

Mikroaaltoplasماغeneraattorin happi- ja typpiplasmojen valoemissio näkyvän valon aallonpituusalueella

Pro gradu -tutkielma, 30.12.2016

Tekijä:

MARKUS VALKAMA

Ohjaajat:

OLLI TARVAINEN, JANNE LAULAINEN



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS

Kiitokset

Esitän kiitokseni ohjaajilleni Olli Tarvaiselle ja Janne Laulaiselle, joiden antama opastus, neuvot ja ohjeet olivat suureksi avuksi koko työn valmistumisen ajan. Lisäksi esitän kiitokseni Risto Kronholmille ja Taneli Kalvakselle, jotka auttoivat työhön liittyvien käytännön ongelmien ratkaisemisessa. Lopuksi kiitän vanhempiani ja ystäviäni henkisestä tuesta kuluneena vuonna.

Tiivistelmä

Valkama, Markus

Mikroaaltoplasماغeneraattorin happi- ja typpiplasmojen valoemissio näkyvän valon aallonpituusalueella

Pro gradu -tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2016

Työssä analysoidaan matalan lämpötilan happi- ja typpiplasmojen emissiospektrejä näkyvän valon alueella. Työn teoreettisessa osiossa käydään läpi plasman määrittelmä, törmäysreaktioiden vaikutusala, tuottotajuuskertoimet, yksittäisen atomin sekä kaksiatomisen molekyylin viritystilat ja näistä johtuvat mahdolliset emissiopurkaustyypit. Kokeellisessa osassa esitellään mittauslaitteisto ja käydään läpi 2,45 GHz mikroaaltoplasماغeneraattorin operointiparametrien vaikutus valontuottoon. Tarkastellut operointiparametrit ovat magneettikentän voimakkuus, neutraalin kaasun paine ja plasmaa lämmittävän mikroaaltolähtetimen teho. Happiplasman emissiospektri eroaa typpiplasman emissiospektristä. Happiplasman dissosiaatioasteen todettiin olevan merkittävä. Typpiplasmaa voidaan käyttää apuna kun tulkitaan edellä mainittujen parametrien vaikutusta plasmaparametreihin eli elektronien tiheyteen ja lämpötilaan. Mittauksissa havaittiin, että magneettikentän voimakkuus vaikuttaa plasman elektronien lämpötilaan sekä plasmatiheyteen, neutraalin kaasun paine elektronien lämpötilaan sekä plasmatiheyteen ja mikroaaltojen teho plasmatiheyteen.

Sisältö

1 Johdanto	1
2 Matalan lämpötilan typpi- ja happiplasmojen valoemissio	3
2.1 Plasmaehdot	3
2.2 Plasman muodostuminen	4
2.3 Plasman emittoima valo	8
2.3.1 Atomien emittoima valo	9
2.3.2 Molekyylien emittoima valo	10
2.4 Happi- ja typpiplasmojen tuottama valo	12
2.5 Plasman elektroninen nopeusjakauma	18
2.6 Tuottotaajuuskerroin	19
3 Mittauslaitteisto	21
3.1 Mikroaaltoplasماغeneraattorin toimintaperiaate	21
3.2 Plasmalähteen osat	22
3.3 Spektrometri	27
4 Mittaukset ja tulosten analysointi	30
4.1 Paineantureiden keskinäinen kalibrointi	30
4.2 Emissiospektrien taustakohina	31
4.3 Mittaustulokset ja analyysi	32
4.3.1 Happi- ja typpiplasman valoemissio plasmageneraattorin injektioista ja ekstraktiosta mitattuna	34
4.3.2 Magneettikentän voimakkuuden vaikutus valontuottoon	35
4.3.3 Paineen vaikutus valontuottoon	39
4.3.4 Mikroaaltotehon vaikutus valontuottoon	41
5 Johtopäätökset	44
Lähteet	45

Johdanto

Sähkömagneettinen säteily on sähkö- ja magneettikenttien jaksollista värähtelyä. Sähkömagneettinen aalto etenee tyhjiössä valon nopeudella ja sen sähkökenttää \mathbf{E} kuvaa yhtälö

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (1)$$

jossa $c_0 = 299\,782\,458$ m/s on valon nopeus tyhjiössä. Aallon magneettikenttää \mathbf{B} kuvaa yhtälö

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Sähkömagneettisella säteilyllä on myös hiukkasominaisuuksia. Tätä kutsutaan aaltohiukkasdualismiksi. Aaltohiukkasdualismin mukaan sähkömagneettista säteilyä voidaan siis kuvata sekä aaltoliikkeenä että hiukkasina, joita kutsutaan fotoneiksi. Karkeasti ottaen voidaan sanoa, että aaltomallia käytetään näkyvän valon aallonpituusalueella pidemmällä aallonpituuksilla ja hiukkasmallia puolestaan tätä pienemmällä aallonpituuksilla.

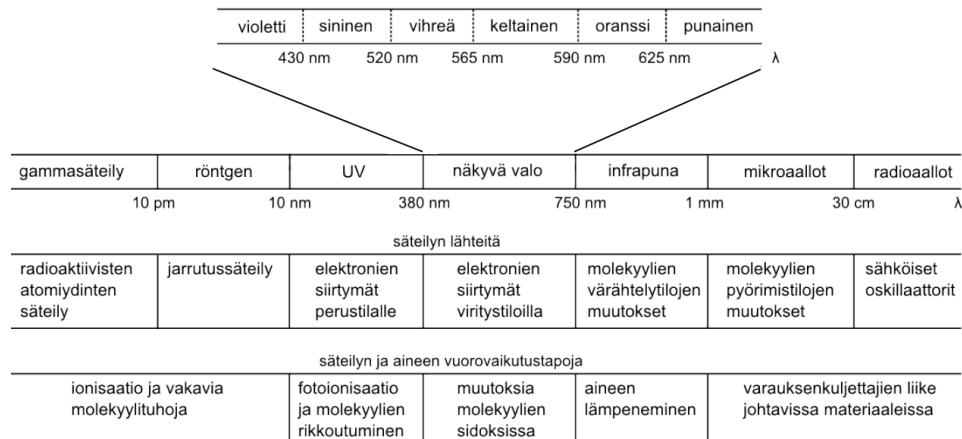
Sähkömagneettista säteilyä syntyy useilla eri tavoilla. Radioaallot syntyvät usein sähköisistä lähettimistä, molekyylien pyörimis- ja värähtelyviritystilojen purkautuessa syntyy mikroaalloja ja infrapunasäteilyä. Ultraviolettisäteilyä ja näkyvää valoa syntyy, kun atomeissa ja molekyyleissä olevat elektroniset viritystilat purkautuvat. Röntgensäteilyä syntyy elektronien jarruuntuessa. Gammasäteily syntyy ydinten emittoidessa säteilyä. Sähkömagneettisen säteilyn spektrin osat erotellaan yleensä fotonien aallonpituuden mukaan. [1]

Kuvassa 1 on esitetty sähkömagneettisen säteilyn eri osa-alueet. Sähkömagneettisen säteilyn välittäjähiukkasen, fotonin, energia on verrannollinen sen aallonpituuteen. Fotonin energian E ja aallonpituuden λ välinen relaatio voidaan ilmaista yhtälöllä

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3)$$

missä $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J/s on Planckin vakio.

Emissiospektroskopia tutkii mitattavan kohteen lähettämää sähkömagneettista säteilyä. Alkuun spektroskopia tutki lähinnä näkyvän valon aallonpituuksilla tapahtuvia vuorovaiikutuksia, mutta myöhemmin termi ”spektroskopia” laajennettiin koko sähkömagneettisen spektrin alueelle. Vaikka samantapaisia kokeita olikin tehty jo aiemmin, ensimmäisenä varsinaisena spektroskopian tutkimuksena pidetään Newtonin vuonna 1665 tekemää koetta, jossa hän havaitsi prismalla valkoisen valon spektrin. [2, s. 1] Vuonna 1860 Bunsen ja Kirchhoff liittivät prisman analyyttisen instrumenttiin, jota voitiin kutsua prismaspektroskoopiksi. [3].



Kuva 1: Sähkömagneettisen säteilyn lajit jaoteltuna fotonien aallonpituuden, syntyvän ja tärkeimmän vuorovaikutusmekanismin mukaan. [1, s. 2]

Spektroskopiolla on fysiikan tutkimuksessa suuri merkitys. Tähtitieteessä tähtien väri ja lämpötila voidaan selvittää mittaamalla tähden lähettämän sähkömagneettisen säteilyn spektri. Spektroskopiolla on paitsi fysiikan ja kemian, myös lääketieteen sovelluksia. Plasmatutkimuksessa spektroskopian avulla voidaan esimerkiksi päätellä yleisimmät plasmassa tapahtuvat elektronien ja neutraalien sekä ionien törmäysreaktiot.

Plasmaa kutsutaan yleisesti aineen neljänneksi olomuodoksi ja sitä on universumissa eniten kaikista tunnetun aineen muodoista, koska suurin osa tähdistä koostuu plasmasta. Arkipäivän ilmiöistä plasmaan liittyvät esimerkiksi salamat, jotka purkavat pilven sähköisiä potentiaalieroja tuottaen lämpöä ja valoa. Plasmalla on myös sovelluksia, kuten plasma-televisiot sekä loisteputket ja katulamput. Happi- ja typpiplasmoja käytetään mm. ionija plasmalähteissä joita hyödynnetään materiaali-, ydin- ja plasmafysiikan tutkimuksessa. Teollisuudessa happi- ja typpiplasmoja käytetään plasmaprosessoinnissa [4] ohutkalvojen kasvatuksessa ja nitridaatiossa [5], [6] sekä plasmapuhdistuksissa. [7] [8].

Tässä työssä tarkastellaan 2,45 GHz:n taajuudella toimivalla mikroaaltoplasmageneraattorilla tuotettujen happi- ja typpiplasmojen valoemissiota aallonpituusalueessa 300 – 900 nm. Valoemission avulla päätellään kuinka plasman ominaisuudet riippuvat laitteen käyttöparametreista eli magneetikentästä, neutraalin kaasun paineesta ja plasman ylläpitämiseen käytettävien mikroaaltojen tehosta.

Matalan lämpötilan typpi- ja happiplasmojen valoemissio

2.1 Plasmaehdot

Plasmalla on sähkömagneettisesta vuorovaikutuksesta johtuen taipumus tasoittaa paikallisia positiivisten ionien ja elektronien tiheyksien epätasapainoja eli se on kvasineutraalia. [9, s. 38] Kvasineutraliteettia ilmaistaan yhtälöllä [10, s. 5]

$$\sum_i Q_i n_i - n_e = 0, 2, \quad (4)$$

missä Q_i on ionien varausaste. Yhtälö kertoo negatiivisten n_e ja positiivisten n_i varausten lukumäärän yksikkötilavuudessa eli tiheyksien olevan yhtäsuuret.

Ollakseen plasmaa, kaasun tulee täyttää seuraavat kolme plasmaehtoa, joiden täytyy toteutua samanaikaisesti. [11, s. 6-11]

1. Plasman kokoskaalan (karakteristisen dimension) L tulee olla huomattavasti suurempi kuin Debyen pituuden λ_D . Ehto voidaan ilmoittaa yhtälön avulla:

$$L \gg \lambda_D, \quad (5)$$

missä elektronien Debyen pituus on λ_D

Debyen pituus saadaan yhtälöstä

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}, \quad (6)$$

missä ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys, $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ Boltzmannin vakio, T_e elektronipopulaation lämpötila, n_e elektronien tiheys ja $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ alkeisvaraus. [12, s. 7-8]

Debyen pituus määrittää millä etäisyydellä plasmassa olevan varauksen aiheuttama sähköinen potentiaali tai ulkoinen sähköinen potentiaali putoaa n. 37 prosenttiin ($1/e$) varjostamattomaan potentiaaliin verrattuna.

2. Plasma käyttäytyy kollektiivisesti ainoastaan mikäli sen ionisaatioaste ja tiheys on riittävän suuri. Kollektiivisen käyttäytymisen saavuttamiseksi Debyen pituuden (tai säteen) määrittelemän nk. *Debyen pallon* sisällä tulee olla tarpeeksi varattuja hiukkasia. Ehto voidaan ilmaista yhtälöllä [12, s. 8]

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1. \quad (7)$$

Debyen pallolla tarkoitetaan λ_D -säteistä plasmapalloa, joka sisältää ne hiukkaset, joiden kanssa pallon keskipisteessä sijaitsevan varatun hiukkasen voidaan ajatella vuorovaikuttavan sähköisesti. [13, s. 18]

- Elektronien ja neutraalien hiukkasten törmäystaajuuden v_{en} tulee olla pienempi kuin plasman elektronien luontaiseen kollektiiviseen värähtelyyn liittyvän plasmataajuuden f_{pe} .

$$f_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} > v_{en}. \quad (8)$$

Plasmataajuudella tarkoitetaan plasmassa olevien elektronien oskillaatioiden taa-juutta. Jos kolmas plasmaehto jää toteutumatta, neutraalien hiukkasten liike domi-noi järjestelmää ionisaatioasteen jäädessä liian pieneksi, eli neutraali-neutraalitör-mäyksiä tapahtuu paljon enemmän kuin elektroni-neutraalitörmäyksiä. Kun kaasun ionisaatioaste on riittävän suuri, kolmas plasmaehto toteutuu.

2.2 Plasman muodostuminen

Aineen faasimuunnokset vaativat lämmön siirtymistä aineesta tai aineeseen. Normaalisti aineen vaihtaessa olomuotoaan, sen lämpötila pysyy muuttumattomana samalla, kun sen lämpöenergia muuttuu. Faasitransitioon vaadittavaa lämpöenergian muutosta kutsutaan latentiksi lämmöksi. Muutos kaasusta plasmaksi ei kuitenkaan ole määritettävissä selvällä faasimuunnoksella, kuten kiinteän, nesteen ja kaasun yhteydessä. Tässä mielessä plasma eroaa kolmesta muusta olomuodosta. Plasmaa voidaan kuitenkin pitää eräänlaisena kaasuna, koska elektronit, ionit ja plasman sisältämät neutraalit hiukkaset liikkuvat plasmassa vapaasti. Aine käyttäytyy kuitenkin eri tavalla plasmana kuin muissa olomuodoissaan.

