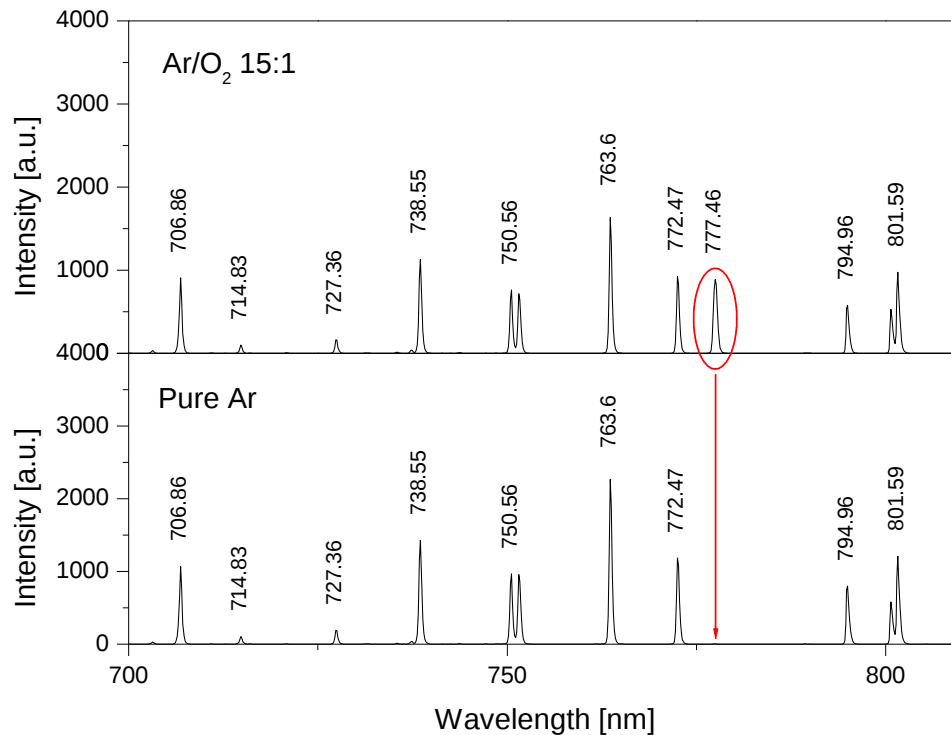


$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_n - E_m$$

Vlnové délky emitovaného záření jsou charakteristické pro danou látku



Optická emisní spektroskopie



- V tabulkách se uvádí poloha čar
- Zpravidla lze identifikovat jen několik čar
- Obvykle jen neutrální a jedenkrát ionizované atomy

Optická emisní spektroskopie

Zdroj: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

Ion	Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J
Ar II	200.3325	200.331919	1	158 428.1087	- 208 329.1101	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^4D^\circ$ $1/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 4P $1/2$
Ar II	200.39101	200.390976	10	160 239.4280	- 210 125.7255	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2P^\circ$ $3/2$	$3s^23p^4(^3P)6d$ 2D $5/2$
Ar II	200.49162	200.4915954	17	157 234.0196	- 207 095.2846	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^4D^\circ$ $7/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 4P $5/2$
Ar III	200.68505	200.68507	5	189 380.83	- 239 194.003	$3s^23p^3(^2P^\circ)3d$ $^3P^\circ$ 2	$3s^23p^3(^2P^\circ)4p$ 3S 1
Ar IV	200.689	200.6907	6	256 087.8	- 305 899.6	$3s^23p^2(^3P)4s$ 2P $1/2$	$3s^23p^2(^1D)4p$ $^2D^\circ$ $3/2$
Ar II	200.7178	200.716909	1	159 393.3850	- 209 198.6869	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2D^\circ$ $3/2$	$3s^23p^4(^3P)6d$ 4P $5/2$
Ar II	201.1141	201.113972	1	159 706.5337	- 209 413.5184	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2P^\circ$ $1/2$	$3s^23p^4(^3P)6d$ 2D $3/2$
Ar II	201.4311	201.430870	1	145 668.8845	- 195 297.6798	$3s^23p^4(^3P)3d$ 2P $3/2$	$3s^23p^4(^3P_2)4f$ $^2[1]^\circ$ $3/2$
Ar II	201.53171	201.5316808	6	157 673.4134	- 207 277.3869	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^4D^\circ$ $5/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 4P $3/2$
Ar II	201.87552	201.8755229	6	158 730.2995	- 208 249.7978	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2D^\circ$ $5/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 2P $3/2$
Ar II	202.176	202.17457	0.5	108 721.537	- 158 167.7999	$3s3p^6$ 2S $1/2$	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^4D^\circ$ $3/2$
Ar II	202.273	202.2743614	1	157 673.4134	- 207 095.2846	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^4D^\circ$ $5/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 4P $5/2$
Ar II	202.31164	202.3116083	9	158 730.2995	- 208 143.0731	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2D^\circ$ $5/2$	$3s^23p^4(^3P)6d$ 4F $7/2$
Ar II	202.4733	202.476857	2	159 393.3850	- 208 765.8367	$3s^23p^4(^3P)4p$ $^2D^\circ$ $3/2$	$3s^23p^4(^3P)7s$ 2P $1/2$



Optická emisní spektroskopie

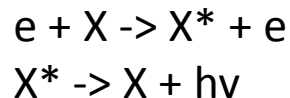
$$I_{nm} = A_{nm} \cdot h\nu_{nm} \cdot [X_n^*]$$



Z intenzity určíme koncentraci
excitovaných částic

A co základní stav??

$$\frac{d[X_n^*]}{dt} = k_x n_e [X] - \sum A_{nm} \cdot [X_n^*]$$

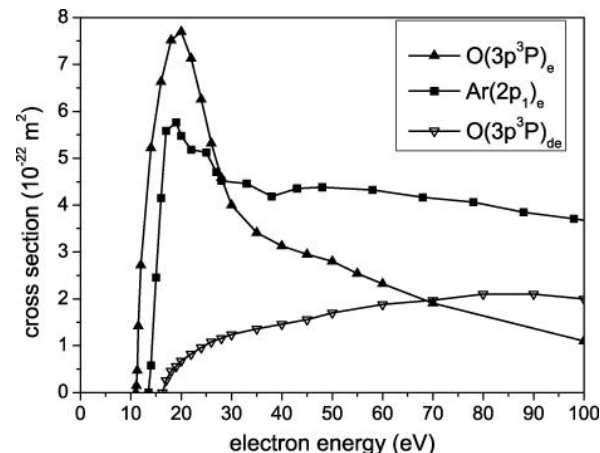


$$[X_n^*] = \frac{k_x n_e}{\sum A_{nm}} \cdot [X]$$

$$I_{X_n^*} = \frac{h\nu_{nm} \cdot A_{nm} \cdot k_x \cdot n_e}{\sum A_{nm}} \cdot [X]$$



Z intenzity můžeme určit koncentraci
částic v základním stavu



Aktinometrie

$$\frac{I_{X_n^*}}{I_{A^*}} = \frac{h\nu_{nm}^X}{h\nu_{nm}^A} \cdot \frac{\sum A_{nm}^A}{\sum A_{nm}^X} \cdot \frac{A_{nm}^X}{A_{nm}^A} \cdot \frac{k_x \cdot [X]}{k_A \cdot [A]} = C \cdot \frac{k_x \cdot [X]}{k_A \cdot [A]}$$



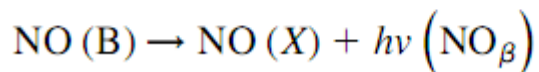
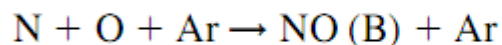
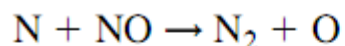
Optická emisní spektroskopie

Titrace

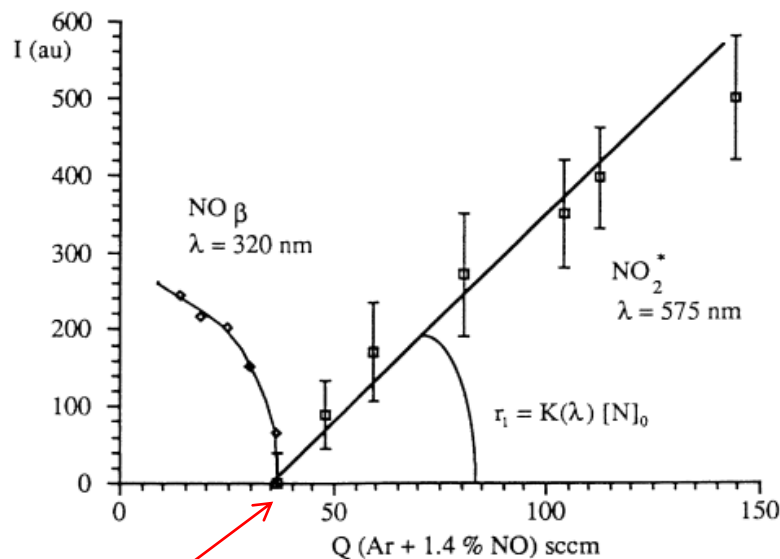
Výboj si zašpiníme

Příklad: detekce N atomů v Ar-N₂ plazmatu

Když přidáme NO začneme detekovat NO systém



Když je NO stejně jako N –
N úplně vymizí a NO systém není
detekovatelný



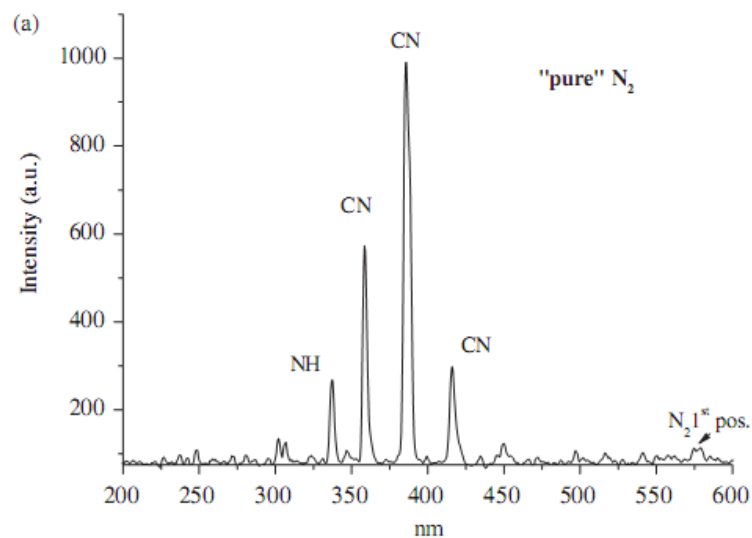
2. N-atom titration plot for an Ar-4% N₂ afterglow at 700 Pa, 520 sccm 130 W.



Další triky



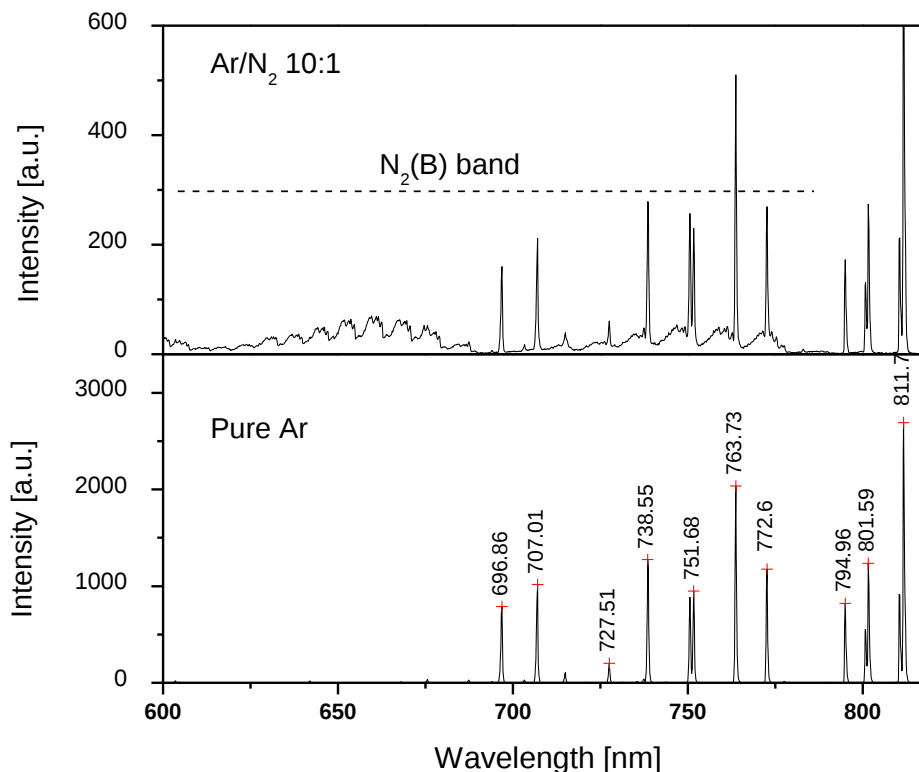
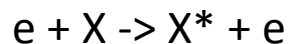
$$[\text{N}_2(\text{B}, 11)] = \frac{k_a[\text{N}]^2}{k_e}$$