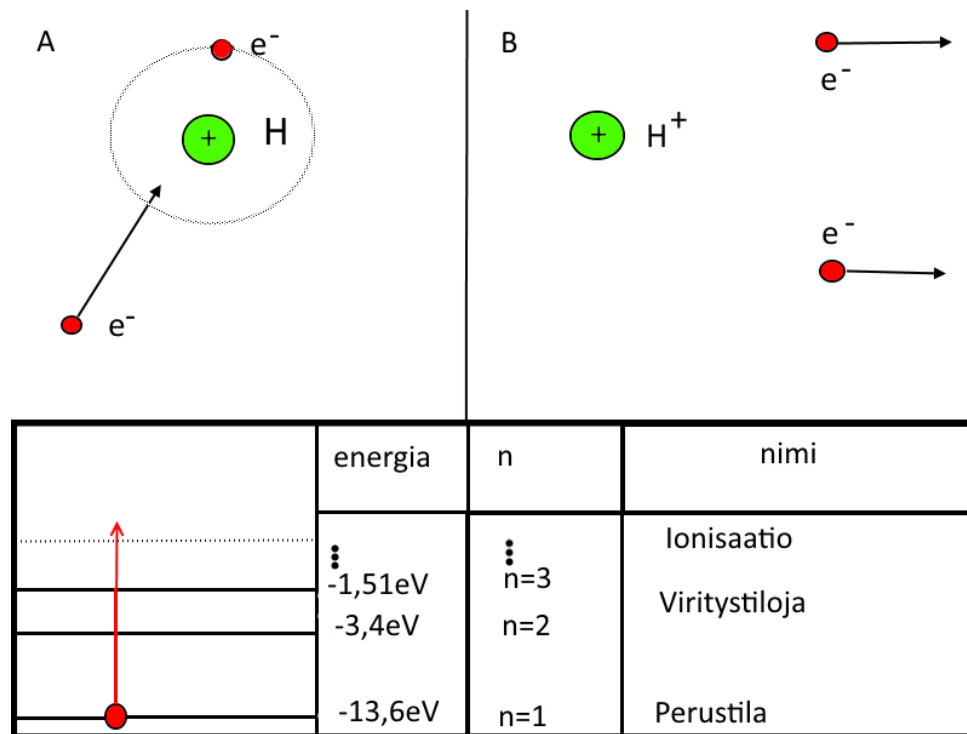
Plasmaa muodostetaan ionisoimalla kaasua. Ionisaatioreaktiossa atomeista irtoaa elekt-roneja, jolloin jäljelle jää positiivisia ioneja ja elektroneja. Plasmaa voidaan ionisoida useilla eri tavoilla. Kaasuun voidaan ampuu elektroneja tai ioneja, joiden energia ylittää kyseisen aineen atomien tai molekyylien ionisoitumiseen vaadittavan energian. Tätä kut-sutaan *elektroni-* tai *ionitörmäysionisaatioksi* riippuen kumpia varattuja hiukkasia käytetään aineen ionisoimiseksi. Ionisaatiossa voidaan hyödyntää myös valosähköistä ilmiötä kohdistamalla aineeseen fotonivuo, jolloin tarpeeksi suurella fotonin energialla elektroni irtoavat atomeista. Tätä kutsutaan *fotoionisaatioksi*. *Kenttäionisaatiossa* kaasua altiste-taan voimakkaalle sähkökentille ja ionisaatio perustuu elektronien tunnelointiin. [14, s. 1] *Pintaionisaatiossa* aine kuumennetaan niin suureen lämpötilaan, että aineen atomit desorptoituvat ja ionisoituvat prosessin yhteydessä. [15, s. 72] Laboratorioplasmojen tapauksessa elektroni-törmäysionisaatio on yleisin menetelmä. Elektroni-törmäysionisaatiota kuvaa reaktioyhtälö



jossa A on neutraali hiukkanen, esimerkiksi atomi, A^+ prosessissa syntyvä ioni ja e^- törmäävä elektroni. Reaktiota on havainnollistettu kuvassa 2.

Ionisaation tapahtumiseksi vaaditaan, että atomiin törmäävä elektronin energia ylittää atomin uloimman elektronin sidosenergian, jota kutsutaan ionisaatiopotentiaaliksi. Toisin sanoen

$$E_e > I_p, \quad (10)$$



Kuva 2: Kuva vedyn ionisaatiosta. Elektroni e^- törmää vetyatomiin H irrottaen elektronin. Tilanne A: elektroni törmää vetyyn. Tilanne B: törmäyksessä muodostunut vetyioni H^+ ja kaksi elektronia $2e^-$. Lisäksi on esitetty vedyn elektronisia viritystasoja $n=1,2,3\dots$ ja näitä vastaavia energioita.

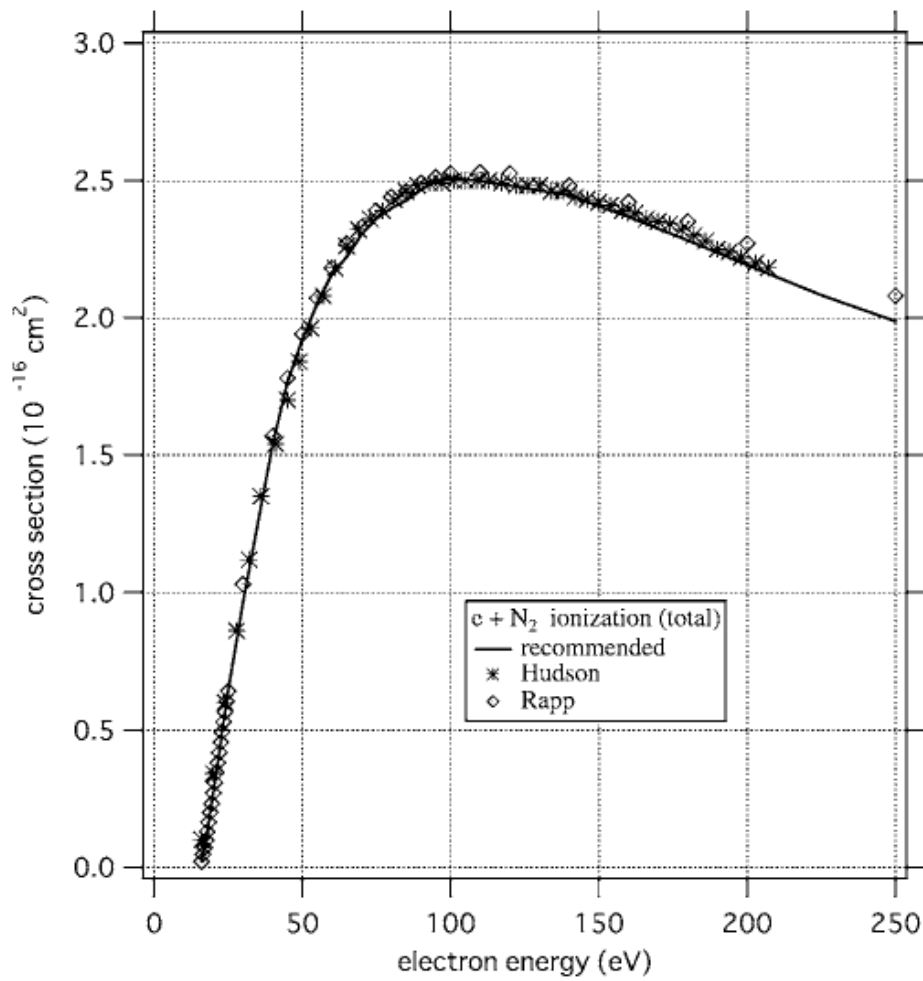
jossa E_e on törmäävän elektronin energia ja I_p neutraalin atomin tai molekyylin ionisaatiopotentiaali. Todennäköisyyttä, jolla neutraaliin atomiin tai molekyyliin tietyllä energialla törmäävä elektroni ionisoi tämän, kutsutaan *ionisaatiovaikutusalaksi* σ_{ion} . Kuvassa 3 on esimerkin vuoksi esitetty typpimolekyylin ionisaation vaikutusala elektronin energian funktiona. Kuvassa nähdään vaikutusalan kasvavan ensin jyrkästi n. 100 eV:iin asti. Tämän jälkeen vaikutusala laskee monotonisesti. Samankaltainen käytös on havaittavissa myös happimolekyylin ionisaation vaikutusalalle kuvassa 4. Kuvassa 5 on puolestaan esitetty vaikutusalat kahdelle eri atomaarisen hapen ionille. Kuvasta nähdään, että reaktio



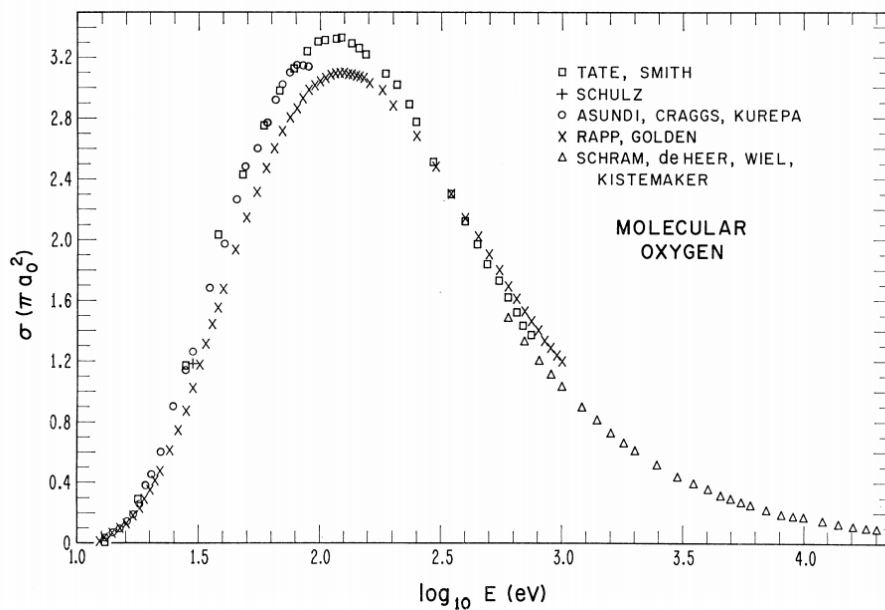
on elektronin energiasta riippumatta todennäköisempi kuin reaktio



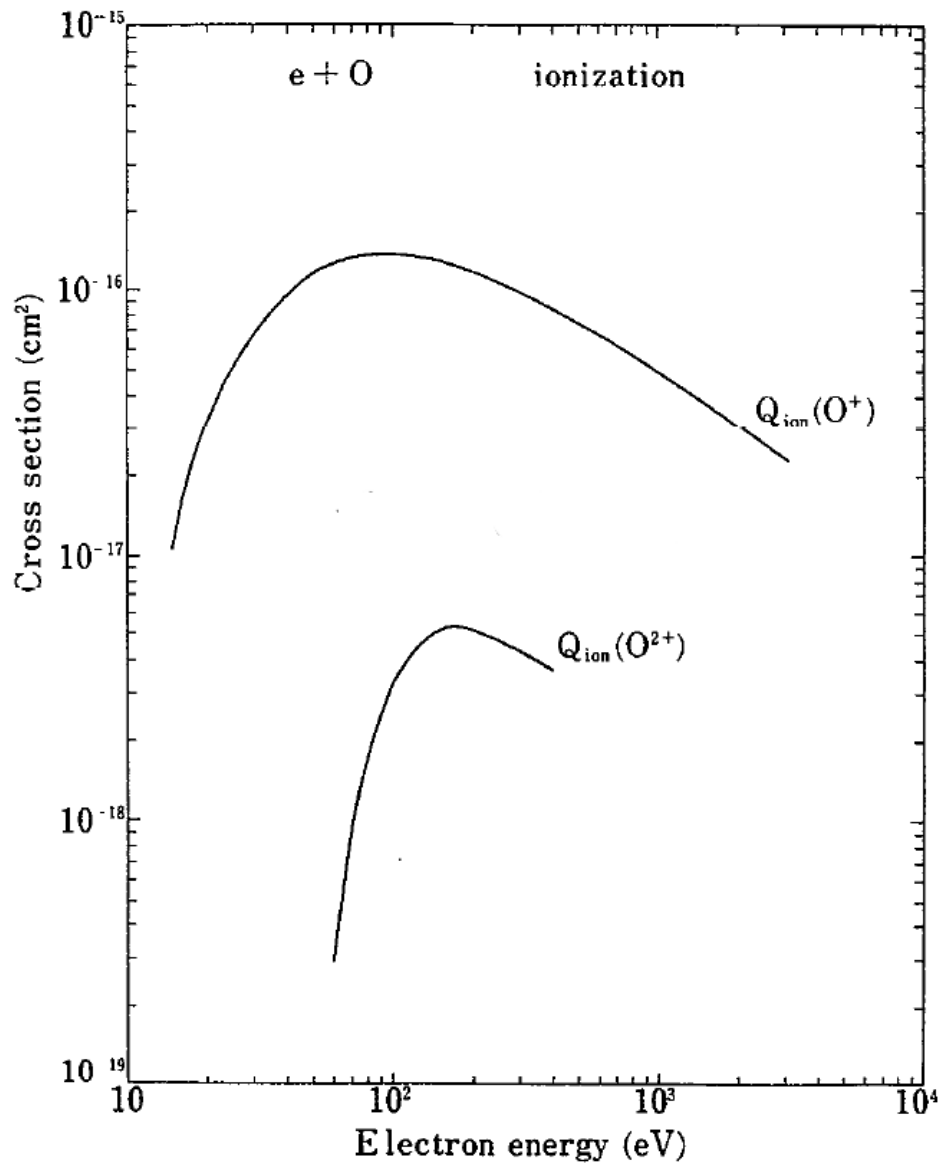
Tämä taipumus on alkuaineesta riippumaton eli ionin varausasteen kasvaessa ionisaation vaikutusala pienenee riippumatta ionisoitavasta alkuaineesta.



Kuva 3: Typpimolekyylin ionisaation vaikutusala $\sigma(E_e)$ elektronin energian funktiona. [16]



Kuva 4: Happimolekyylin ionisaation kokonaisvaikutusala $\sigma(E_e)$ elektronin energian funktiona. [17]



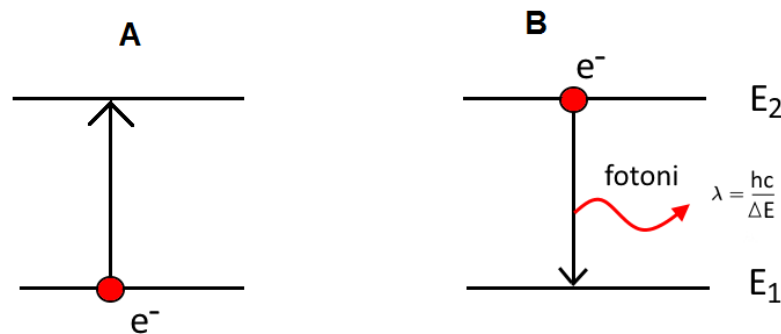
Kuva 5: Atomaarisen hapen eri varausasteiden ionisaation vaikutusala $\sigma(E_e)$ elektronin energian funktiona. [18]

2.3 Plasman emittoima valo

Plasmassa muodostuu sähkömagneettista säteilyä, koska plasmassa liikkuvat atomit, molekyylit ja elektronit törmäilevät toisiinsa. Törmäysten johdosta atomien, molekyyliden tai ionien elektronit voivat virittyä korkeammalle viritystilalle. Useimmissa reaktioissa uloimmat elektronit ovat reaktion kannalta tärkeimmät, koska törmäävällä elektronilla on suurin todennäköisyys osua atomin uloimpiin elektroniverhon elektroneihin. Ionisoituminen ja valon tuotto ovat peräisin samoista törmäysreaktioista (kuva 2). Elektronisen virityksen ja sitä seuraavan spontaanin valoemission kynnyksenergia on kuitenkin pienempi kuin ionisaatioon vaadittava energia. Energialtaan suuremman viritystilan purkautuessa pienemmälle viritystilalle tai perustilalle emittoi virittynyt hiukkanen (tai molekyyli) fotonin. Fotonin energia vastaa viritystilojen välistä energiaeroa

$$\Delta E = E_2 - E_1, \quad (13)$$

missä E_2 tarkoittaa ylemmää viritystilaa ja E_1 alemmaa viritystilaa (kuva 6) [19, s. 6].



Kuva 6: A) Elektroni siirtyy ylemmälle viritystilalle. B) Viritystila purkautuu emittoiden fotonin.

Esimerkin vuoksi esitetään vetyatomien kvantittuneet energiatilat (kuva 7), jotka voidaan laskea yhtälöstä

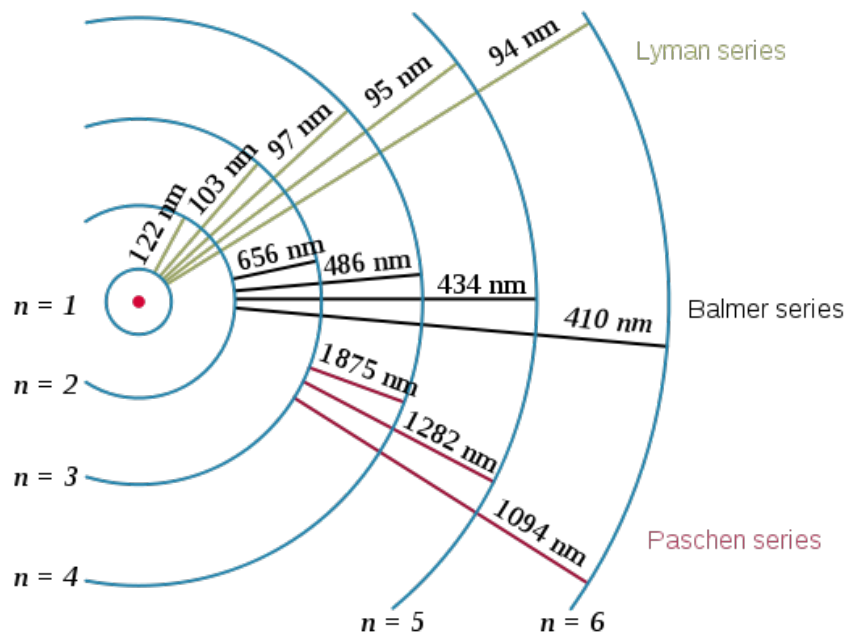
$$E = -\frac{13,6\text{eV}}{n^2} \quad (14)$$

Vastaavasti vedyn spektrin emissioviivat voidaan laskea *Balmerin yhtälöstä*

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (15)$$

missä $R_H \approx 1,097 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ on Rydbergin vakio ja $n, m = 1,2,3\dots$ ovat kvanttilukuja. Virittymisten oletetaan aina tapahtuvan perustilalta, ellei atomi tai molekyyli ole metastabiililla tilalla. Purkautumiset voivat sen sijaan tapahtua mille tahansa pääkvanttiluvulle kuten kuvassa 7 olevat Lymanin, Balmerin ja Paschenin sarjat osoittavat. Balmerin sarja on ainoa, jolla on näkyvän valon aallonpituusalueella tapahtuvia siirtymiä.

Ylemmille viritystiloille virittyminen voi tapahtua muillakin tavoilla kuin elektronien ja atomien törmäyksien seurauksena. Molekyylit voivat hajota muodostaen reaktiotuotteena ylemmillä viritystiloilla olevia atomeja ja ioneja.



Kuva 7: Vedyn viritystiloihin ja niiden välisten siirtymien energiaa vastaavien fotonien aallonpituuksia. [20]

2.3.1 Atomien emittoima valo

Atomien viritys- ja energiatilojen kuvaamiseen on olemassa useita eri notaatioita. Energiatila kertoo, miten elektronit ovat järjestyneet atomin elektronikuorille. Atomien *spektriskooppinen notaatio* on muotoa:

$$n\ell^w 2S+1 L_{L+S}, \quad (16)$$

missä n on pääkvanttiluku, ℓ pyörimismäärä, w elektronien lukumäärä kyseisellä kuorella, S spin, $2S+1$ multiplisiteetti ja $L + S = J$ kokonaispyörimismäärä. Tämä vastaa LS-kytkentää, joka on voimassa kevyille atomeille. LS kytkennässä oletetaan ulkoisten magneettikenttien olevan heikkoja. [21, s. 139]

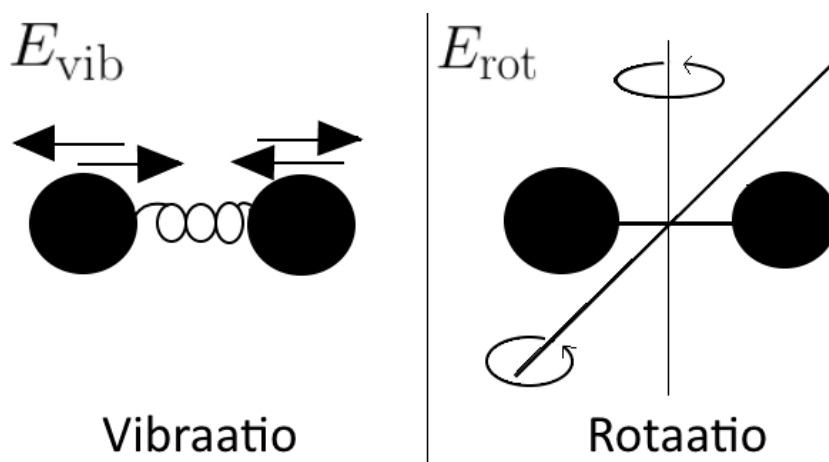
Atomeja voidaan kuvata myös elektronin *energiatilojen* avulla. Esimerkiksi: $2s^2 2p^3 3s$, joka kuvaa happiatomin epästabiilia viritystilaa, missä s ja p ovat orbitaaleja ja $2s^2$ tarkoittaa $2s$ -orbitaalin toista energiakuorta. Vertauksen vuoksi happiatomin perustilan elektronin energiatilannotaatio on $2s^2 2p^4$. Erilaiset notaatiot atomien viritystiloihin auttavat selvittämään miltä viritystilalta mille viritystilalle atomi siirtyy emittoidessaan fotonin.

Atomien emittoima valo on muodostunut yksittäisistä aallonpituuksista joita vastaavat atomien energiatilojen väliset siirtymät ja niitä kutsutaan emissioviivoiksi.

2.3.2 Molekyylin emittoima valo

Molekyylin energiadaan vaikuttaa elektronisen virityksen lisäksi sen vibraatio- ja rotaatiotila, jolloin molekyylin kokonaisenergia on $E_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$, jossa E_{vib} on vibraatiotila ja E_{rot} rotaatiotila. Molekyylin eri vapausasteisiin liittyvien energioiden suuruusjärjestys on $E_e > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$. [1, s. 28]

Elektronisten viritysten E_e energiat ovat tyypillisesti välillä 0,25–1000 eV ulottuen lähi-infrapuna-alueelta aina kaukoultraviolettialueelle. Vibraatiotilojen energiat E_{vib} ovat tyypillisesti välillä 50–1600 meV ulottuen infrapunalta näkyvän valon alueelle. Rotaatiotilojen energiat E_{rot} ovat tyypillisesti välillä 120–500 μeV ulottuen mikroaalloista infrapunaan. Molekyylin elektronisissa siirtymissä, jotka havaitaan näkyvän valon aallonpituusalueella tapahtuu myös vibraatio- ja rotaatiotilojen muutoksia, mutta niiden energiat ovat elektronisia virityksiä useita kertaluokkia pienempiä. [3, s. 42]



Kuva 8: Esimerkki kaksiatomisen molekyylin vapausasteista.

Molekyylin elektronisten viritystiloiden kuvaamiseen voidaan käyttää *spektroskooppista notaatiota*:

$$n\ell^{w2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma_{g,u}^{+,-}}, \quad (17)$$

missä n on diskreetti pääkvanttiluku ($n = 0, 1, 2, \dots$), joka vastaa molekyylin elektronin orbitaalia, ℓ pyörimismäärä, w elektronien lukumäärä kyseisellä kuorella, S kokonaisspin eli kokonaisluku, joka lasketaan ottaen huomioon molekyylin yksittäisten elektronien spinit s ja $2S+1$ multiplisiteetti kuten atomin energiataasnotaatiossakin. Σ on ydintenväliselle akselille projisoituva kokonaispyörimismäärä. u/g ja $+, -$ puolestaan vastaavat tilaa kuvaavan aaltofunktion symmetriaa. [21, s. 138]. Tyypillisesti pääkvanttilukua merkitään siten, että perustilaa vastaa X , jonka jälkeen merkinnät jatkuvat kirjaimilla B, C, \dots

Kaksiatomisen molekyylin värähtelyenergian havainnollistamiseksi voidaan ajatella molekyylin kahta atomiydintä palloina massattoman jousen päissä kuten harmonisessa oskillaattorissa (kuva 8), jolloin atomit voivat lähestyä toisiaan tai loitontua toisistaan. Värähtelyenergiat kvantittuvat ja ne voidaan esittää yhtälöllä

$$E_{\text{vib}} = hf\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (18)$$

missä $v = 0, 1, 2, \dots$ on värähtelykvanttiluku ja f värähtelytaajuus.

Kaksiatomisen molekyylin rotaatioenergian havainnollistamiseksi voidaan käyttää mallia, jossa molekyylin kahden atomiytimen välillä on jäykkä tanko (kuva 8) ja atomit pyörivät massakeskipisteen ympärillä muodostaen jäykän kappaleen.

Pyörimiseen liittyvät energiatilat ovat kvantittuneet ja ne voidaan laskea yhtälöstä:

$$E_{\text{rot}} = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad (19)$$

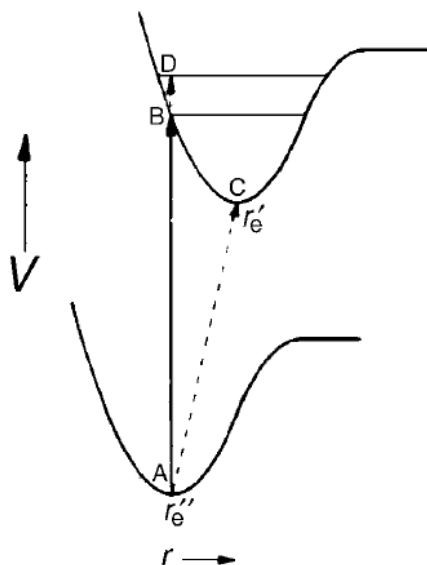
missä $J = 0, 1, 2, \dots$ on rotaatiokvanttiluku. Hitausmomenttia I voidaan kuvata yhtälöllä $I = \mu r^2$, missä $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ on molekyylin redusoitu massa ja r ydinten välinen etäisyys. [1, s. 29]

Vibraatio- ja rotaatiotiloista johtuen molekyylien emittoima valo muodostaa vyöraakenteita, joista kukin vastaa elektronisten tilojen välistä siirtymää ja vöiden hienorakenne puolestaan eri vibraatio-, ja rotaatiotilojen välisiä siirtymiä.

Molekyylien elektronisiin virittymiin liittyvien värähtelyviritysten välisille siirtymille oletetaan pätevän seuraavat ehdot:

1. Ydinten paikat ovat samat siirtymän jälkeen kuin ennen siirtymää.
2. Ytimillä tulee olla sama nopeus ennen siirtymää kuin siirtymän jälkeen.