Optická emisní spektroskopie

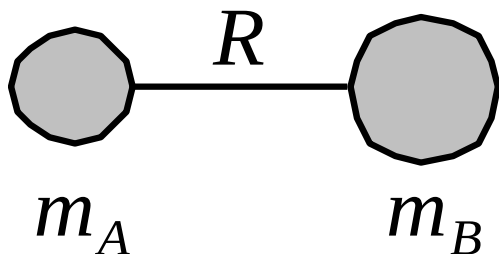
Plazma svítí = můžeme se naň podívat
Optická emisní spektroskopie



Molekulární spektrum = pásová struktura



Rotace molekul



$$E_R(J) = hcBJ(J+1)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi cI} \quad I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2 = \mu R^2$$

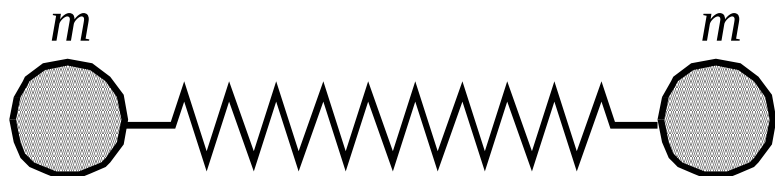
Předpoklad $R = \text{konstanta}$

$R \neq \text{konst.}$ – řešení Schrödingerovy rovnice

$$E_R(J) = hcBJ(J+1) - hcD_J J^2(J+1)^2 + \dots$$



Vibrate molekul



$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Předpoklad Harmonický oscilátor

Realita: Anharmonický oscilátor

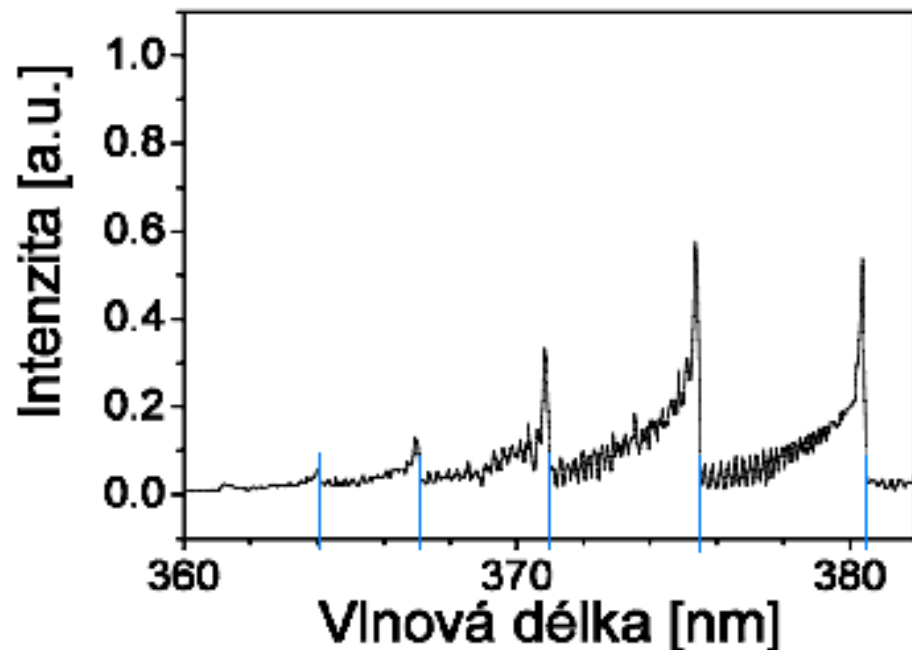
$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots$$

Rotace i vibrace:

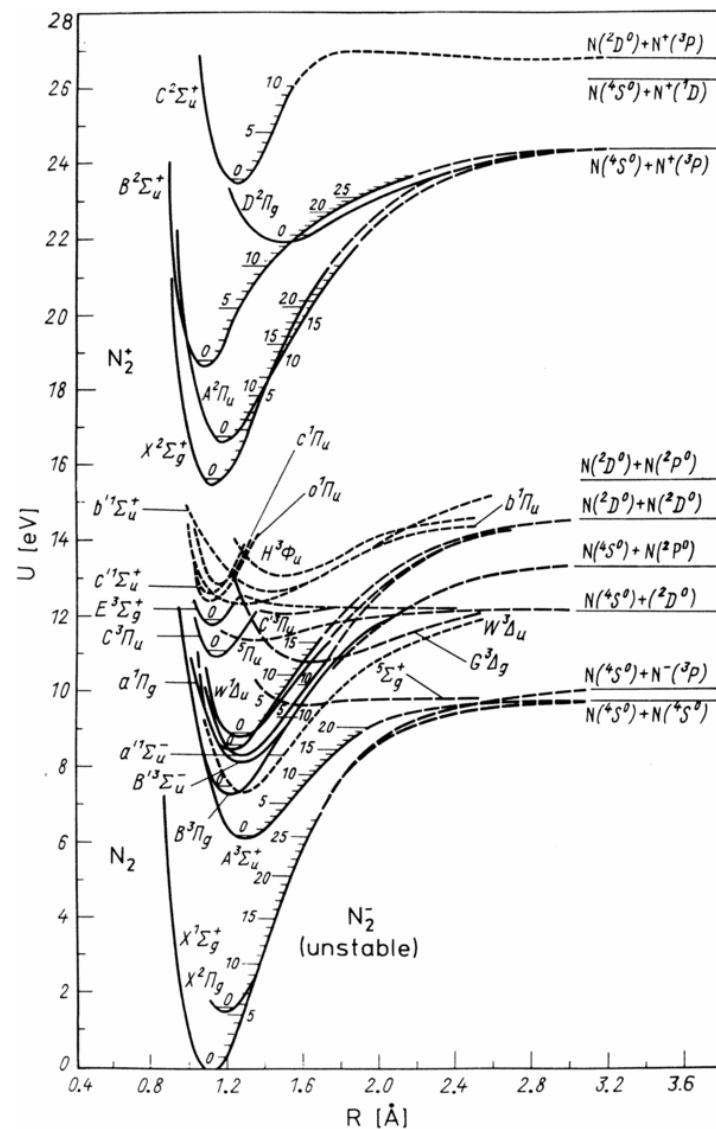
$$E_{v,J} = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + hcB_v J(J+1)$$



Ro-vibronické spektrum



- V tabulkách se uvádí zpravidla poloha hran pásů
- Vždy musí být více pásů stejného elektronového přechodu

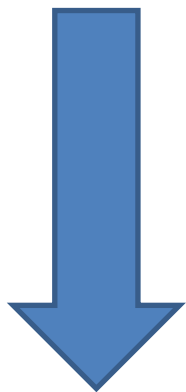




Teplota neutrálního plynu

Je-li TMD rovnováha:

$$I_{nm} = A_{nm} h \nu_{nm} \frac{g_n}{Z} N e^{-\frac{E_n}{kT}}$$



$$\ln \frac{I_{nm}}{A_{nm} g_n \nu_{nm}} = f(E_n)$$

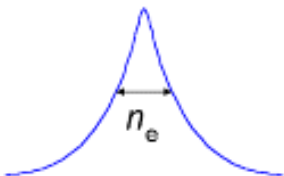
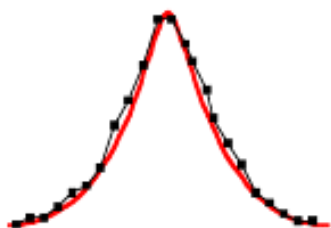
Pro nerovnovážné plazma neplatí!!



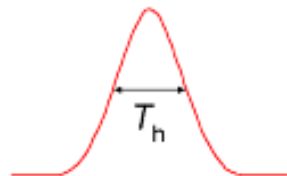
Teplota neutrálního plynu / koncentrace elektronů

Dopplerův jev- Rozšíření spektrální čáry

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T}{\mu}} \longrightarrow \text{hmotnost částice}$$



Lorentzian Stark profile
(electron density)



Gaussian Doppler profile
(heavy particle temperature)

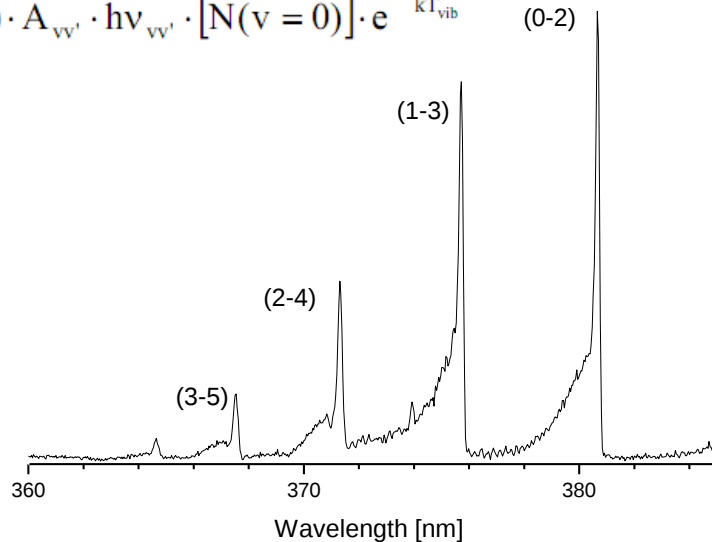
Starkův jev – rozštěpení spektrálních čar v elektrickém poli

$$n_e = \sqrt[3]{\left(\frac{1}{2.61e} \frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} \right)^2}$$

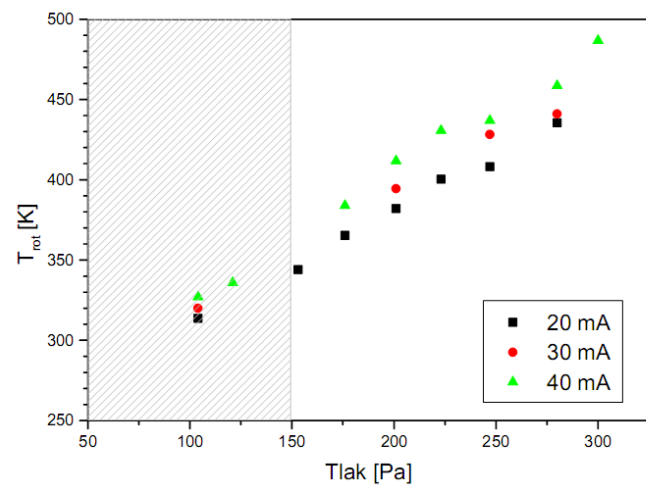
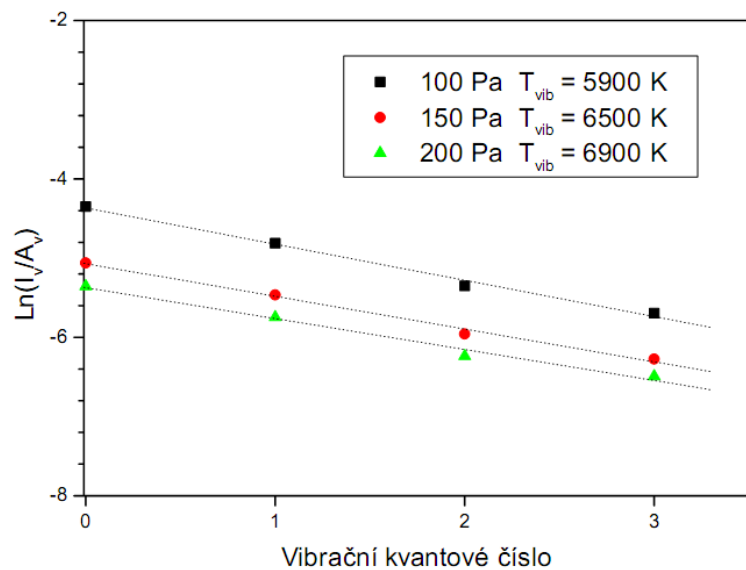
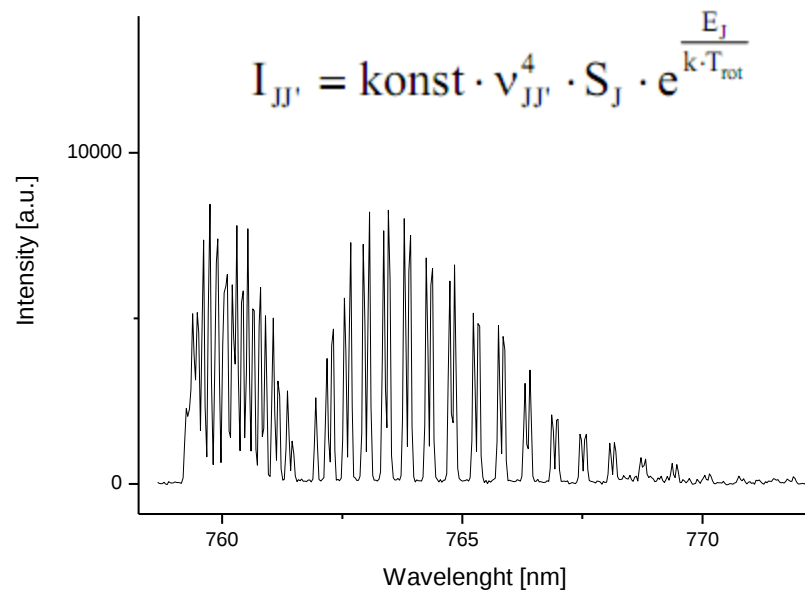


Rotační a vibrační teplota

$$I_{vv'} = C(v_{vv'}) \cdot A_{vv'} \cdot h\nu_{vv'} \cdot [N(v=0)] \cdot e^{-\frac{E_v - E_0}{kT_{\text{vib}}}} \quad (0-2)$$