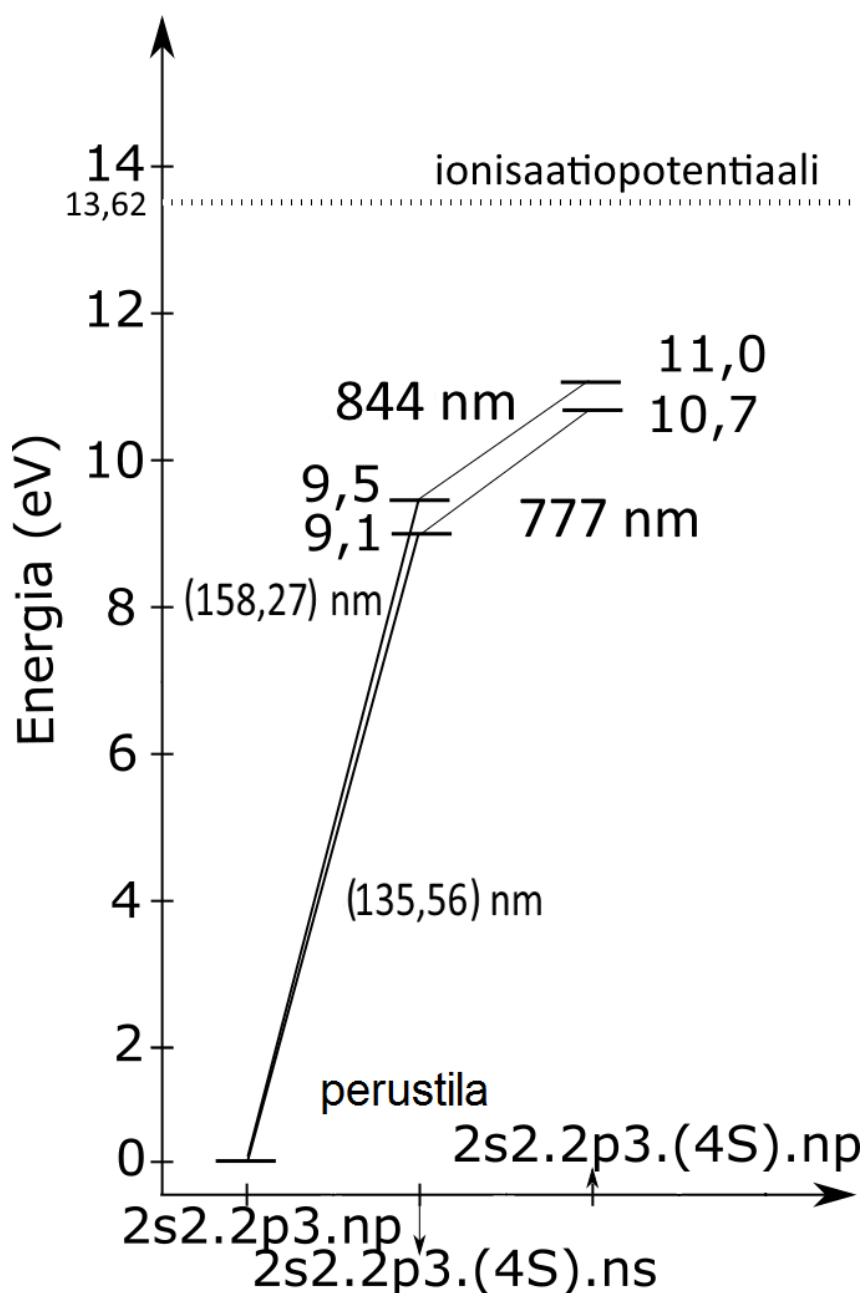
Värähtelyviritystä on havainnollistettu kuvassa 9, jossa on esitetty molekyylin kahden eri elektronisen viritystilän potentiaalienergiadiagrammit ydintenvälisen etäisyyden r funktiona. Elektronisessa siirtymässä pisteestä A (kuvassa 9) ensimmäinen ehto vaatii ydinten paikkojen säilyvän samana, jolloin kuvaajassa siirrytään pystysuorasti eli ydintenvälinen etäisyys r ei muutu. Täten siirtymä A-C on mahdoton. Oletetaan ettei pisteessä A tapahdu värähtelyä eli ytimet ovat toistensa suhteen levossa. Oletuksesta seuraa toisen ehdon mukaan, että siirtymä A-D on mahdoton, sillä ytimet eivät liiku pisteessä A, mutta liikkuvat pisteessä D. Tällöin ainoa mahdollinen viritys on A-B [3, s. 246]



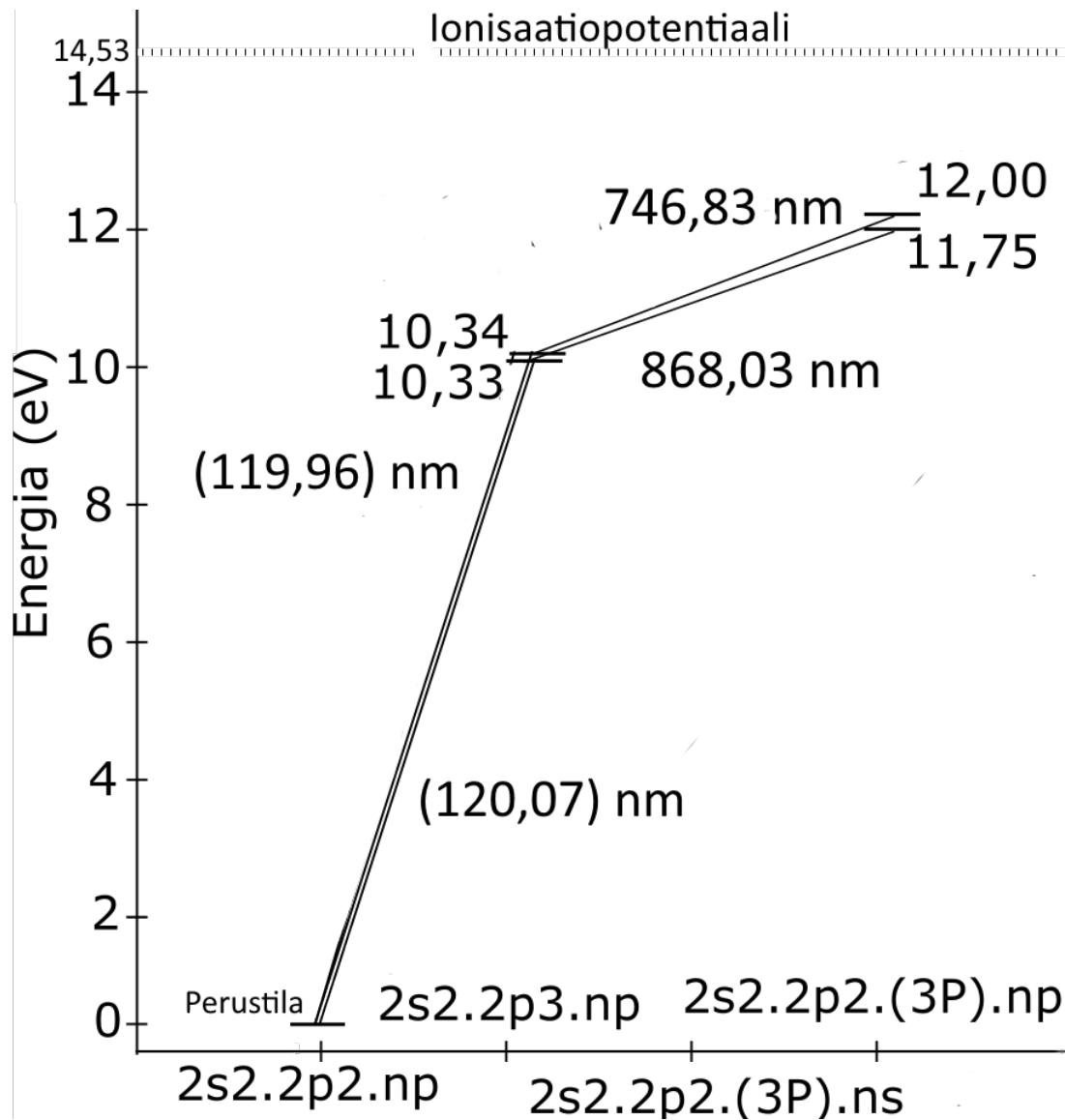
Kuva 9: Esimerkki molekyylin elektronisen virityksen yhteydessä tapahtuvasta vibraatio-tilan muutoksesta A-B. [3, s. 247]

2.4 Happi- ja typpiplasmojen tuottama valo

Sekä atomit että molekyylit voivat virittyä plasmassa ja siten emittoida valoa. Happiatomien viritystiloja on esitetty kuvassa 10, johon on merkitty näkyvän valon alueella tapahtuvat 777 nm ja 844 nm:n siirtymät, sekä ko. siirtymien alempien energiatilojen purkautumiset perustilalle. Perustilalle tapahtuvia siirtymiä vastaavat fotonien energiat ovat 7,8–9,1 eV eli ne kuuluvat spektrin VUV-alueeseen. Vastaavasti typpiatomien näkyvän valon alueen elektronisten viritysten purkautumiset on esitetty kuvassa 11. Kuvasta voidaan havaita mittauksissa käytetyn aallonpituusalueen ylärajassa olevat 746 nm ja 868 nm siirtymät. Myös tyellä perustilalle tapahtuvien siirtymien emissioenergiat ovat liian suuria ollakseen näkyvän valon alueella.

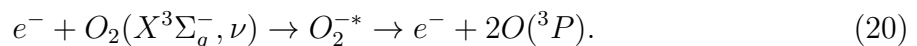


Kuva 10: Happiatomin näkyvän valon aallonpituusalueeseen liittyviä elektronisia viritystiloja. Kuvaan on merkitty lisäksi siirtymät takaisin perustilalle. Perustilalle tapahtuvat siirtymät ovat näkyvän valon emissioalueen ulkopuolella.



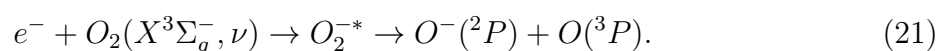
Kuva 11: Typpi-atomin näkyvän valon aallonpituusalueeseen liittyviä elektronisia viritystiloja. Kuvaan on merkitty lisäksi siirtymät takaisin perustilalle. Perustilalle tapahtuvat siirtymät ovat näkyvän valon emissioalueen ulkopuolella.

Plasmassa muodostuu yksittäisiä atomeita ja ioneja dissosiaatioreaktioiden seurauksena. Happimolekyylille on mahdollista tapahtua suora elektronitörmäysdissosiaatio (EID, electron impact dissociation)



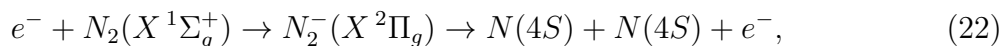
Reaktiossa elektroni törmää perustilalla olevaan happimolekyyliin, minkä seurauksena muodostuu negatiivisesti varattu happimolekyyli. Molekyyli hajoaa nopeasti, jolloin jäljelle jää elektroni ja kaksi happiatomia.

Toinen todennäköinen hajoamisprosessi happimolekyylille matalan lämpötilan laboratorioplasmassa on dissosiativinen elektronin kiinnittyminen (DEA, dissociative electron attachment)



Tässäkin tapauksessa molekyyliin törmäävä elektroni kiinnittyy molekyyliin luoden epästabiliin O_2^* -tilan. DEA-prosessissa tämä välitila hajoaa negatiivisesti varatuksi happi-ioniksi ja perustilan happiatomiksi. Dissosiaatioreaktioiden ja niitä seuraavien atomien elektronisten virittymisten seurauksena plasman emissiospektrissä havaitaan yksittäisten atomien emissioviivoja. Hapen tapauksessa myös neutraalin molekyylien elektroniset viritykset matalilta vibraatiotiloilta johtavat todennäköisesti dissosiaatioon (ks. kuva 13 myöhemmin).

Myös typpimolekyyli voi hajota dissosiaatioreaktiossa



jossa elektroni e^- törmää typpimolekyyliin $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ luoden epävakaan $N_2^-(X^2\Pi_g)$ molekyylin, joka hajoaa kahdeksi $N(4S)$ atomiksi. [22]

Typpimolekyyliille voi tapahtua myös dissosiatiiivinen ionisaatio



missä elektroni törmää typpimolekyyliin N_2 ja reaktiotuotteena muodostuu atomaarinen typpi-ioni N^+ , typpi-atomia N ja kaksi elektronia $2e^-$. [23]