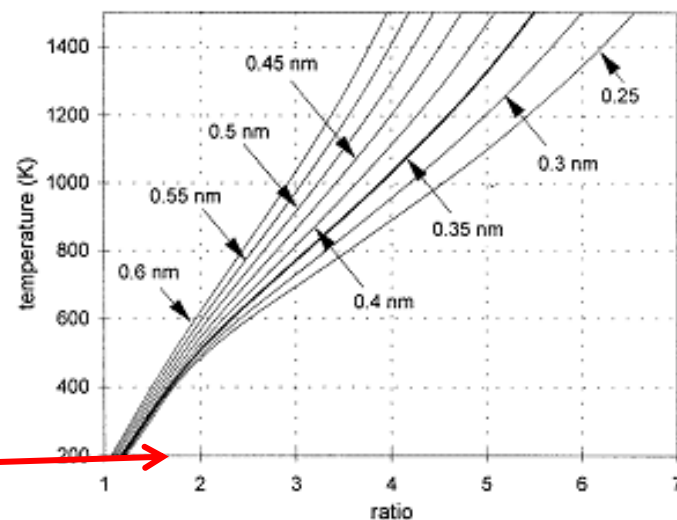
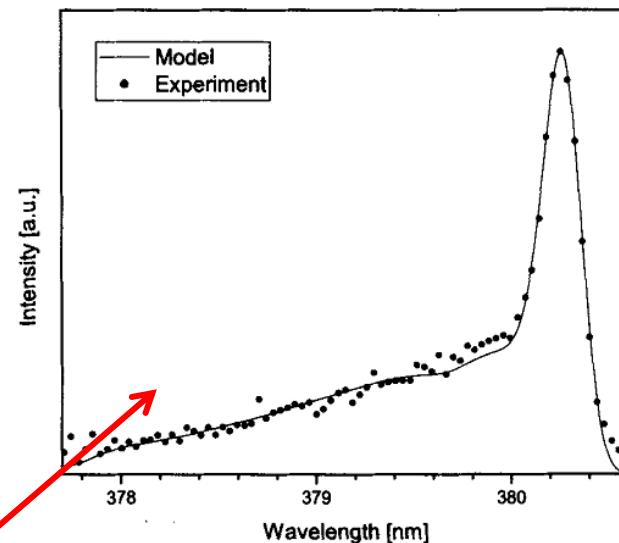
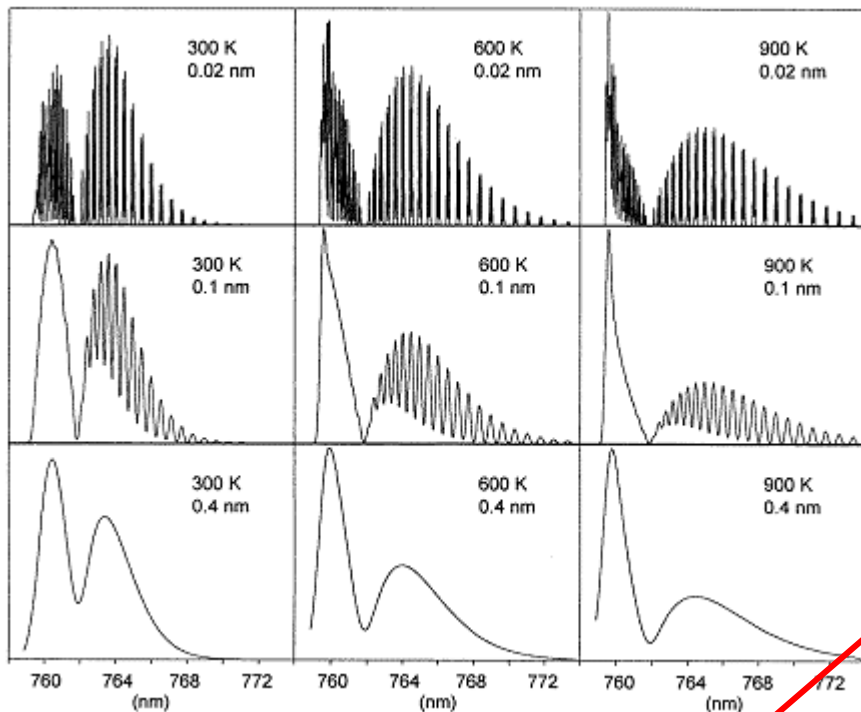


$$I_{JJ'} = \text{konst} \cdot \nu_{JJ'}^4 \cdot S_J \cdot e^{-\frac{E_J}{k \cdot T_{\text{rot}}}}$$





Optická emisní spektroskopie



I z poměrně špatného optického spektra je možné určit rotační teplotu a to buď

Fitem

Anebo **modelem**



Absorbční spektroskopie

$$I = I_0 e^{-\alpha x},$$

 I_0  I

$$\frac{dI}{dx} = -h\nu N_n P_{nm} = -h\nu B_{nm} N_n I$$

koncentrace
absorbujících částic

- tlak $10^{-3} - 100$ Pa
- rozměry cca do 1 m



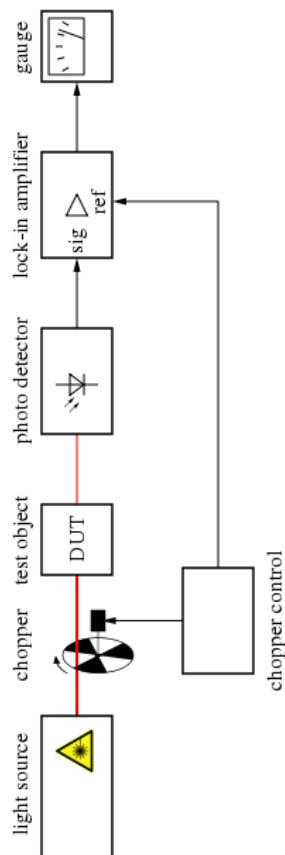
Velmi malé koncentrace absorbujících částic



Další optické metody

Řešení:

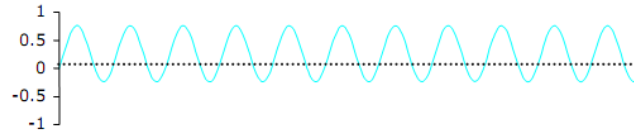
1. lock-in zesilovače



signál



reference, fázový posun 57°



Součin dvou signálů při daném fázovém posunu



Součin dvou signálů při nulovém fázovém posunu



referenční signál



signál o frekvenci 1.75 f



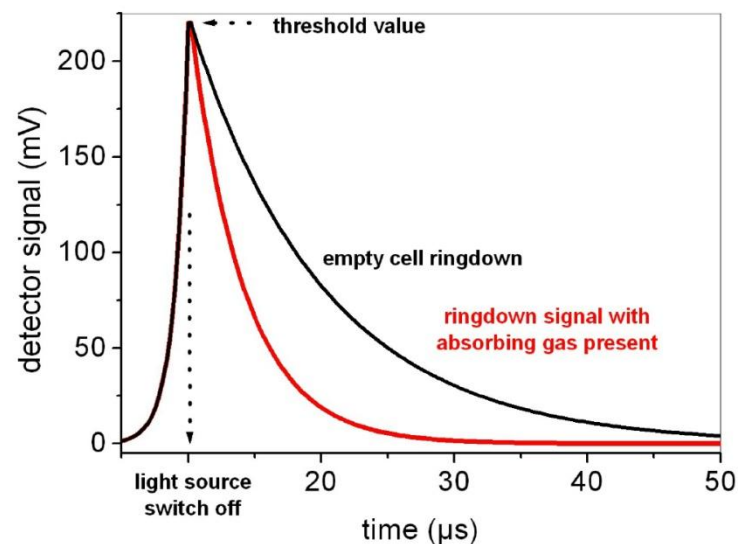
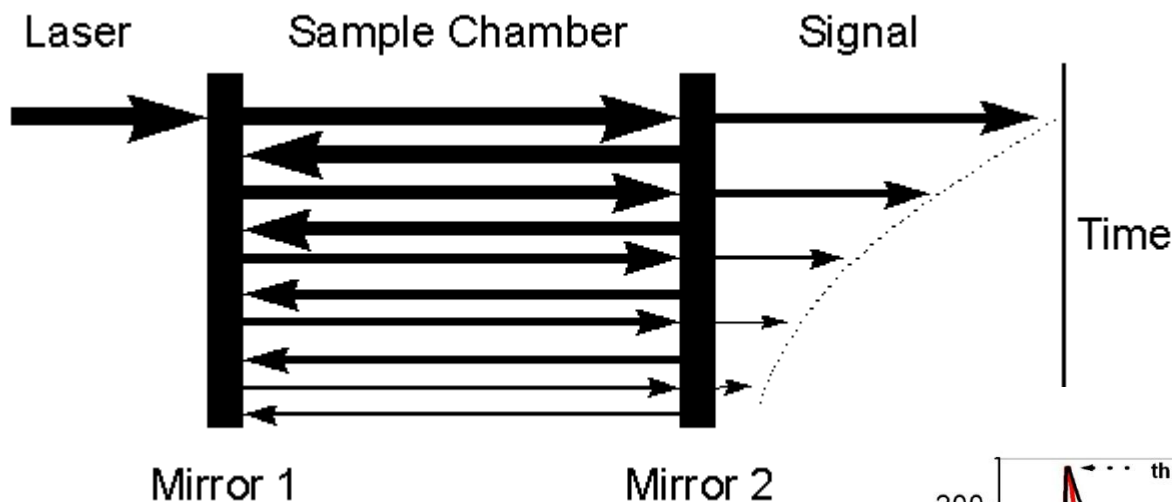
výsledný signál: průměr = 0.01



Další optické metody

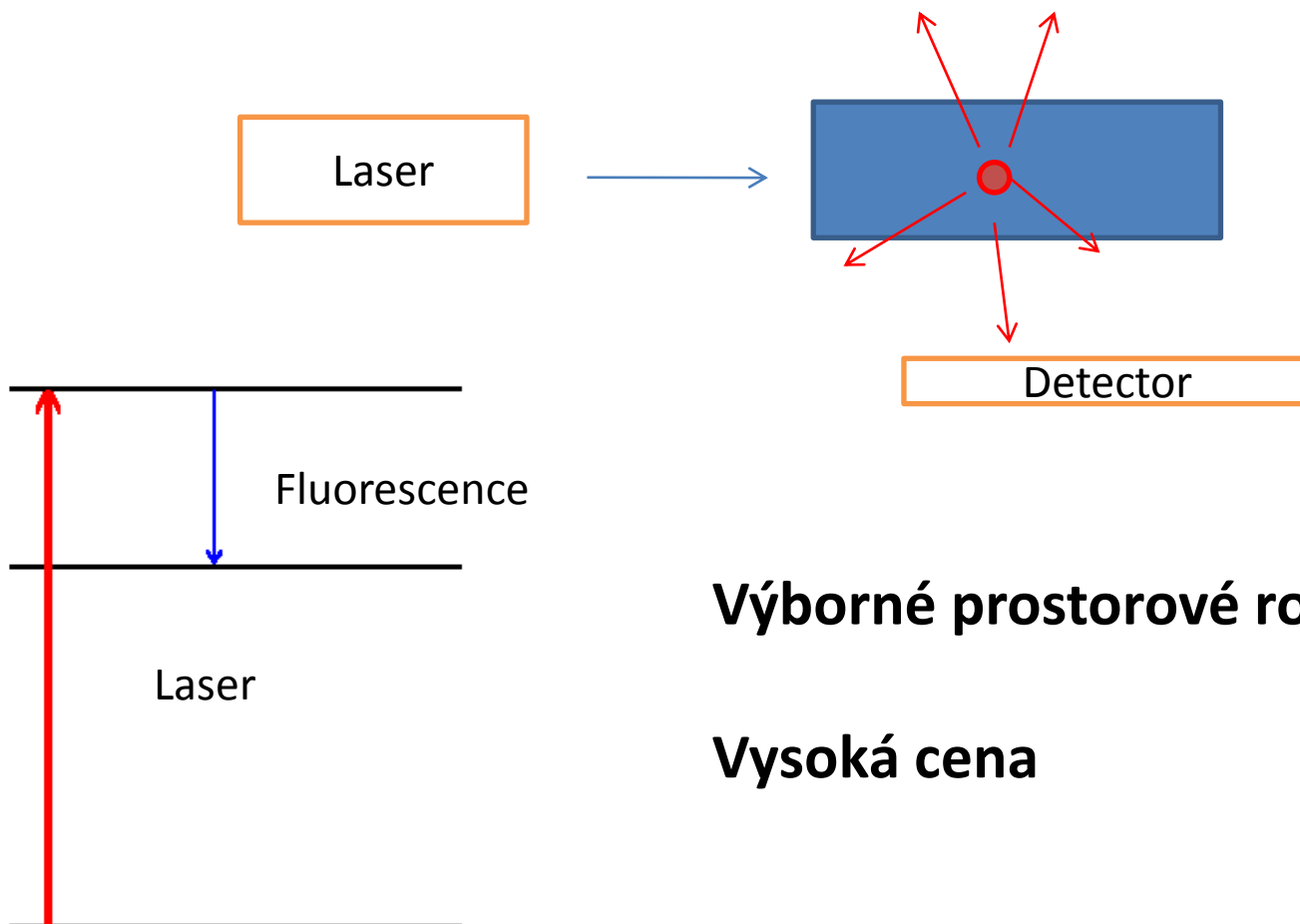
Řešení:

2. Vícenásobný průchod světla = cavity ring down spectroscopy



Řešení:

3. Zvýšení intenzity LIF (TALIF)



Výborné prostorové rozlišení

Vysoká cena



Optické metody

plus

koncentrace částic



Ne vždy

teplota částic



Spíš odhad než skutečná hodnota

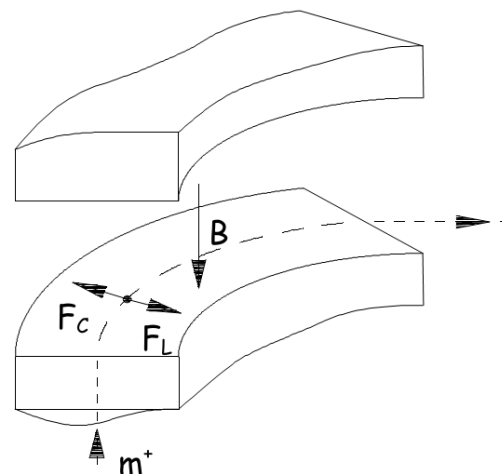
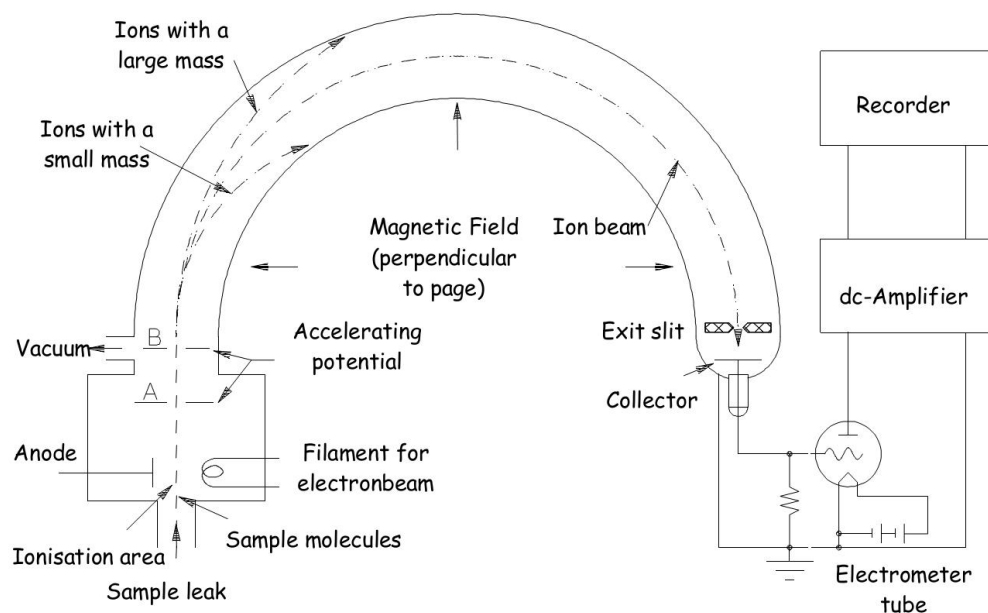
NEINVAZIVNÍ METODA

UNIVERSÁLNÍ

Levné (**jen někdy**)

Cíl: rozložit svazek částic

Magnetické pole



$$F_c = \frac{mv^2}{r_{ion}}$$

Odstředivá síla

$$F_L = Bzev$$

Lorentzova síla

$$mv = Bze r_{ion}$$

rozdělení
podle hybnosti

$$E_k = z \cdot U = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

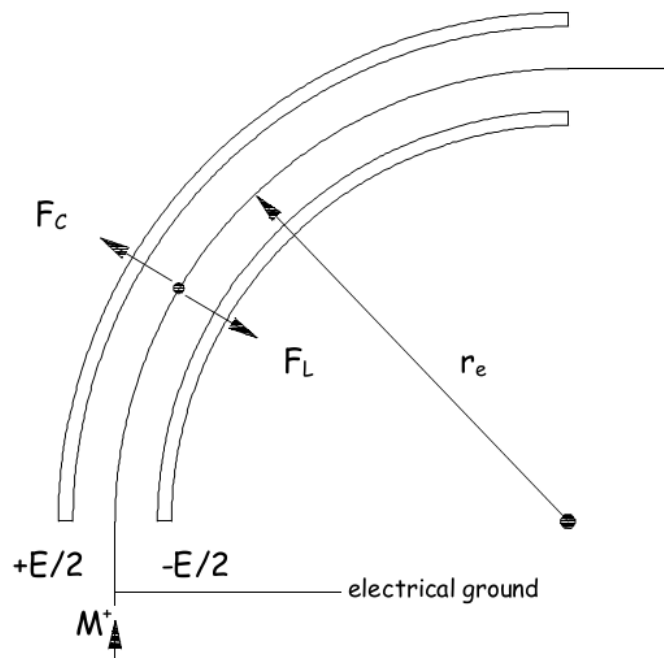
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2U}$$

U-urychlující
napětí



Cíl: rozložit svazek částic

Elektrické pole



$$F_C = \frac{mv^2}{r_{ion}}$$

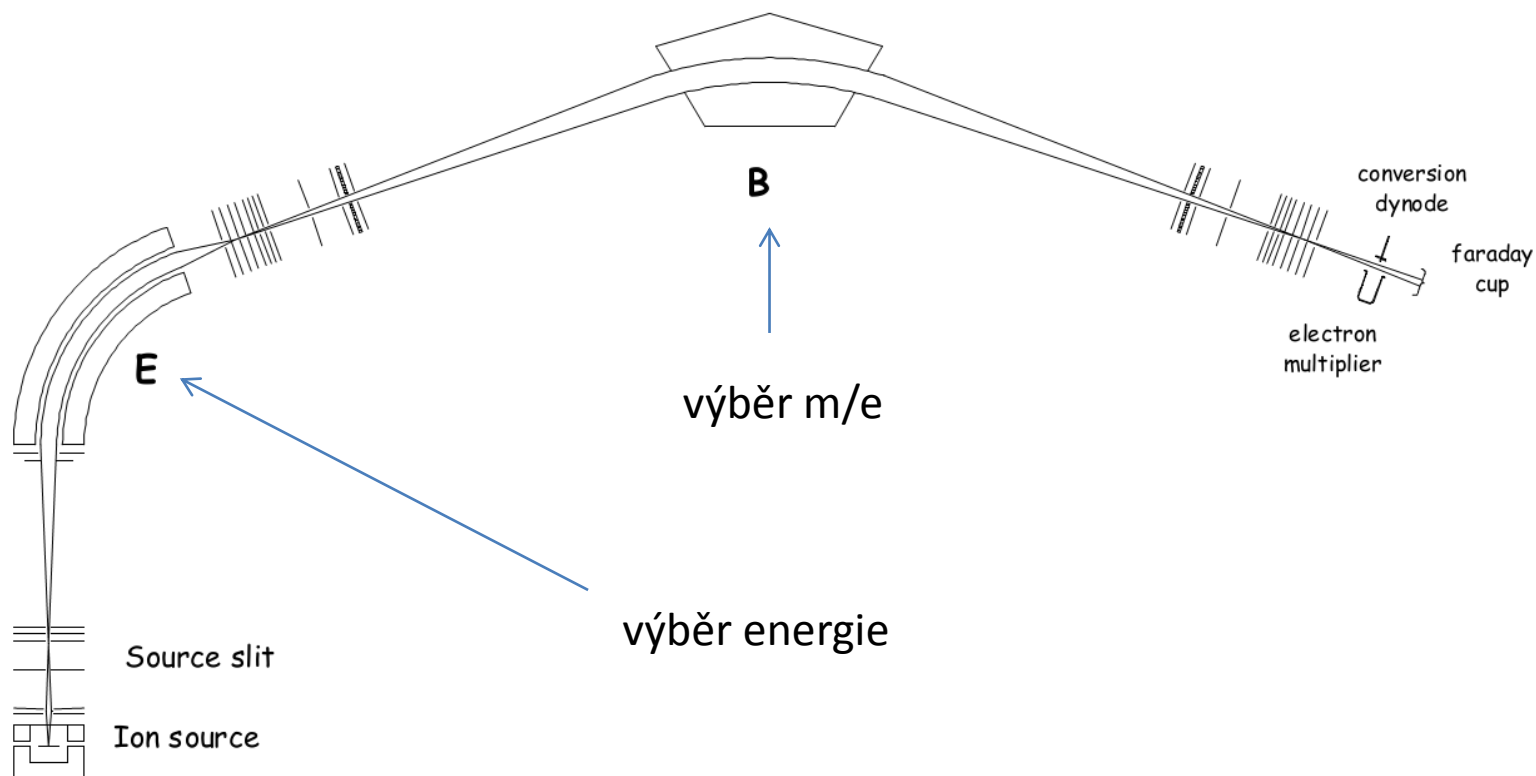
$$F_L = zeE$$

$$r_{ion} = \frac{mv^2}{zeE} = E_{kin} \cdot \frac{2}{zeE}$$

V zásadě rozdělení podle kinetické energie



Kombinace E a B





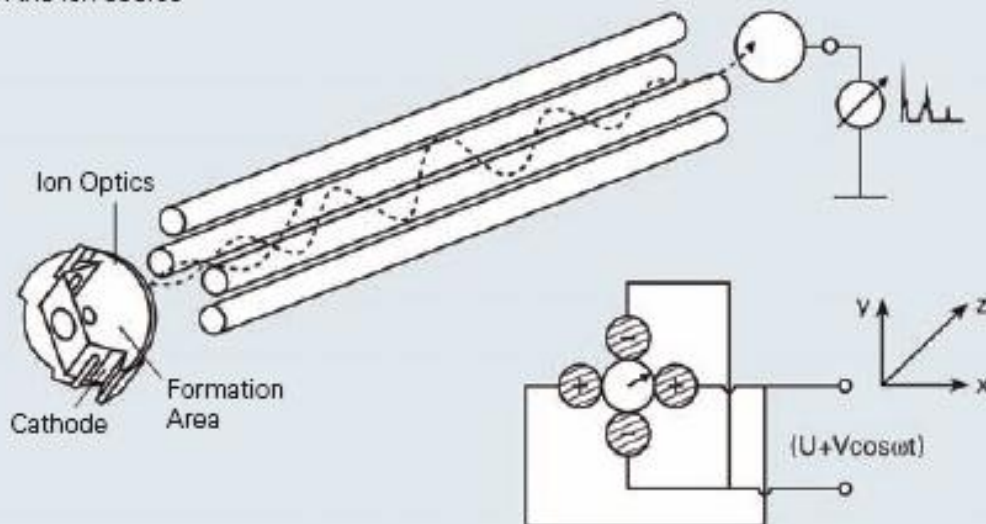
Hmotnostní spektrometrie

Quadrupol

Ions created through
electron bombardment
in the ion source

Ions separated by the m/e
ratio in the rod system

Ions detected in the
ion detector



$$U_1 = U + V \cdot \cos \omega t$$



Hmotnostní spektrometrie

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ex}{mr_0^2} [U + V\cos(\omega t)] = 0$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{ey}{mr_0^2} [U + V\cos(\omega t)] = 0$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0$$

$$a = \frac{4eU}{\omega^2 r_0^2 m}$$

$$q = \frac{2eV}{\omega^2 r_0^2 m}$$



$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega^2}{4} [a + 2q\cos(\omega t)]x = 0$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{\omega^2}{4} [a + 2q\cos(\omega t)]y = 0$$

Mathieu's differential equation

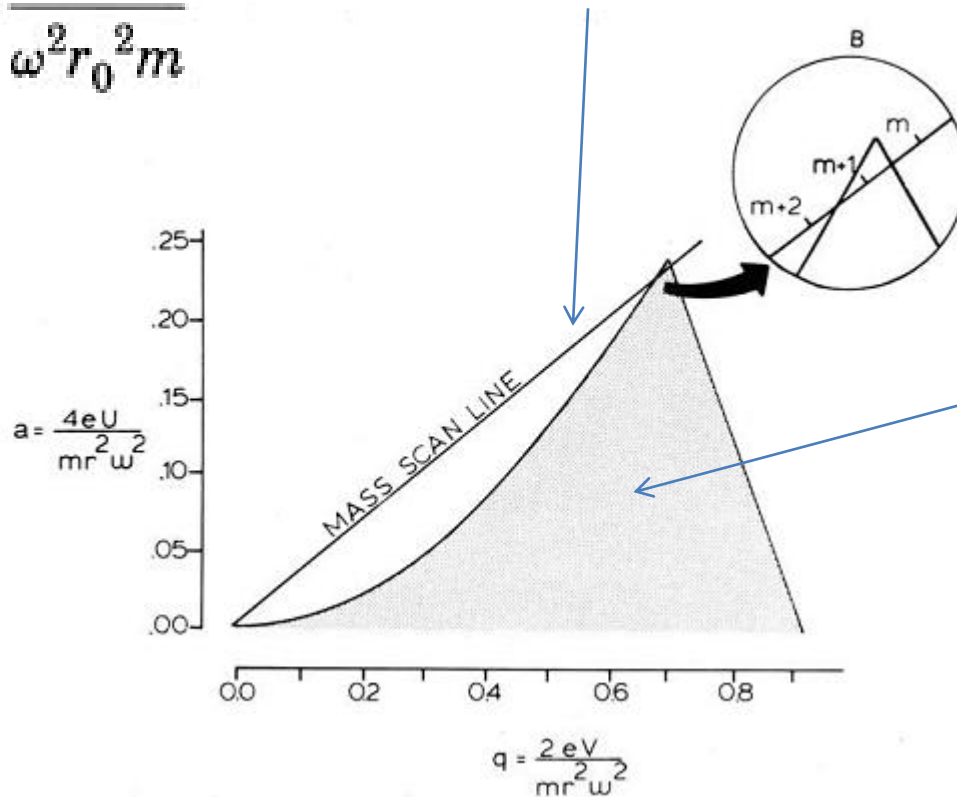


Hmotnostní spektrometrie

$$a = \frac{4eU}{\omega^2 r_0^2 m}$$

$$= \frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V} = \text{konst}$$

$$q = \frac{2eV}{\omega^2 r_0^2 m}$$

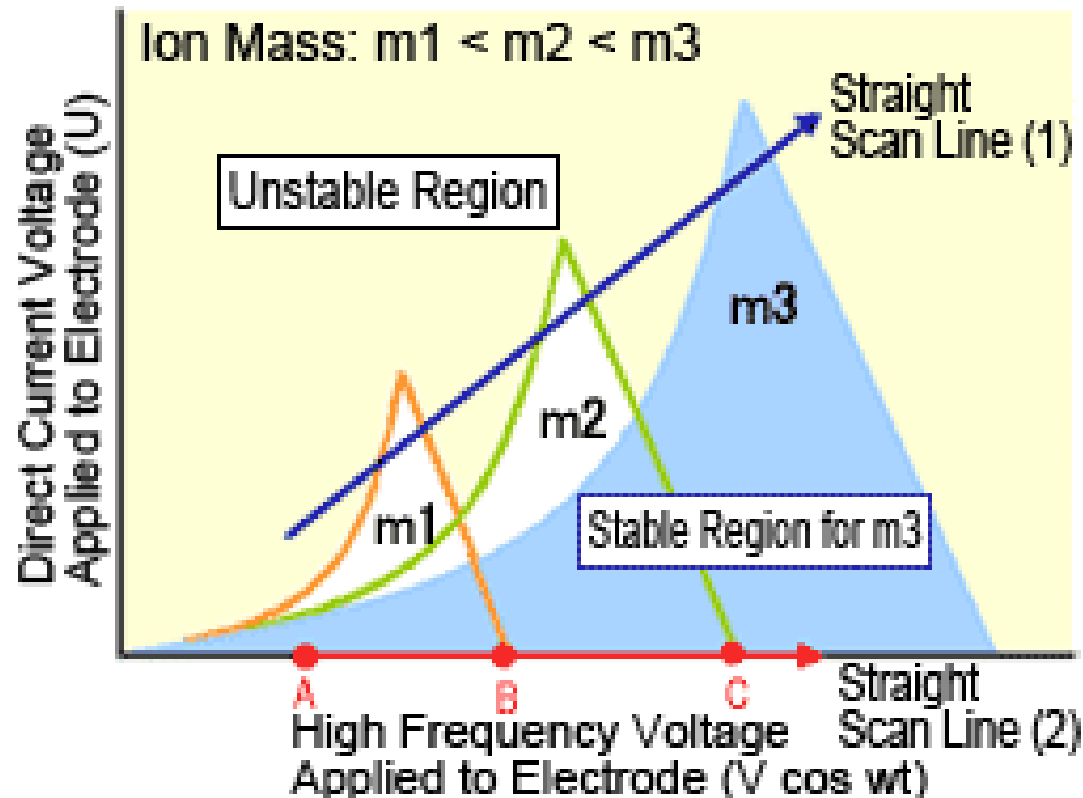


stabilní řešení pro
danou hmotnost a
úhlovou rychlost RF
složky



Hmotnostní spektrometrie

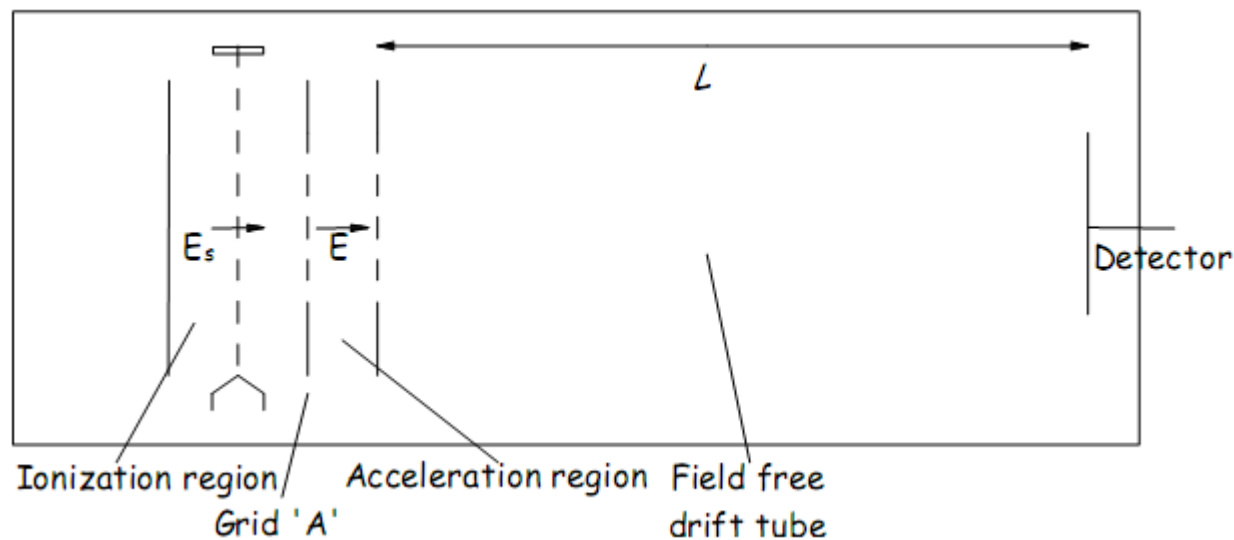
$$\frac{a = \frac{4eU}{\omega^2 r_0^2 m}}{q = \frac{2eV}{\omega^2 r_0^2 m}} = \frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V}$$



Měníme-li U a V tak, že jejich poměr je stabilní, projdou postupně ionty s různou hmotností



Time-of-flight analyzer



Ionty urychlíme pomocí napětí V . Pak doba potřebná k průchodu dráhy L bude t , přičemž platí:

$$t = \sqrt{\frac{m}{2zeV}} \cdot L$$



Hmotnostní spektrometrie

Plazma obsahuje nabité částice = můžeme použít korpuskulární diagnostiku

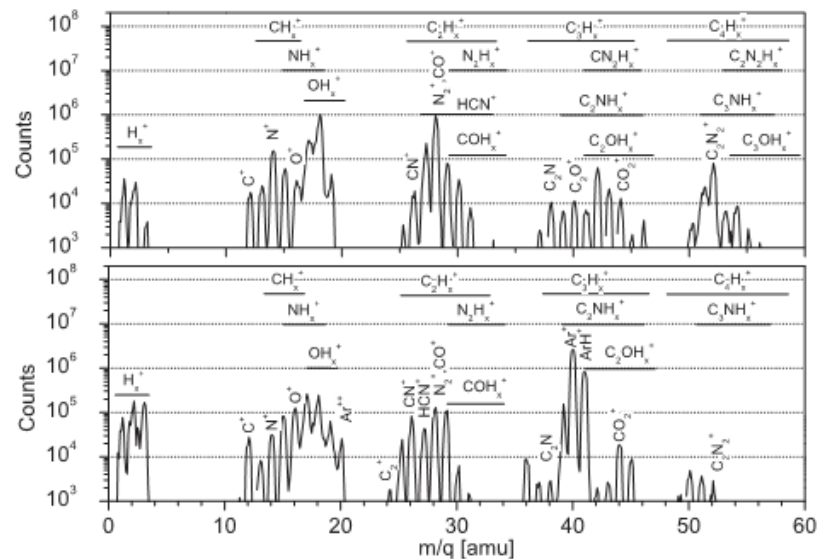
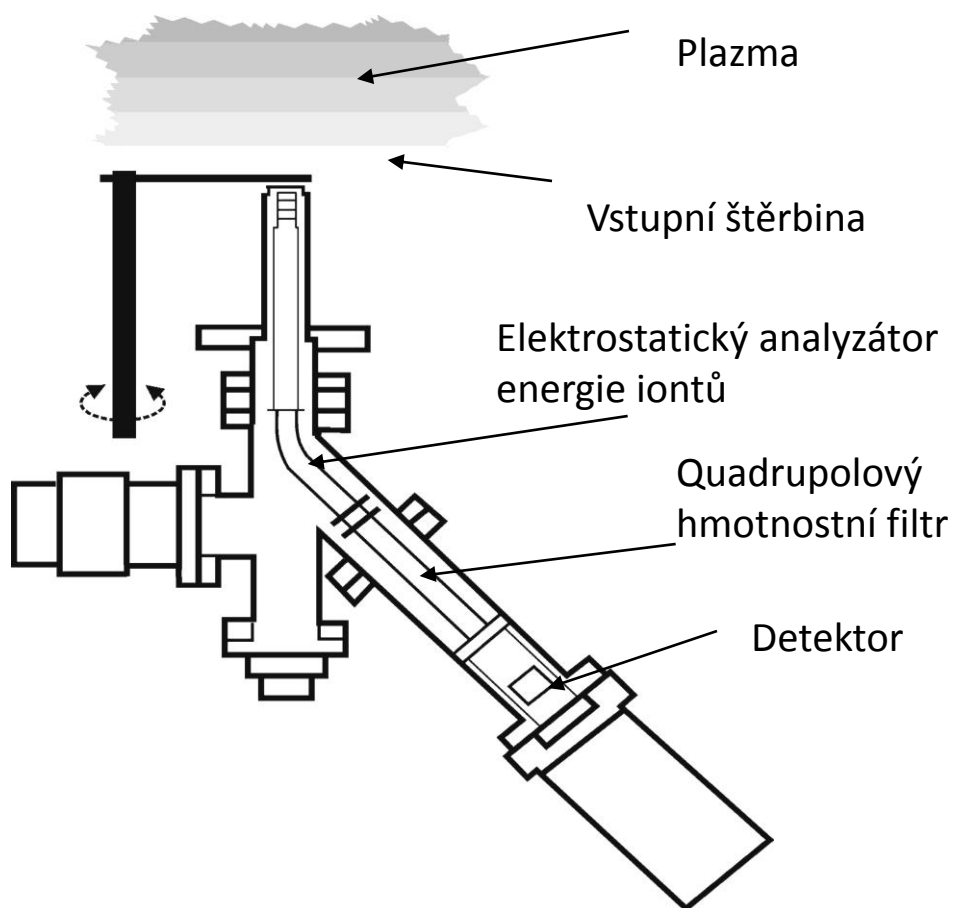


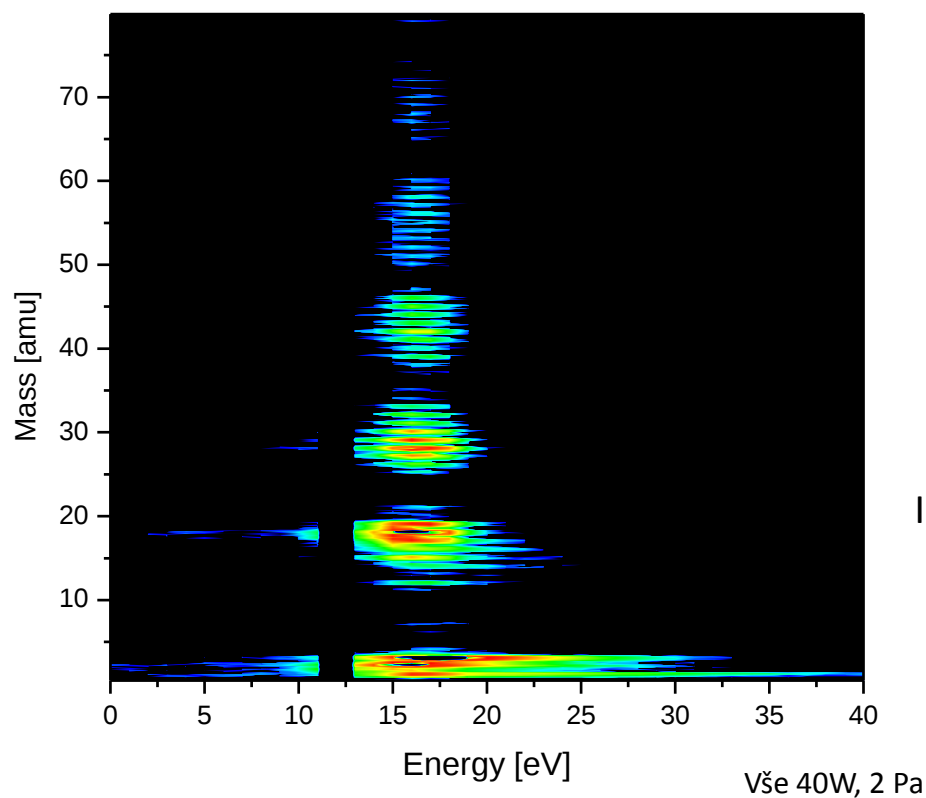
Figure 2. Positive ion spectra (intensity integrated over the ion energy 0–40 eV) taken near the substrate plane during sputtering of nylon in N₂ (top) and Ar (bottom) at 2 Pa, 60 W.