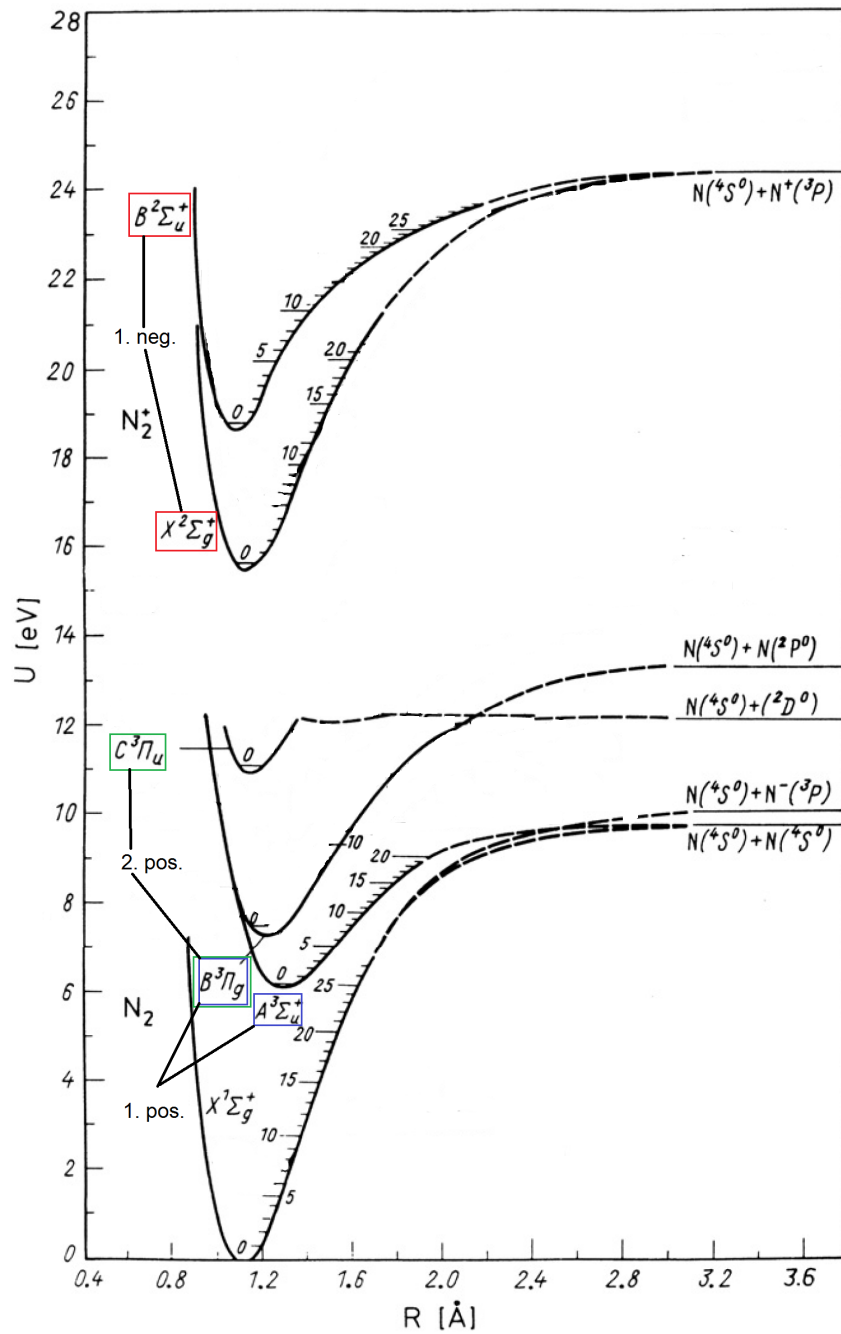
Typpi N_2 ja happi O_2 noudattavat kaksiatomisina molekyyleinä aiemmin esitettyjä molekyylien elektronisten viritysten yhteydessä tapahtuvien vibraatiotilojen muutoksiin liittyviä sääntöjä. Happi- ja typpimolekyylien potentiaalienergiakuopat ydinten välisen etäisyyden funktiona on esitetty kuvissa 12 ja 13. Kuviin merkityt kuopat vastaavat neutraalin ja ionisoituneen molekyylin elektronisia viritystiloja. Kuopille merkityt poikkiviivat vastaavat molekyylin värähtelytiloja. Niin kauan kun molekyylin värähtelyenergia säilyy riittävän pienenä, ytimet ovat sidottuja potentiaalienergiakuopan minimiin ja molekyyli ei dissosioitu vibraatioliikkeen seurauksena.

Koska tässä työssä keskitytään näkyvän valon alueelle, kuviin 12 ja 13 on perustilan ja alimman metastabiilin tilan lisäksi merkitty ne typen ja hapen molekyyläriset viritystilat, joiden välinen energiaero vastaa näkyvän valon emissiota. Typen näkyvän valon spektriin pääasiallisesti vaikuttavat siirtymät ovat: 1. Positiivinen järjestelmä ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$), joka kattaa aallonpituusalueen 478–2531 nm ($\approx 2,59$ – $0,49$ eV); 2. positiivinen järjestelmä $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, joka kattaa aallonpituusalueen 268–546 nm ($\approx 4,63$ – $2,27$ eV) sekä 1. negatiivinen järjestelmä $C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$, joka kattaa aallonpituusalueen 260–587 nm ($\approx 4,77$ – $2,11$ eV). [26] Ensimmäisen negatiivisen järjestelmän sekä ensimmäisen positiivisen järjestelmän emissioalue ylittää osittain näkyvän valon alueen ulkopuolelle eli ko. emissioviitoita ei havaita mittauksissa kokonaisuudessaan.

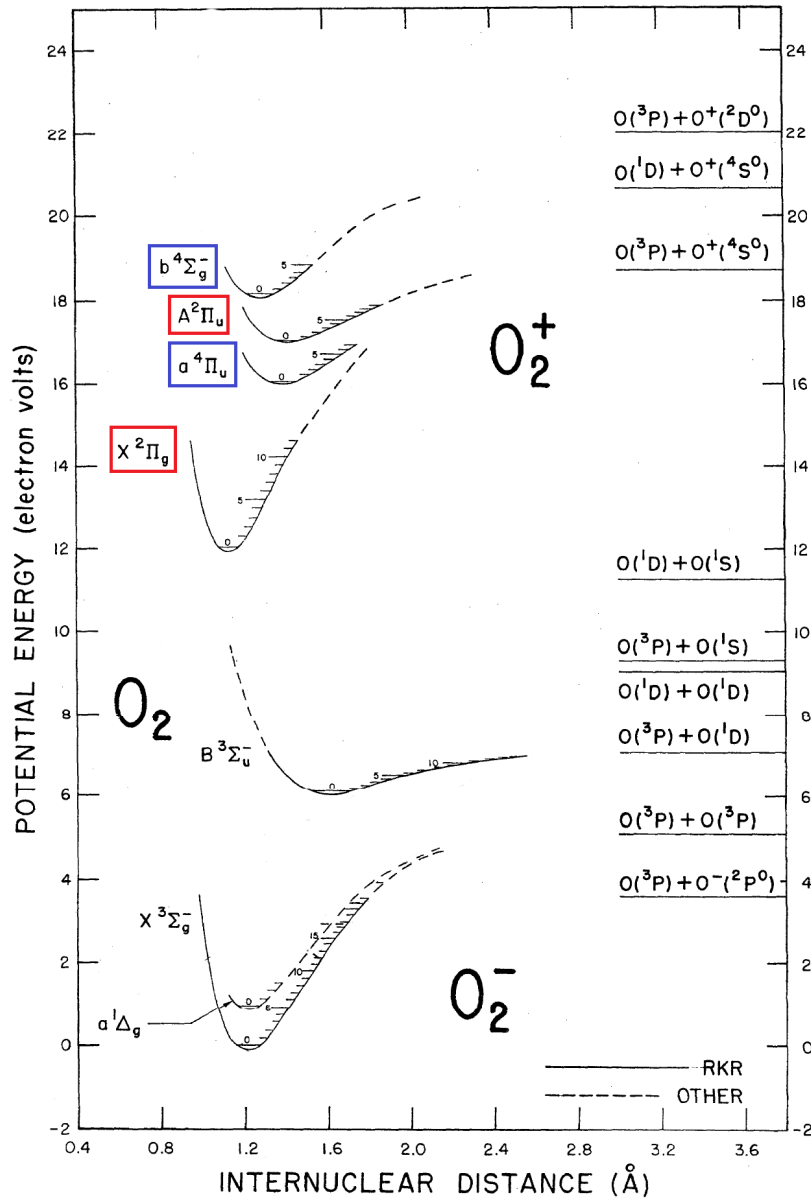
Potentiaalienergiakuvaajista voidaan tulkita siirtymiä ja siirtymissä vapautuvien fotonien energioita. Esimerkkinä käytettäköön typpimolekyylin N_2 ensimmäistä positiivista järjestelmää: $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$. Näiden tilojen välistä energiaeroa vastaavat fotonien energiat kattavat alueen, joka ulottuu näkyvän valon alueelta infrapuna-alueelle. $B^3\Pi_g$ tilan purkautuessa muodostuvan tilan täytyy sijaita kuvaajalla suoraan alaspäin, mikä rajoittaa elektroniseen purkautumiseen liittyviä vibraatiotilojen muutoksia.

Hapen tapauksessa näkyvän valon alueella olevia molekyylärisiä siirtymiä ovat mm. ensimmäinen negatiivinen järjestelmä $b^4\Sigma_g^- - a^4\Pi_{ui}$ (499–653 nm) ja toinen negatiivinen järjestelmä $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ (194–653 nm) (kuva 13). Molemmat em. siirtymät ovat ionisoituneen

happimolekyylin elektronisia siirtymiä. Neutraalin happimolekyylin elektroniset siirtymät ovat epätodennäköisiä, sillä siirtymät matalilta vibraatiotiloilta eivät johda stabiilille viritystilalle, koska potentiaalienergiakuoppien minimi saavutetaan toisistaan huomattavasti poikkeavilla ydinten välisillä etäisyyksillä. Happimolekyyli saattaa liian suuren värähtelyenergian vuoksi. Esimerkkinä 13 perustilalta $X^3\Sigma_g^-$ tilalle $B^3\Sigma_u^-$ virittyvä molekyyli hajoo nopeasti, koska siirtymävalintasääntöjen mukaan $B^3\Sigma_u^-$ -tilalle virittyvä molekyyli päättyy kuvaan merkitylle katkoviivalle, mikä vastaa molekyylin hajoamiseen johtavaa repulsiivista tilaa. Voidaan siis olettaa, että typen tapauksessa näkyvän valon aallonpituusalueella havaitaan sekä neutraalien että ionisoituneiden molekyylin emissioviivoja. Hapen tapauksessa sen sijaan voidaan olettaa, että spektri koostuu pääasiassa atomaarisista emissioviivoista sekä vähemmissä määrin ionisoituneen happimolekyylin viritystilojen purkautumisista.



Kuva 12: Typhen näkyvän valon emissioon johtavat molekyyliviritystilat. Punaisella on merkitty 1. negatiivista, sinisellä 1. positiivista ja vihreällä 2. positiivista järjestelmää. R vastaa kahden ytimen välimatkaa ja U potentiaalienergiaa. Kuopat vastaavat elektronitiloja ja kuoppien pinnalla olevat poikkiviivat värähtelytiloja. Rotaatioitiloja ei ole merkitty kuvaan. [24, s. 3]



Kuva 13: Hapen näkyvän valon molekyyliiviritystilat. Sinisellä on merkitty ensimmäinen negatiivinen järjestelmä. Punaisella on merkitty toinen negatiivinen järjestelmä. Vaaka-akselilla molekyylin kahden atomin välinen etäisyys ja pystyakselilla potentiaalienergia. Kuopat vastaavat elektronitiloja ja kuoppien pinnalla olevat poikkiviivat värähtelytiloja. Rotaatioitiloja ei ole merkitty kuvaan. [25, s. 520]

2.5 Plasman elektroninen nopeusjakauma

Plasman elektronit eivät ole monoenergeettisiä, joten pelkkä vaikutusala ei kuvaa plasmassa tapahtuvia reaktioita. Reaktiotaajuuden laskemiseksi tulee arvioida plasman elektronien nopeusjakaumaa (energiajakaumaa). Jakaumafunktion valinnassa tehdään yleensä tiettyjä oletuksia. Maxwell-Boltzmannin jakaumaa käytettäessä oletetaan järjestelmän olevan termisessä tasapainossa, hiukkasten olevan vuorovaikuttamatta toistensa kanssa ja että järjestelmässä on vain klassisia hiukkasia. Matalan lämpötilan laboratorioplasman tapauksessa varsinkaan terminen tasapaino ei toteudu. Useimmissa tapauksissa plasman hiukkasten oletetaan kuitenkin riittävällä tarkkuudella noudattavan Maxwell-Boltzmannin jakaumafunktiota:

$$f_e(v) = 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_e v^2}{2k T_e}}, \quad (24)$$

missä $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} J/K$ on Boltzmannin vakio, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ elektronin massa, T_e elektronien termodynaaminen lämpötila ja v nopeus. Maxwell-Boltzmannin jakauman etu on, että jakaumalle on määriteltävissä lämpötila, joka kuvaa yksiselitteisesti jakauman leveyttä. Esimerkki Maxwell-Boltzmannin nopeusjakaumasta elektroneille on esitetty kuvassa 14. Hiukkaset ovat todennäköisimmin sillä nopeudella, jonka kohdalla jakauman huippu on. Maxwell-Boltzmannin nopeusjakauman tapauksessa huippu vastaa todennäköisintä nopeutta v_p ja se saadaan asettamalla jakauman derivaatta nopeuden suhteen nollassi:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (25)$$

Jakauman keskiarvo puolestaan vastaa nopeuden keskiarvoa:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{8kT}{\pi m} = \frac{2}{\pi} v_p \quad (26)$$

Suuremmilla elektronien lämpötiloilla funktion huippu madaltuu ja siirtyy suuremmille nopeuksille.

Maxwell-Boltzmannin nopeusjakaumafunktion voi johtaa energiajakaumaksi. Energia voidaan lausua muodossa

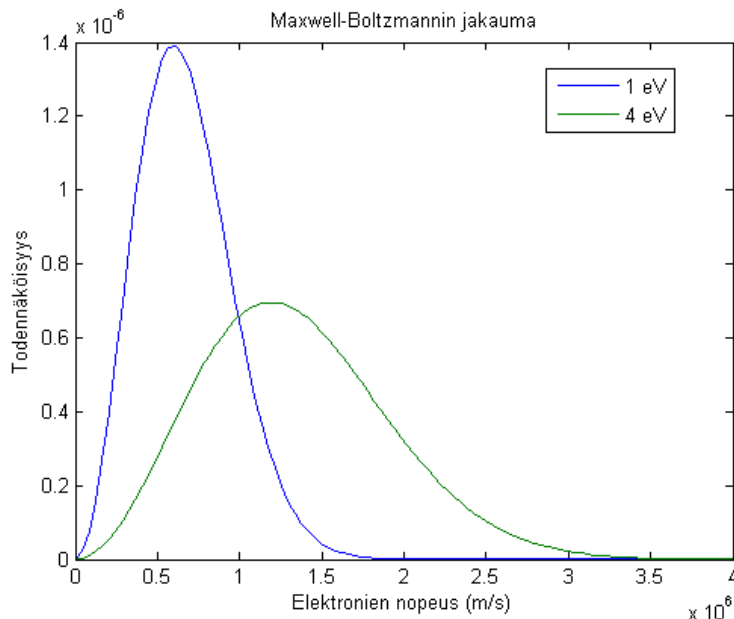
$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2, \quad (27)$$

jonka avulla saadaan energiajakaumafunktiolle:

$$f_E(E) = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (28)$$

kun oletetaan potentiaalienergia nollassi. Todennäköisin energia on energiajakauman derivaatan nollassa

$$E_p = \frac{df_E(E)}{dE} = \frac{kT}{2} = \frac{1}{4} m v_p^2 \quad (29)$$



Kuva 14: Elektronien Maxwell-Boltzmann nopeusjakauma. Sininen jakauma vastaa yhden eV:n lämpötilaa, vihreä neljän.

ja energian keskiarvo on energiajakauman odotusarvo

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f_E(E) dE = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{4} m v_p. \quad (30)$$

Jakaumafunktion avulla voidaan tarkastella plasman eri reaktioiden suhteellista todennäköisyyttä laskemalla ns. tuottotaajuuskerroin, jota käsitellään seuraavassa luvussa.

2.6 Tuottotaajuuskerroin

Laskettaessa tietyn reaktion vaikutusalan ja elektronien nopeuden odotusarvo, saadaan *tuottotaajuuskerroin*. Tuottotaajuuskerrointa tarvitaan laskettaessa esimerkiksi ionisaation tai eksitaation reaktiotaajuutta R tilavuusyksikköä kohti, joka määritellään:

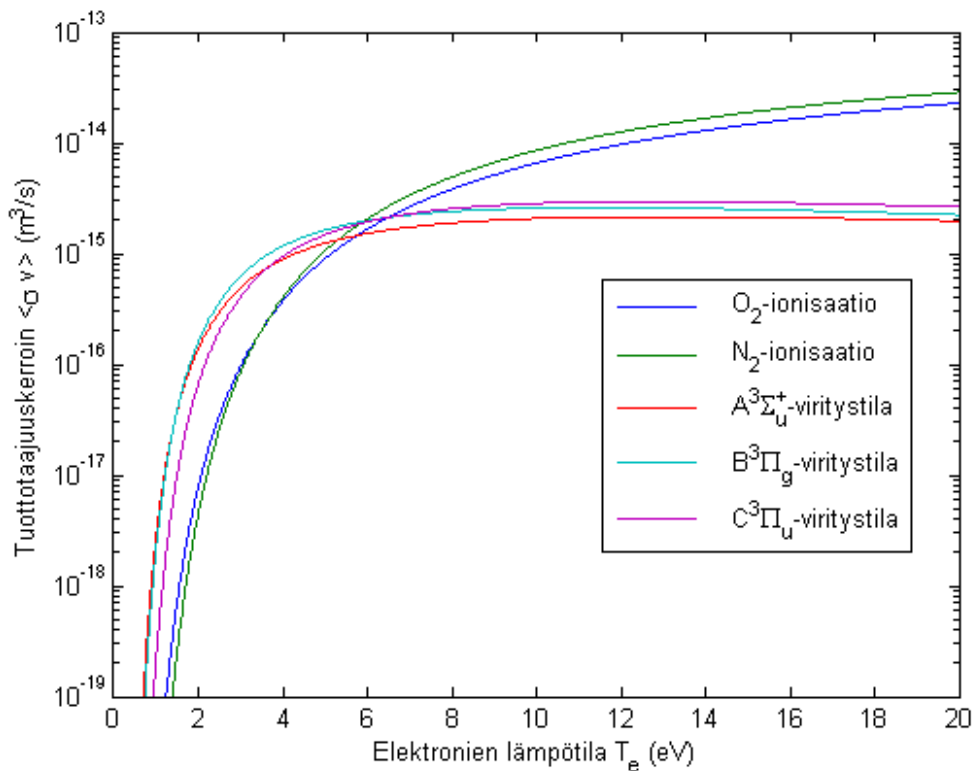
$$R = n_e n_n \int f_e(v) v \sigma(v) dv = n_e n_n \langle \sigma v \rangle. \quad (31)$$

missä n_e on elektronitiheys (lukumäärä), n_n neutraalien hiukkasten tiheys (lukumäärä), $f_e(v)$ elektronien nopeusjakauma (EDVF), v elektronien nopeus ja σ prosessin vaikutusala. Yhtälö olettaa neutraalien hiukkasten olevan stationäärisiä eli neutraalien hiukkasten nopeuden olevan mitätön verrattuna elektronien nopeuteen. Maxwell-Boltzmann nopeusjakaumalle pätee yhtälö

$$\langle \sigma v \rangle = 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e} \right)^{\frac{3}{2}} \int v^3 \sigma(v) e^{-\frac{m_e v^2}{2k T_e}} dv. \quad (32)$$

Kuvassa 15 on esitetty tuottotaajuuskertoimet hapen ja typen ionisaatiolle [27, s. 10] [28, s. 47-48] sekä eräille typen näkyvän valon emissiota aiheuttaville eksitaatioreaktioille [28,

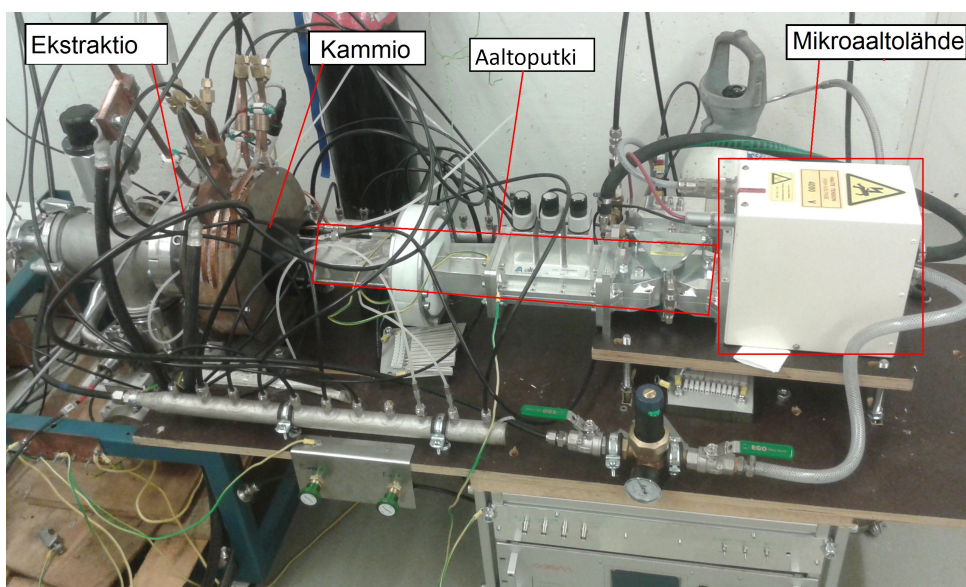
s. 39-40]. Tulokset on laskettu hyödyntämällä lähteistä [28, s. 39-40,47-48] ja [27, s. 10] saatuja vaikutusaloja, jotka on integroitu numeerisesti Maxwell-Boltzmann nopeusjakaumaa käyttäen. Parametrina on käytetty plasman lämpötilaa T_e . Kuvassa huomionarvoista on, että n. 5eV:n energialla ionisaatioreaktio tulee todennäköisemmäksi verrattuna tarkasteltuihin eksitaatioreaktioihin. Tuottotaajuuskertoimien lämpötilariippuvuutta voidaan hyödyntää tulkittaessa mitattuja emissiospektrejä ja päätellessä eri parametrien (teho, paine, magneettikenttä) vaikutusta matalan lämpötilan plasman ominaisuuksiin.



Kuva 15: Tuottotaajuuskertoimet hapen ja typen ionisaatiolle sekä typen tietyille eksitaatioille molekyylin perustilalta elektronien lämpötilan funktiona.

Mittauslaitteisto

Mittauksissa tarkasteltavat happi- ja typpiplasmat tuotetaan ja niitä ylläpidetään mikroaaltoplasماغeneraattorilla (kuva 16). Mikroaaltoplasماغeneraattoriin on kytketty valokuidun kautta spektrometri, joka mittaa valon spektrin ja lähettää sen tietokoneelle. Tässä luvussa tutustutaan mikroaaltoplasماغeneraattorin toimintaperiaatteeseen ja esitellään laitteiston osat ja mittausasetelma.



Kuva 16: Valokuva mikroaaltoplasماغeneraattorista osineen.

3.1 Mikroaaltoplasماغeneraattorin toimintaperiaate

Mikroaaltoplasماغeneraattorin toiminta perustuu elektronien ja mikroaaltojen vuorovaikutukseen ulkoisessa magneettikentässä. Plasma muodostuu vapaiden elektronien absorboidessa mikroaaltojen energiaa ns. resonanssipinnalla, jolloin niiden energia ylittää neutraalin kaasun atomien tai molekyylien ionisaatiopotentiaalin. Resonanssipinnaksi kutsutaan sitä tilavuutta, jossa vapaiden elektronien kiertotaajuus magneettikentässä ω_c (myös syklotronitaajuus) on sama kuin mikroaaltojen taajuus ω_{RF} . Resonanssiehto voidaan siis kirjoittaa

$$\omega_{RF} = \omega_c = \frac{eB}{m_e}, \quad (33)$$

missä e on alkeisvaraus, B_{ECR} magneettikentän vuontiheys resonanssipinnalla ja m_e elektronin massa. Magneettikentän vuontiheys resonanssipinnalla voidaan laskea yhtälöstä

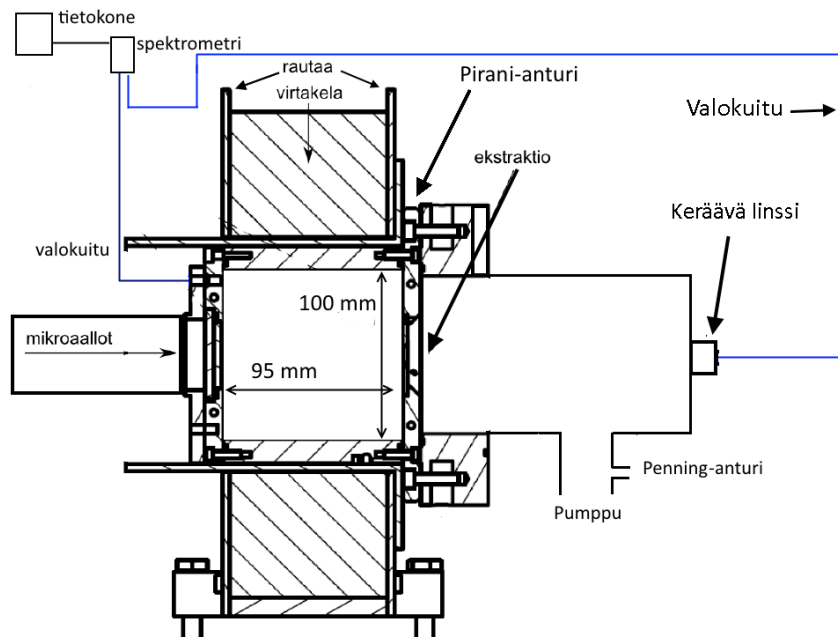
$$B_{ECR} = \frac{\omega_{RF} m_e}{e}. \quad (34)$$

Resonanssipinnalla elektronien magneettikentän suuntainen nopeuskomponentti v_{\parallel} ei muutu, mutta sitä vasten kohtisuorassa oleva nopeuskomponentti v_{\perp} kasvaa voimakkaasti elektronien absorboidessa mikroaaltojen energiaa. Tämän vuorovaikutuksen seurauksena elektronien energia kasvaa, jolloin ionisaatioon johtavien törmäysten todennäköisyys (ionisaation vaikutusala) kasvaa. [1]

Plasman ylläpitämisessä tärkeää on magneettikentän voimakkuuden lisäksi mikroaaltojen jatkuva syöttö, koska elektronit menettävät törmäyksissä energiaansa. Jatkuva mikroaaltosyöttö ylläpitää elektronien energiajakaumaa, jolloin kaasun ionisaatioasteesta tulee pysyvä huolimatta varattujen hiukkasten väistämättömistä häviöistä. [1]

3.2 Plasmalähteen osat

Mikroaaltoplasماغeneraattorin (kuva 17) tärkeimpiä osia ovat *plasmakammio*, jossa kaasu ionisoidaan ja *mikroaaltolähde* (magnetroni), joka lähettää sähkömagneettista säteilyä mikroaaltojen aallonpituudella (ks. kuva 1) sekä *solenoidi*, joka luo kaasun elektronien lämmitystä tehostavan resonanssipinnan muodostamiseen vaadittavan magneettikentän. Magneettikenttä myös pitää plasmaa irti kammion seinistä parantaen laitteen tehokkuutta. Kammiossa olevaan tyhjiöön syötetään neutraalia kaasua. Kaasussa olevia elektroneja lämmittävät mikroaallot ohjataan plasmakammioon kvartsi-ikkunan ja boorinitridistä valmistetun suojalevyn läpi laitteen injektio päästä.

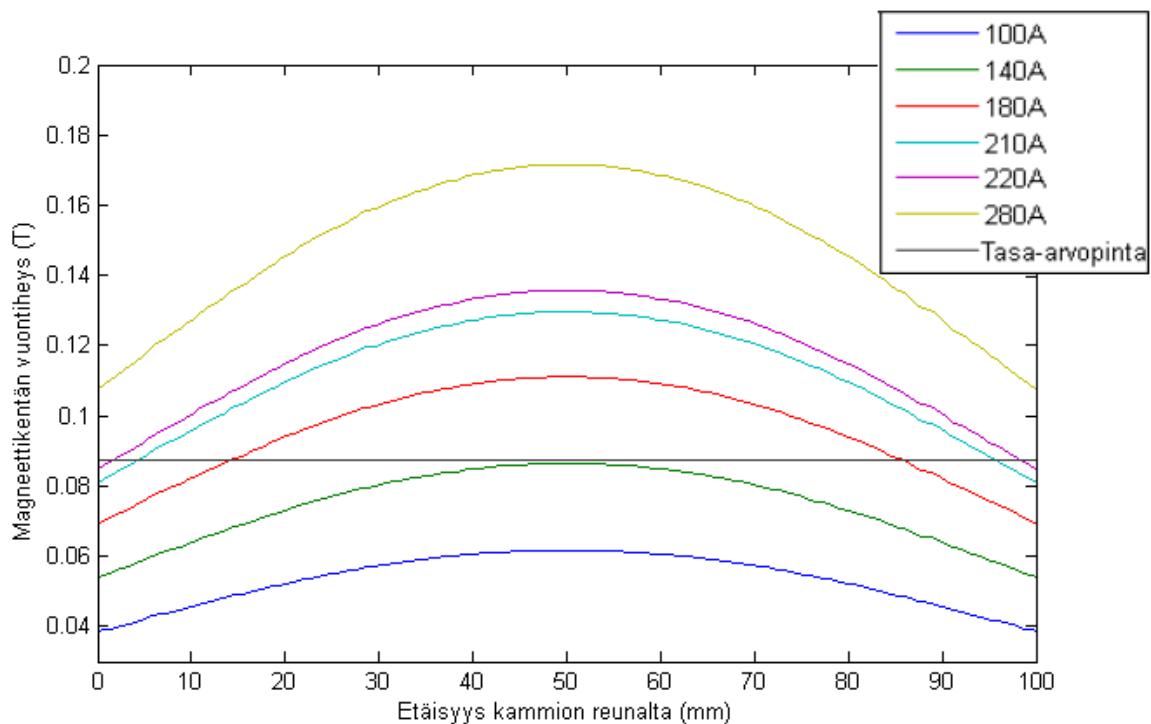


Kuva 17: Mikroaaltoplasماغeneraattorin rakenne, optisten valokuituporttien sijainti plasmakammioon nähden, sekä paineanturien sijainnit.