Můžeme určit koncentrace iontů

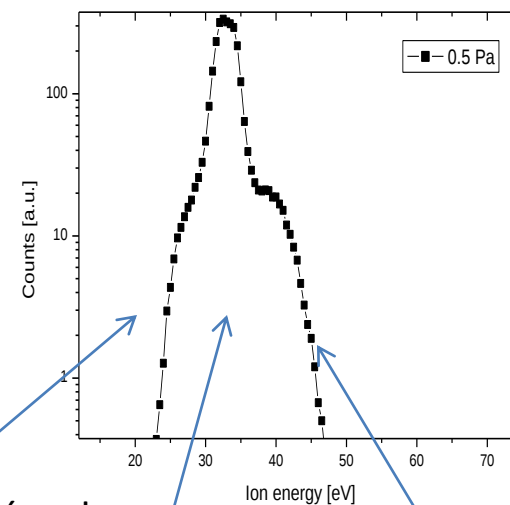


Hmotnostní spektrometrie

Ar/H₂ 00:20



Můžeme určit i energii iontů
a jejich původ



Ionty vzniklé v plazma
sheathu

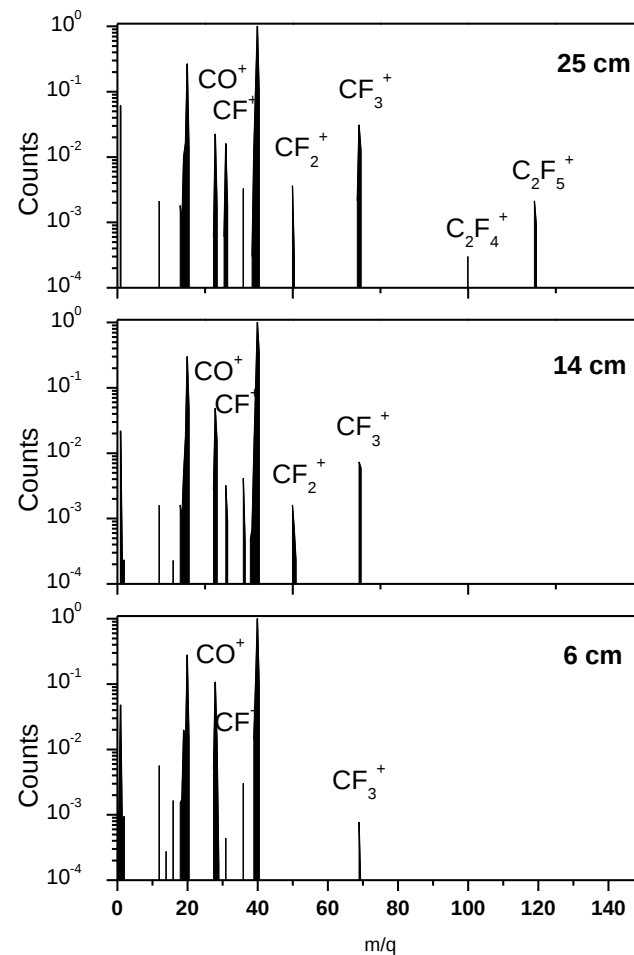
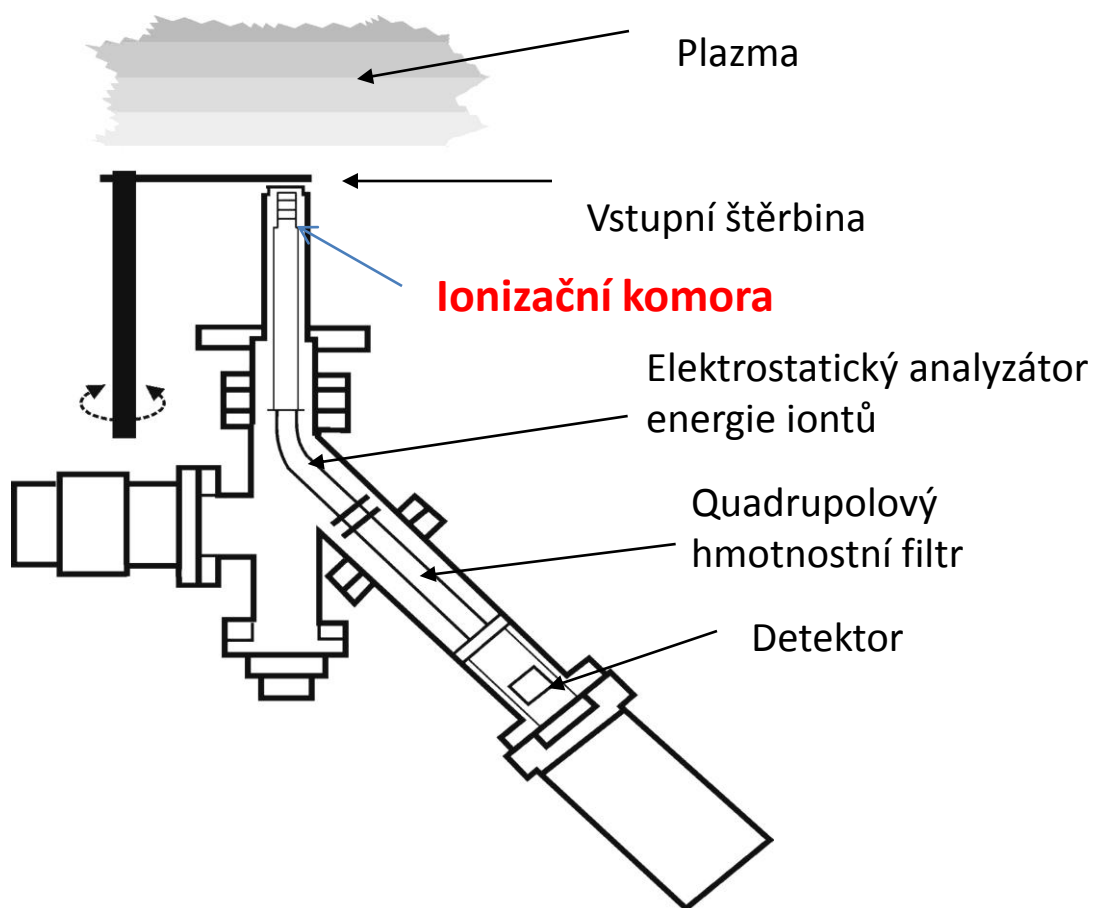
Ionty, které se srazily s
neutrály emitovanými z
terče, či vznikly jejich
ionizací

Ionty vzniklé a
termalisované v
objemu plazmatu



Hmotnostní spektrometrie

Detekce neutrálů





Hmotnostní spektrometrie

Jak vzniká iont CF_2^+ ?

Problém

Ionizace



I.P. ~ 10 eV

Disociativní ionizace

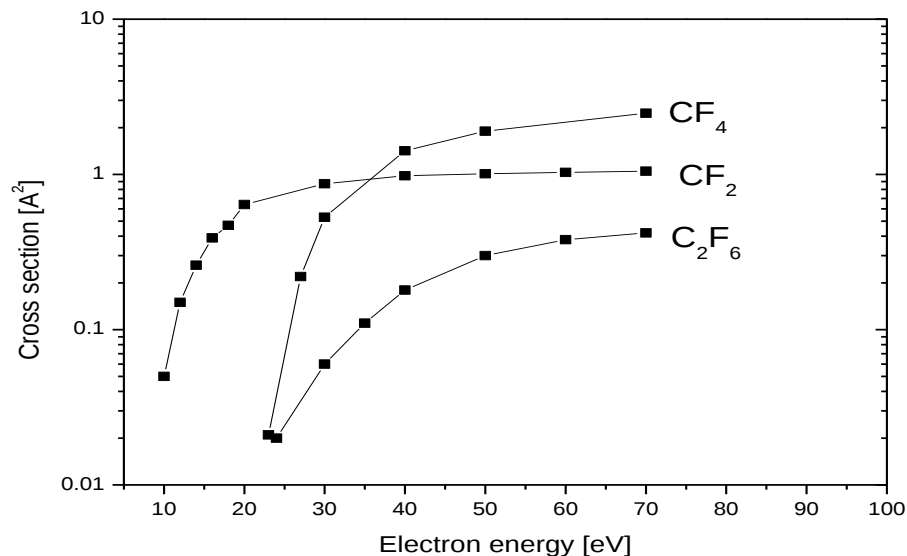


I.P. ~ 20 eV

Typická energie elektronů 70 eV



nemůžeme zanedbat
disociativní ionizaci



V zásadě můžeme určit příspěvek různých
“rodičovských” molekul když budeme měřit
závislost signálů na energii elektronů

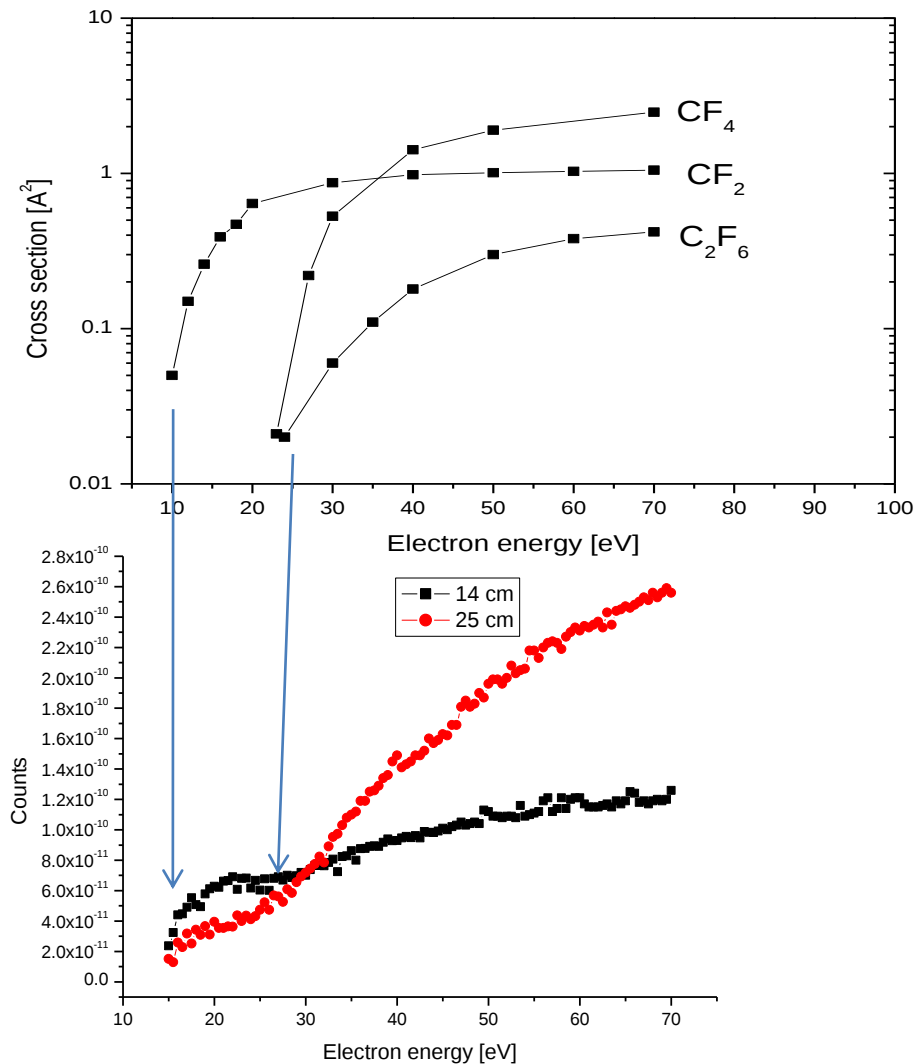


Appearance mass
spectroscopy



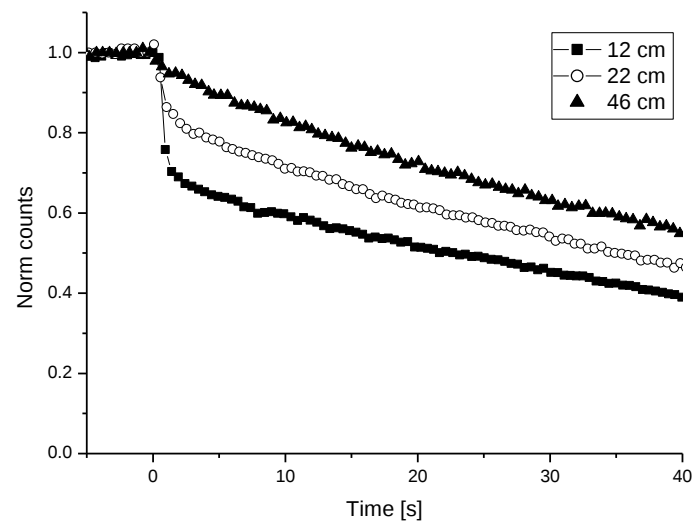
Hmotnostní spektrometrie

AMS



Další trik = časový vývoj

Radikály rychle mizí po vypnutí výboje



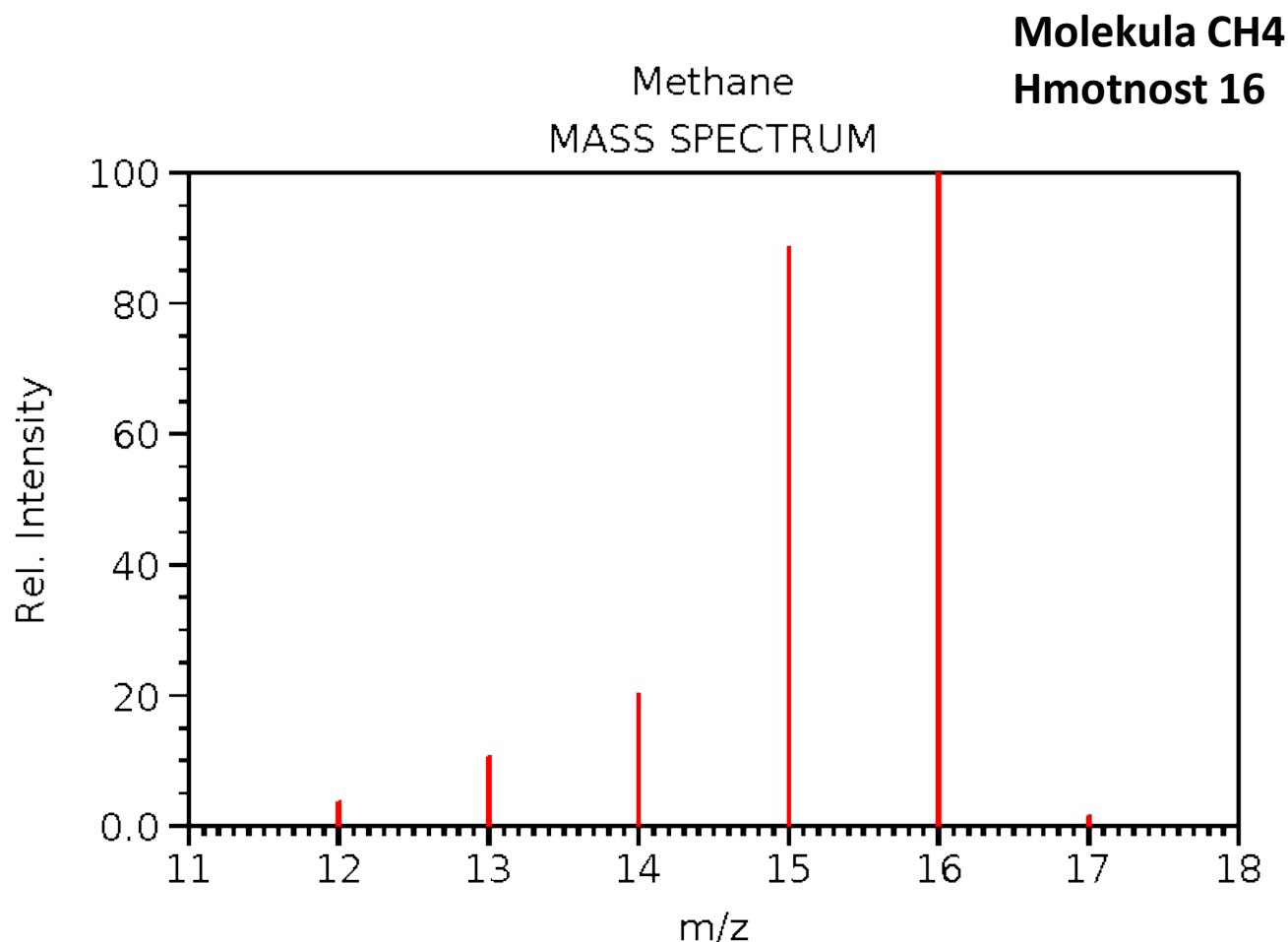
Můžeme rozlišit „původ“ některých peaků.



Hmotnostní spektrometrie

Zdroj k nezaplacení: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Fragmentace:



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



Na hmotě 16 můžou být i tyto ionty

15.99 [Oxygen cation](#)

15.99 [Oxygen, atomic](#)

16.00 [Oxygen anion](#)

16.02 [DN+](#)

16.02 [Imidogen-d](#)

16.02 [NH₂⁺](#)

16.02 [Amino radical](#)

16.02 [NH₂ anion](#)

16.03 [CD₂⁺](#)

16.03 [CD₂](#)

16.03 [Poly\(methylene-d₂\)_n](#)

16.03 [CD₂](#)

16.03 [methylene-d₂ radical \(triplet, X3B\)](#)

16.03 [methylene-d₂ radical \(singlet, A1A1\)](#)

16.03 [CD₂⁻](#)

16.03 [CD₂ radical anion](#)

16.03 [Methane ion](#)

16.03 [Methane](#)

16.05 [\(LiH\)₂](#)

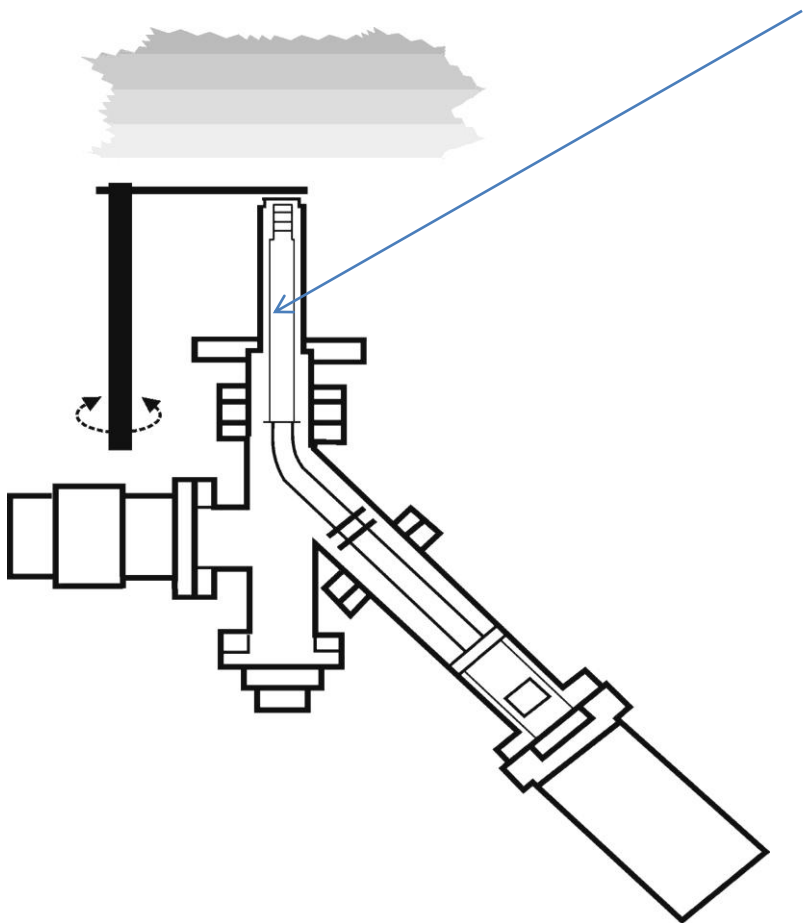


Hmotnostní spektrometrie

Aby to vše fungovalo, musí zde být velmi nízký tlak.

PROBLÉM: Jak měřit za atmosférického tlaku

řešení 1=tenká kapilára mezi
vzorkovaným plynem a vstupem do HS



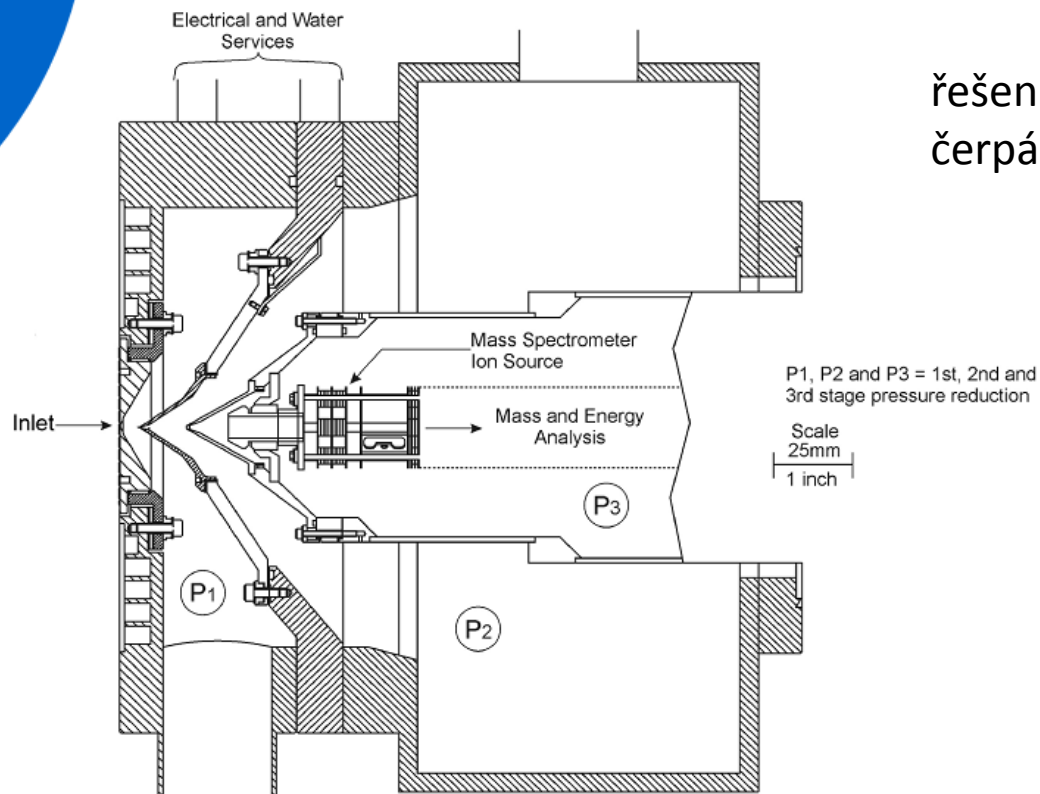


Hmotnostní spektrometrie

Aby to vše fungovalo, musí zde být velmi nízký tlak.

PROBLÉM: Jak měřit za atmosférického tlaku

řešení 2= systém diferenciálního čerpání





Hmotnostní spektra

Hmotnostní spektra

plus

**koncentrace nabitých částic i neutrálů
energie iontů
UNIVERSÁLNÍ**

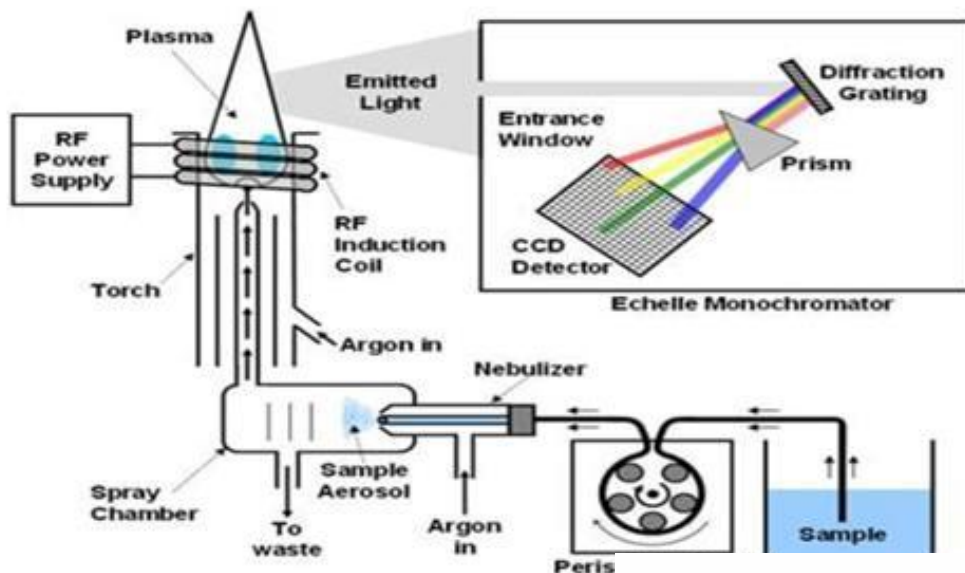
minus

**Ale dost složité
INVAZIVNÍ METODA
Drahé**

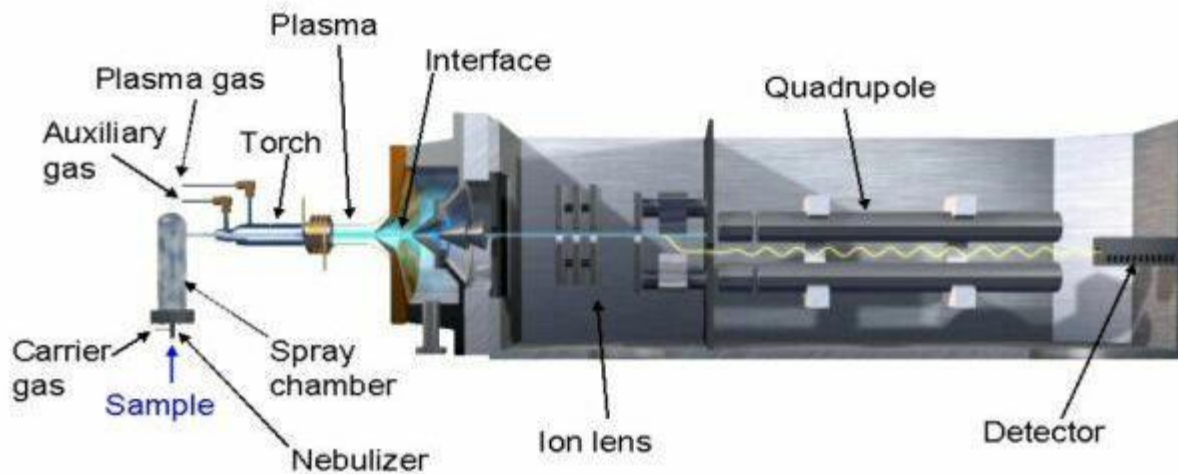


Možné aplikácie

Diagnostika plazmatu je sama o sobě zajímavá, ale...