Plasmakammio on alumiinista tehty, sylinterin muotoinen ontto säiliö. Kammio on 95 mm pitkä ja sen halkaisija on 100 mm. Kammion seinät lämpenevät hiukkasten törmäyksien sekä mikroaaltojen absorptioon seurauksena. Kammion seinämien jäädyttämiseen käytetään vettä. Kammio on toimintavalmiudessa paineessa 10^{-3} mbar. Kammioon syötetään mikroaalloja magnetronilla, jonka maksimiteho on 1400 W ja taajuus 2,45 GHz, jota vastaava resonanssikentän vuontiheyden arvo yhtälöstä (34) laskettuna on 87,5 mT. *Magnetronilla* tuotetut mikroaallot ohjataan aaltoputkella kammioon. Osa mikroaaltojen tehosta

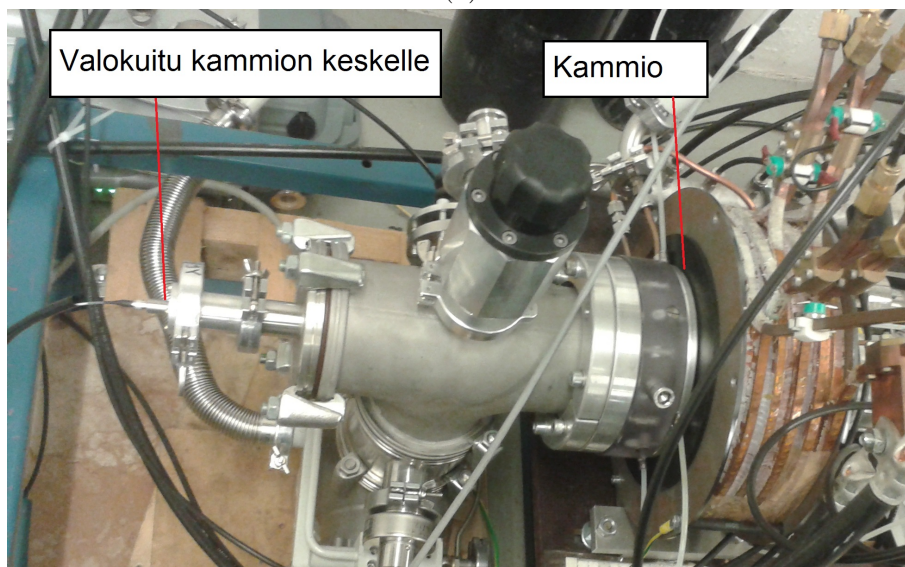
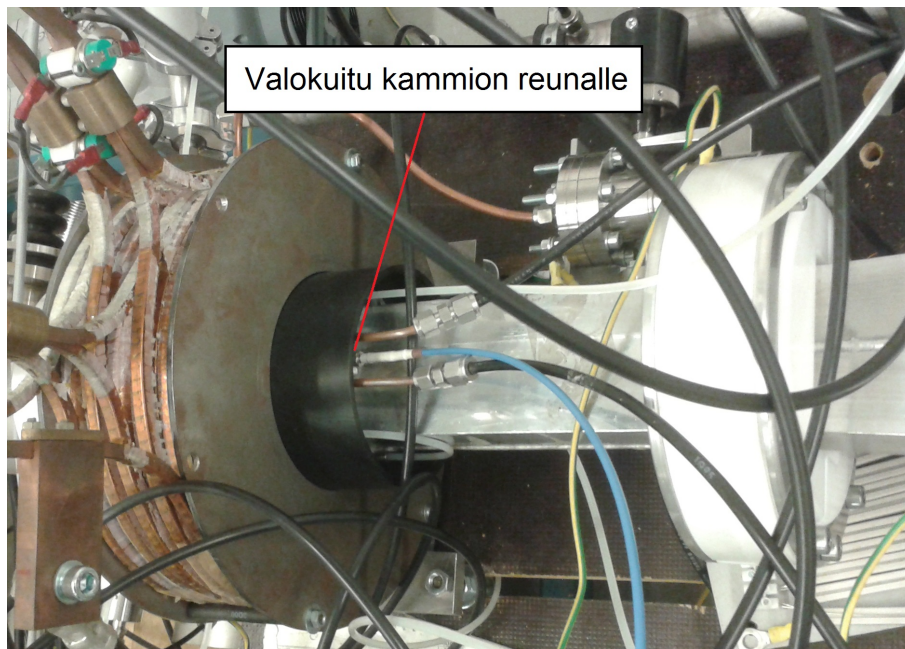
absorboituu aaltoputkeen ennen kuin aallot kulkeutuvat kammioon. Mittauksissa on kirjattu magnetronista lähteneiden mikroaallojen teho. Plasmaan päätyvien mikroaallojen tehoa ei siis tunneta tarkasti. Kammion ulkopuolella ekstraktiopäässä on kestromagneetit, jotka estävät plasman diffuusion ulos kammioista. Kammion ympärillä on 80:n kierroksen kuparinen solenoidi. Solenoidin päihin asetetut rautalevyt ohjaavat ja voimistavat magneettikenttää plasmakammiossa, jolloin resonanssiehdon täyttävä magneettikenttä saavutetaan pienemmällä solenoidin virralla verrattuna tilanteeseen ilman rautalevyjä.

Kuvassa 18 on esitetty plasmakammion magneettikentän vuontiheyksiä eri solenoidin virran arvoilla. Kuvaan on merkitty myös resonanssipinta, jolla kentän voimakkuus on 87,5 mT. Kuvassa 19 on esitetty resonanssipinnan sijainti solenoidin virran funktiona. 100 A:n virralla kammiossa olevan magneettivuon tiheyden arvo on niin pieni, ettei resonanssipintaa muodostu kammion sisälle. 140 A:n virralla resonanssipinta on muodostunut plasmakammioon, mutta se ei ole yhtenäinen eli ideaalisen muotoinen eikä se sijaitse lähellä päätyä, josta mikroaallot ohjataan kammioon. Kun solenoidin virta on 180 A, on resonanssipinta muodostunut kammioon, mutta se on paljon kauempana kuin ideaalita-pauksessa 210 A. Solenoidin virran arvolla 220 A resonanssipinta on lähestulkoon kadonnut kammioista. Solenoidin virran arvolla 280 A kammiossa olevan magneettivuon tiheyden arvo niin suuri, ettei resonanssipintaa muodostu kammion sisälle. Kuvien 19 ja 18 magneettivuon tiheydet on laskettu ja piirretty FEMM 4.2 -ohjelmaa käyttäen.

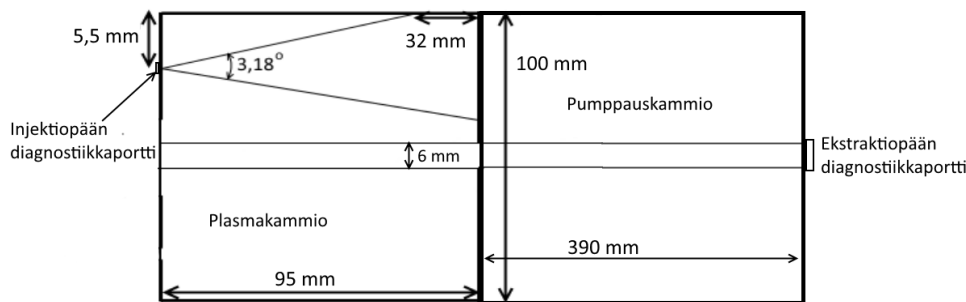


Kuva 18: Magneettikentän vuontiheydet solenoidin virran funktiona kammion akselilta injektiopäästä ekstraktiopäähän. Magneettikentän vuontiheyden arvo 87,5 mT vastaa resonanssikenttää. Resonanssipinnan etäisyys kammion päädyistä nähdään kunkin parametria kuvaavan funktion ja resonanssikenttää kuvaavan viivan leikkauspisteistä.

Mittauksissa tarkasteltiin plasman valoemissiota sekä laitteen injektio päästä että ekstraktio päästä. Kuvassa 20 on esitetty molempien päätyjen diagnostiikkaporttien ja valokuitujen sijoittuminen plasmageneraattoriin nähden. Kuvassa 21 on esitetty kammion molemmilta puolilta valoa keräävien valokuitujen ”näkemä” plasmatilavuus. Injektio päään valokuitu sijoittuu kammion ylälaitaan 5,5 mm:n etäisyydelle kammion seinämästä. Tämän diagnostiikkaportin kautta havainnoitava plasmatilavuus on $V_{inj} = 6,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Ekstraktio päään diagnostiikkaportti ei ole suorassa yhteydessä plasmakammioon vaan sijaitsee pumppauskammion päädyssä n. 39 cm:n etäisyydellä plasmakammion ekstraktio päädyssä olevasta 6 mm:n reiästä. Täten ekstraktio päädyn diagnostiikkaportista havainnoitava plasmatilavuus on kammion keskiakselin ympärille muodostuva sylinteri, jonka tilavuus on $V_{ekstr} = 2,69 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.



Kuva 20: Valokuitujen sijainnit a) injektio­päässä, b) ekstraktio­päässä.



Kuva 21: Havainnekuva mittausgeometriasta.

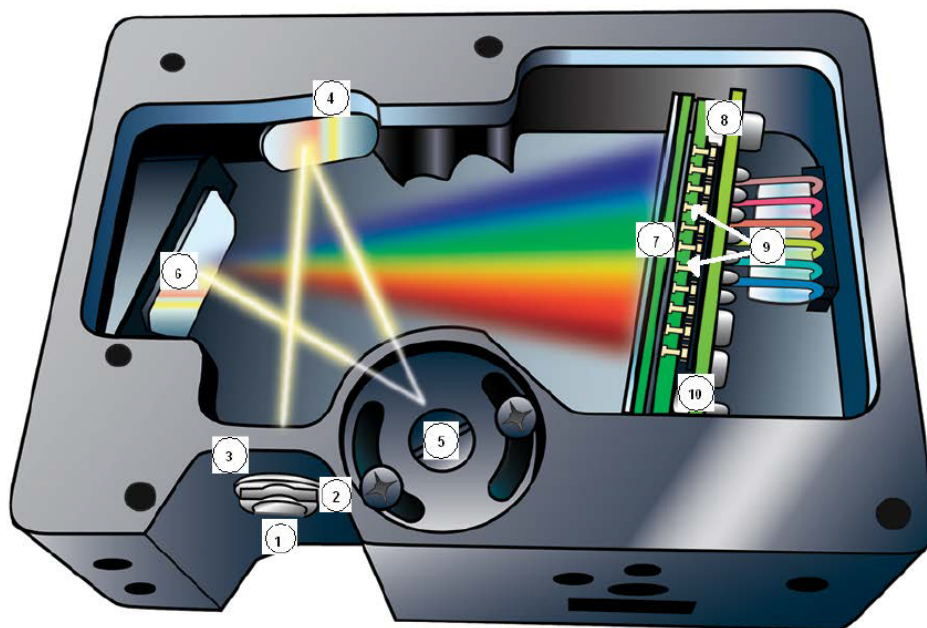
3.3 Spektrometri

Optisen emissiospektrometrian yleisenä toimintaperiaatena on valon aallonpituuksien erottaminen toisistaan diffraktiivista optiikkaa hyödyntäen. Tyypillisesti valo ohjataan spektrometriin ns. sisäänuloaukosta, jonka jälkeen se osuu johonkin diffraktoivaan elementtiin (hila). Diffraktoitunut valo ohjataan laitteen ulostuloaukkoon tai suoraan havaittimeen, joka muuttaa fotonit sähköiseksi signaaliksi.

Tässä työssä käytetään OCEAN Optics USB2000+UV-VIS -spektrometriä. Kyseinen spektrometri on esitetty kuvassa 22. Sisäänuloaukosta laitteeseen saapuva valo ohjataan yhdensuuntaistavan peilin kautta diffraktiiviseen hilaan (600 viivaa/mm). Vuorovaikuttaessaan hilan kanssa eri aallonpituudet taittuvat eri kulmiin ja valo ohjataan hajottavaan peiliin, joka korostaa eri aallonpituuksien hajontaa. Peilistä heijastuva valo ohjataan havaitsinlevylle eli 2048-elementtiselle CCD (Charge-Coupled Device) -kennolle. [29, s. 1]

CCD-spektrometrissä on yksiulotteinen kenno piivalohavaintimia. Kun valo osuu havaittimeen, joita kutsutaan myös pikseleiksi, havaitsin kerää elektroneja suoraan suhteessa saapuneen valon intensiteettiin. Kuvassa 23 on esitetty CCD-kennon yhden pikselin rakenne. Yhdessä pikselissä on kolme potentiaaliporttia L1, L2 ja L3. Kun foton osuu elektrodiin L2, elektrodin ympäristössä olevaan potentiaalikuoppaan siirtyy elektroni. Samalla positiivinen aukko siirtyy potentiaalikuopasta pois. Ennen kuin potentiaalikuoppa täyttyy elektroneista, järjestelmä suljetaan. Sulkemisen jälkeen varaus siirretään pois CCD-kennosta. Kuvassa 24 on esitetty varauksensierro porttien L1, L2 ja L3 avulla. Potentiaalikuoppa varauksineen siirtyy porttien L2 ja L3 väliin, kun L3 ja L2 pidetään korkeassa potentiaalissa. Kaikkien pikseleiden varaukset siirretään lukijarekisterille. Rekisteri huomioi pikselin paikan rekisteröimällä järjestyksen, jossa varaukset saapuvat rekisteriin. Potentiaalit nollataan ennen järjestelmän avaamista uudelleen.