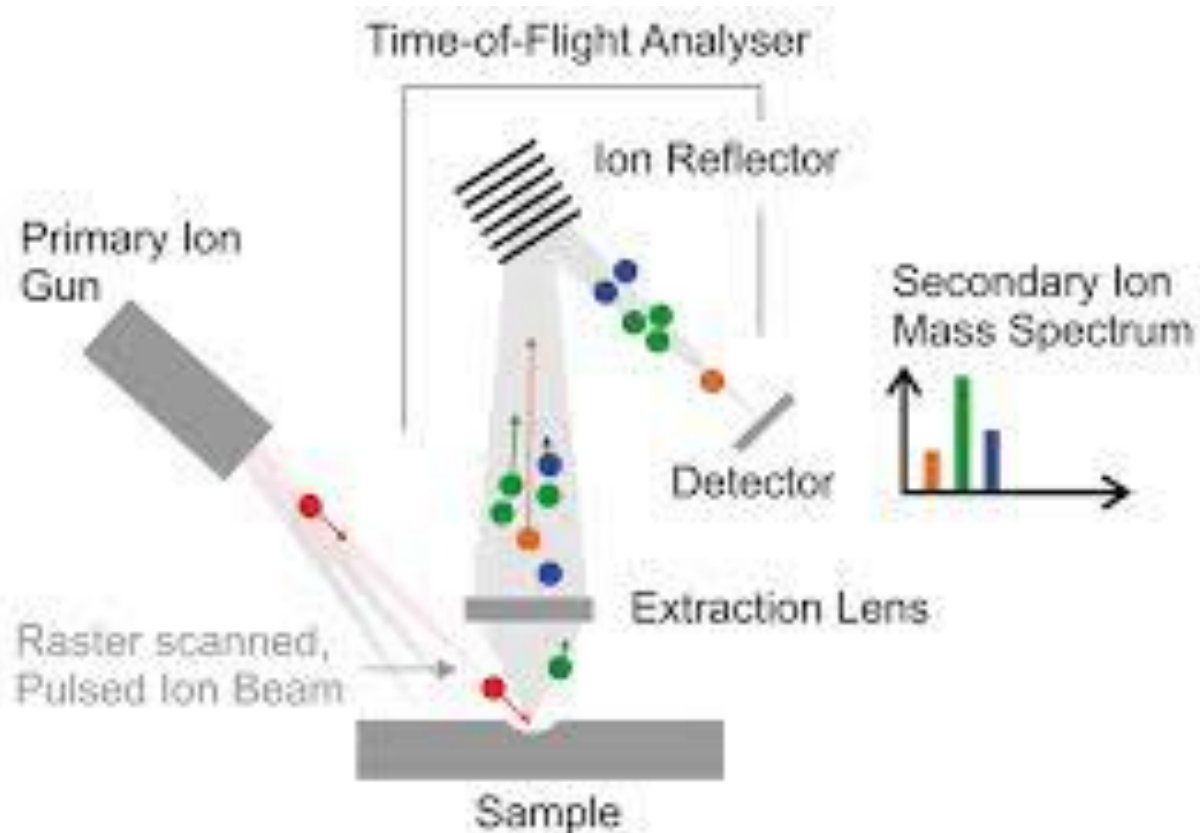
Můžeme dělat i analýzu kapalných vzorků: OES-ICP, MS-ICP





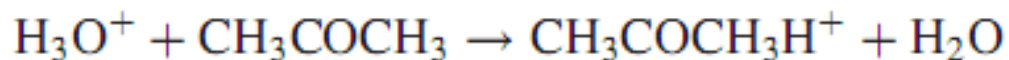
Možné aplikace

Můžeme provádět i analýzu pevných látek : SIMS, TOF-SIMS

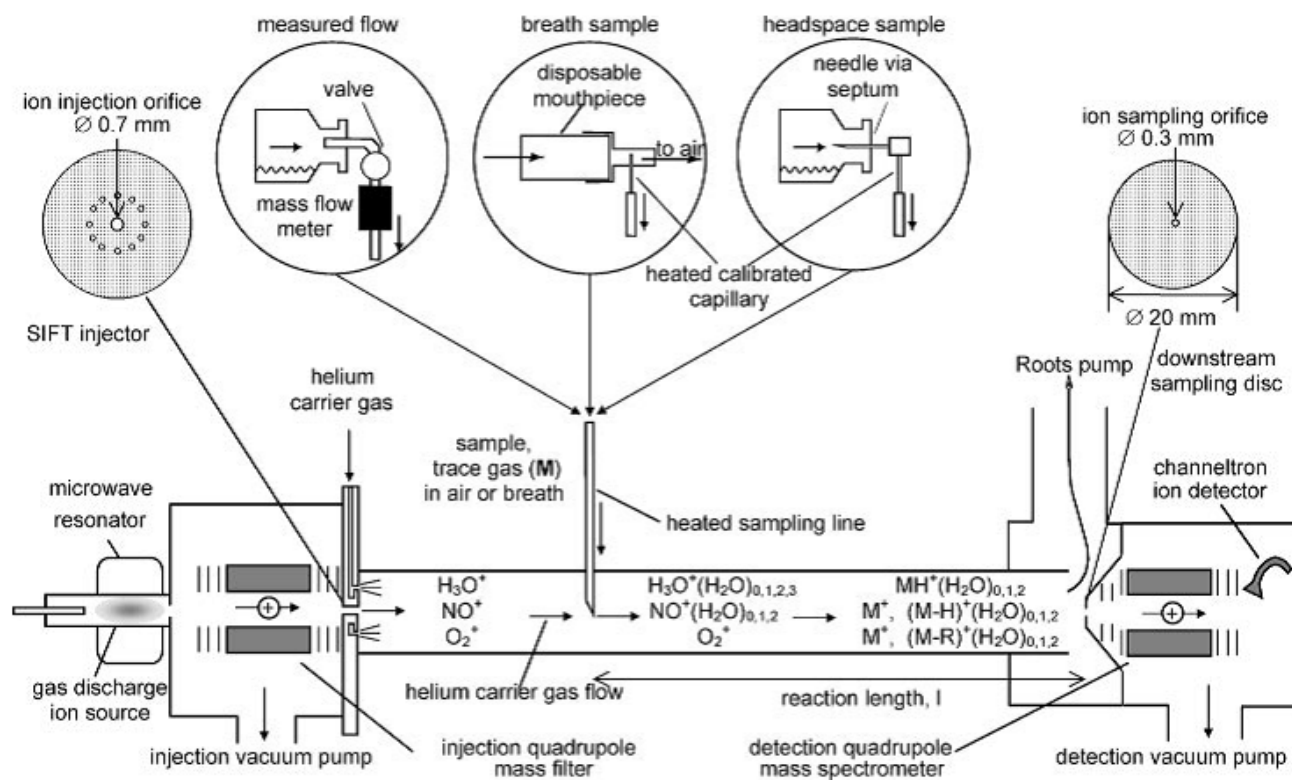


Možné aplikace

Organické látky mají většinou velkou protonovou afinitu. Rády váží proton. Příklad:

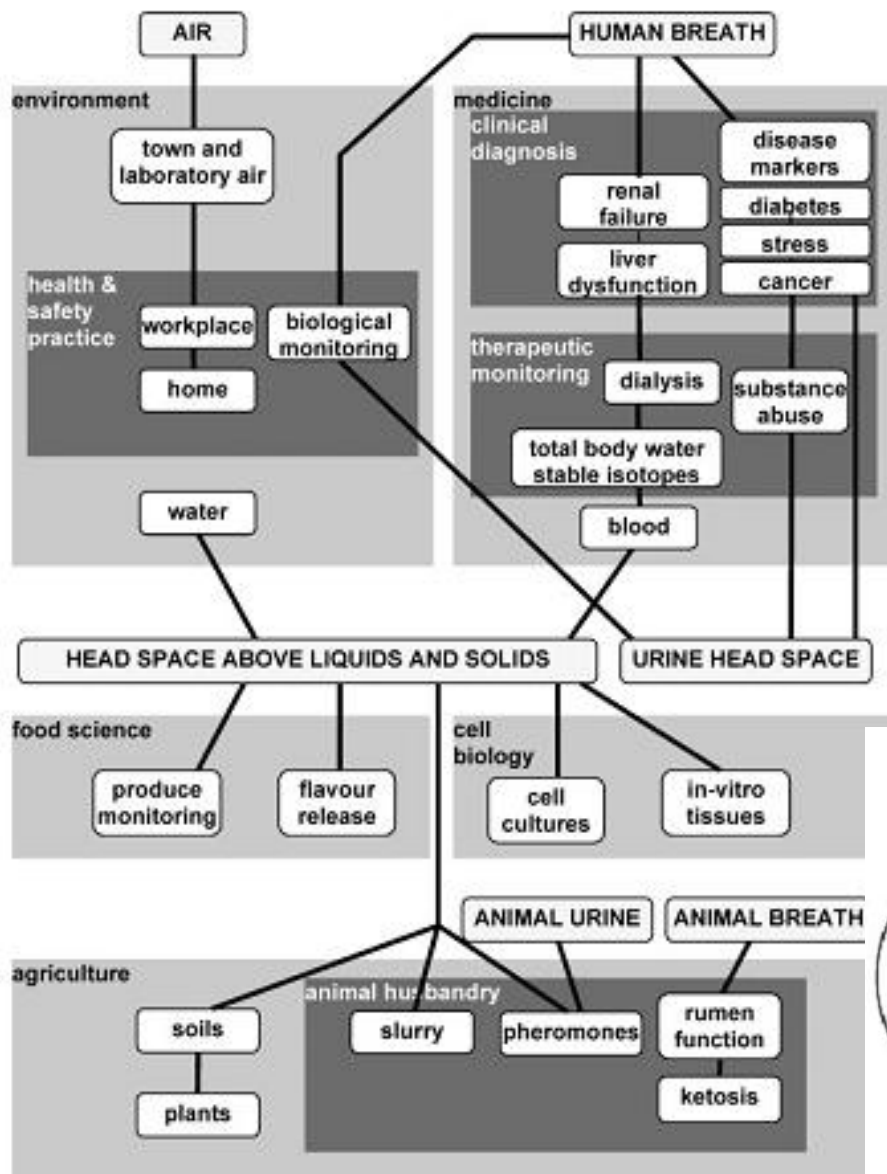


Toho se využívá v **SELECTED ION FLOW TUBE MASS SPECTROMETRY (SIFT-MS)**

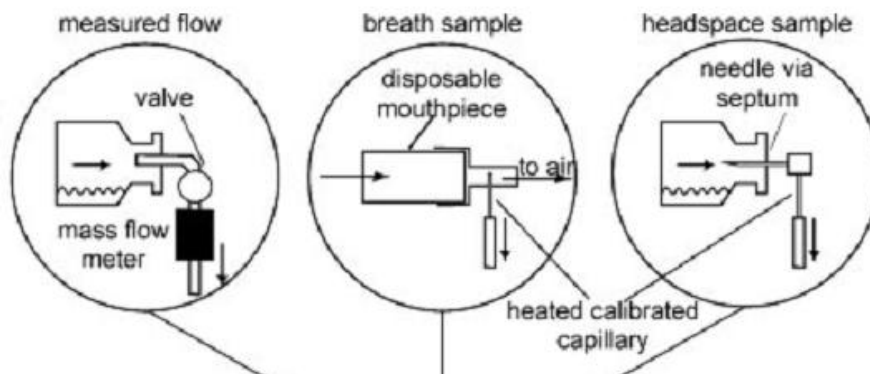
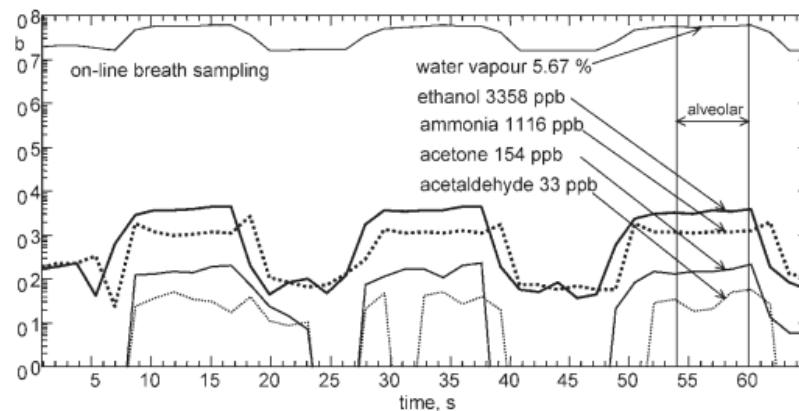




Možné aplikace



Vhodné mimo jiné pro
analýzu dechu a moči
pacientů, složení a původu
potravin, kvality ovzduší...





Shrnutí

Máme různé metody určování parametrů výboje

Optické metody

koncentrace částic

teplota

NEINVAZIVNÍ METODA

UNIVERSÁLNÍ

Korpuskulární diagnostika

koncentrace částic

energie iontů

NEVIDÍ ELEKTRONY