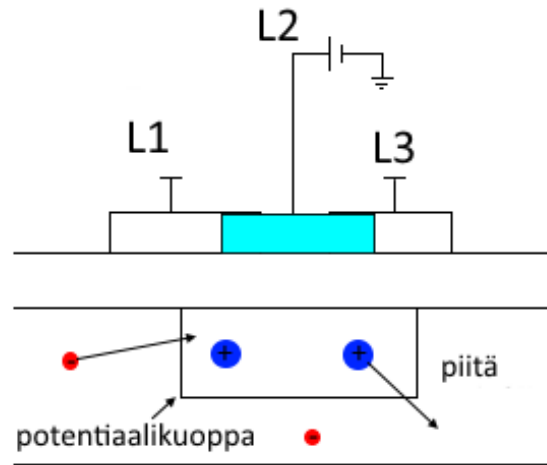
CCD-kennon resoluutio määräytyy piivalohavaintinten koosta sekä pikseleiden välimatkasta. Tässä työssä käytetyn spektrometrin tarkkuus ei riitä rotaatioviritystilojen purkauksien käsittelyyn. Sen sijaan keskitytään tarkastelemaan elektroni- ja värähtelyvirityksiä ja näiden purkauksia. CCD-kennoilla tyypillinen havaittava aallonpituusalue on 400–1050 nm. Kyseistä aallonpituusaluetta voidaan kasvattaa loisteaineella, joka muuntaa lyhyet aallonpituudet näkyväksi valoksi, kattamaan aallonpituusalue 1,5–1050 nm. Tässä työssä käytettävässä spektrometrissä aallonpituusalue on 300–900nm, joka kattaa koko näkyvän valon alueen. [29, s. 2] Kuvassa 25 on esitetty aallonpituuksien jakaminen pikseleille. Laite toimii siten, että CCD:lle valoa suuntaava peili ohjaa eri aallonpituudet eri pikseleille. Puolijohdekomponenteista johtuen CCD:n toiminta on vahvasti sidoksissa läm-



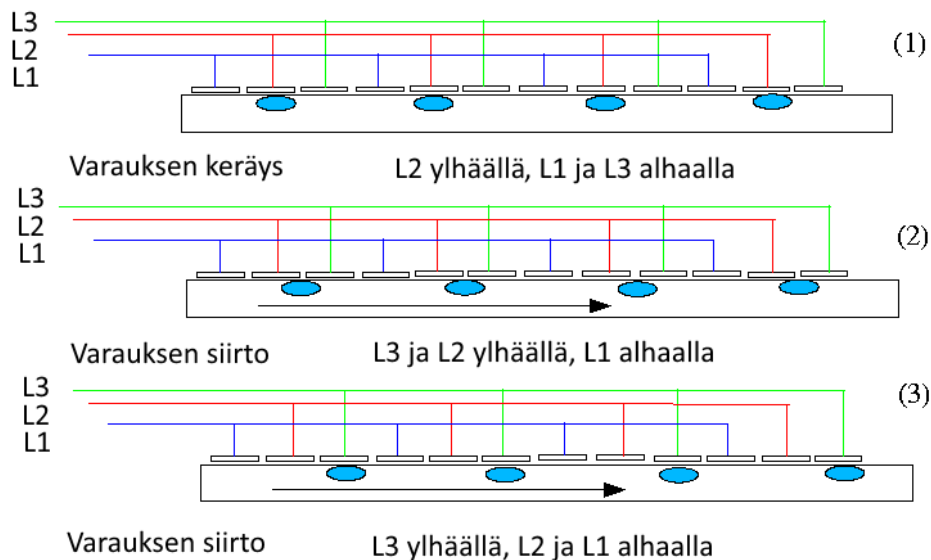
Kuva 22: Ocean Optics USB2000+ UV-VIS spektrometrin toimintaperiaate. 1. Valo tulee valokuitua pitkin laitteeseen. 2. Rako rajoittaa sisääntulevaa valoa ja säätelee spektrin resoluutiota 3. suodin rajoittaa optista säteilyä ennaltamäärätylle aallonpituusalueelle. 4. Kollimoiva peili keskittää valon hilaa kohti. 5. Hila ohjaa valon kohti keskittävää peiliä. 6. Keskittävä peili keskittää valon havaitsinlevylle. 7. Ennen havaitsinlevyä oleva keräävä linssi. 8. Havaitsinlevy (CCD-kenno) muuttaa kuvan digitaalisiksi. 9. Ylimääräiset suotimet. [29, s. 15-16]

pötilaan, koska puolijohdekomponenttien energia-aukon koko muuttuu aineen lämpötilan funktiona.

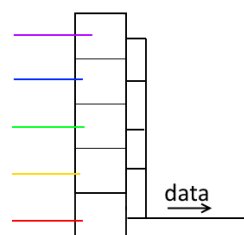
Spektrometrin toimintaa ohjataan ja data kerätään talteen tietokoneella, jolla voidaan mm. säätää laitteiston integrointiaikaa. Integrointiajalla tarkoitetaan yksittäisen spektrin sisältämän datan keruu-aikaa. Suuremmalla integrointiajalla spektrin suhteellinen intensiteetti kasvaa (vrt. kameran valotusaika). Mittausdata tallennettiin .csv-muotoisiin tiedostoihin spektrometrin valmistajan tuottamalla ohjelmistolla. Mittauksissa huomioitiin emissiospektrin mahdollinen saturoituminen pääasiassa säätämällä integrointiaikaa. Tämän lisäksi spektrin saturoitumisen estämiseksi injektio-päästä kerättyä valoa suodatettiin valokuidun päähän asetettavalla kollimaattorilla, jonka aukon halkaisija $d \ll 1$ mm, eli huomattavasti pienempi kuin valokuidun halkaisija n. 1 mm. Ekstraktio-päästä mitattu valo ohjattiin suoraan valokuituun ilman että sen päähän asetettiin kollimaattoria.



Kuva 23: Yksinkertaisen CCD kennon rakenne. Kuva on tehty käyttäen apuna lähdettä [30, s. 367].



Kuva 24: Varauksen siirto CCD-kennossa. Tilanteessa (1) varaus on portilla L2, jolloin porteissa L1 ja L3 on matala potentiaali. Tilanteessa (2) potentiaalikuoppa varauksineen siirtyy porttien L2 ja L3 väliin, kun L3 ja L2 ovat korkeassa potentiaalissa. Tilanteessa (3) L2 on matalassa potentiaalissa, jolloin varaus on siirtynyt kokonaan portille L3. [31].



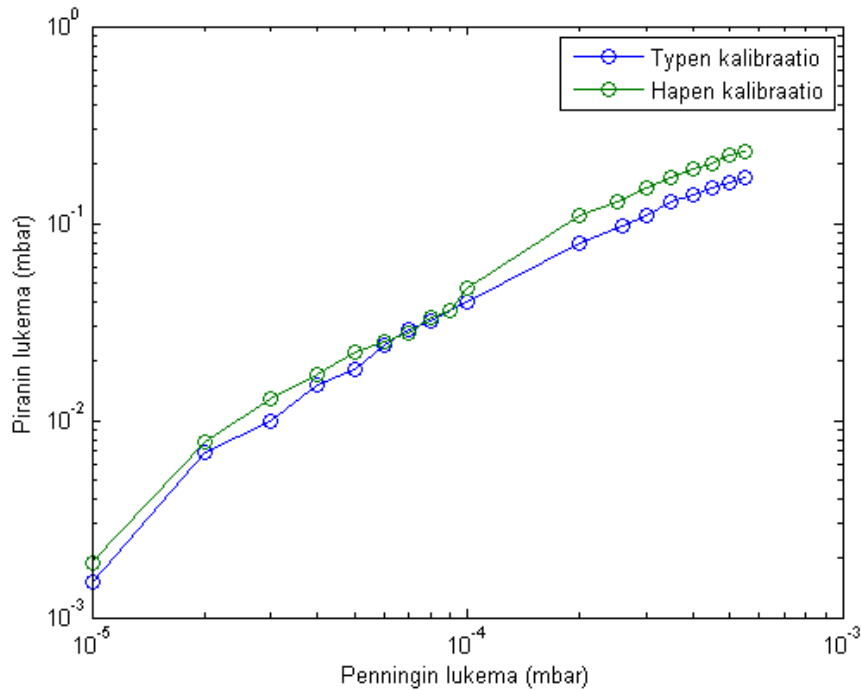
Kuva 25: CCD kennon toiminta yksinkertaistettuna. Tietty aallonpituus ohjataan tiettyyn pikseliin. Pikseliin osuva valonsäde aiheuttaa varauksen, joka digitoidaan ja kuljetetaan sitten tietokoneelle.

Mittaukset ja tulosten analysointi

Mittauksia suoritettiin happi- ja typpiplasmoilla tarkastelemalla mikroaaltoplasماغeneraattorin magneettikentän, paineen ja tehon vaikutusta emissiospektreihin.

4.1 Paineantureiden keskinäinen kalibrointi

Mittaukset aloitettiin kalibroimalla kahden paineanturin väliset lukemat (sijainnit kuvassa 17). Kalibrointi suoritettiin, koska tietyissä tilanteissa mikroaaltoplasماغeneraattorin plasmakammio halutaan asettaa jännitteeseen eli biasoida suhteessa muuhun laitteistoon. Tällöin plasmakammion painetta ei pystytä mittaamaan siihen kytketyllä Pirani-anturilla, jonka lukuyksikkö tulee pitää kytkettynä maapotentiaaliin. Penning-anturi, jonka avulla paine saadaan luettua laitteen operoinnin aikana riippumatta kammion potentiaalista, puolestaan ei mittaa kammion painetta. Neutraalin kaasun paineen mittaamiseksi plasmakammiossa antureiden lukemien välille tulee mitata muuntotaulukko (kalibraatio). Kummallekin mittauksissa käytetylle kaasulle suoritettiin oma kalibraatio. Kuvassa 26 on esitetty happi- ja typpiplasmojen kalibraatio Penningin ja Piranin antureiden välillä. Jatkossa tässä työssä viitataan ainoastaan Penning-anturin lukemasta kalibraation avulla laskettuihin plasmakammion paineisiin. Taulukkoon 1 on koottu mittauspisteinä käytettyjen paineiden painelukemat hapelle ja typelle.



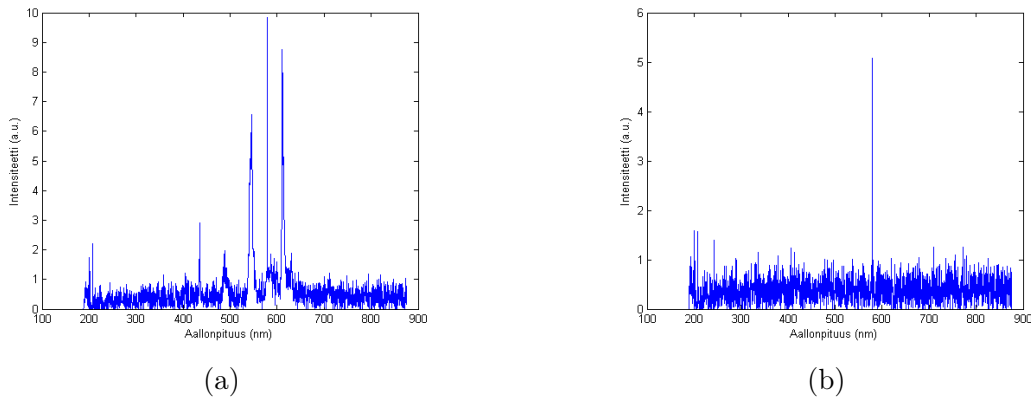
Kuva 26: Paineantureiden lukemien kalibraatiot typelle N_2 ja hapelle O_2 . X-akselilla on Penningin anturin lukema ja y-akselilla vastaava Piranin anturin lukema.

Taulukko 1: Mittauksissa käytetyt plasmakammioista mitatut paineet (Pirani) ja niitä vastaavat Penning-anturin lukemat hapelle ja typelle.

Typpi		Happi	
Pirani (mbar)	Penning (mbar)	Pirani (mbar)	Penning (mbar)
1,5e-3	1e-5	1,9e-3	1e-5
1,8e-2	5e-5	2,2e-2	5e-5
4,0e-2	1e-4	4,7e-2	1e-4
1,6e-1	5e-4	2,2e-1	5e-4

4.2 Emissiospektrien taustakohina

Mittauksissa tulee huomioida kohina, joka aiheutuu valokuidun läpi vuotavasta taustavalosta sekä plasmageneraattorin ekstraktio- ja injektio-pään ikkunoista. Injektio-päästä mitattu data kerättiin eri valokuidulla kuin ekstraktio-päästä. Mittauslaitteiston taustakohina, joka on mitattu ilman plasmatausta, on esitetty kuvissa 27b ja 27a. Injektio-pään valokuitu päästää läpi laboratorion valaisemiseen käytettävien loisteputkien valoa, joten taustakohina ei ole välttämättä vakio. Kohinan intensiteetti ei ole kummissakaan tapauksessa merkittävän suuri verrattuna plasmasta mitattujen spektrien emissioviivojen intensiteetteihin. Analysoinnissa keskitytään spektrin suurempiin huippuihin tai spektrin muodon muutoksiin, joten kohinan vaikutus on tulosten analysoinnin kannalta vähäinen. Taustamittauksissa käytetty integroimisaika (100 ms) on pitkä verrattuna tyypilliseen varsinaisissa mittauksissa käytettyyn integroimisaikaan (15–40 ms). Integrointiajalla normitettu taustakohina on vähennetty kaikista mittaustuloksista.



Kuva 27: a) Ekstraktiopään optisesta portista mitattu taustakohina. b) Injektiopään optisesta portista mitattu taustakohina. Aallonpituudella 579 nm esiintyvä terävä piikki johdetaan spektrometrin CCD-kennon rikkoutuneesta pikselistä.

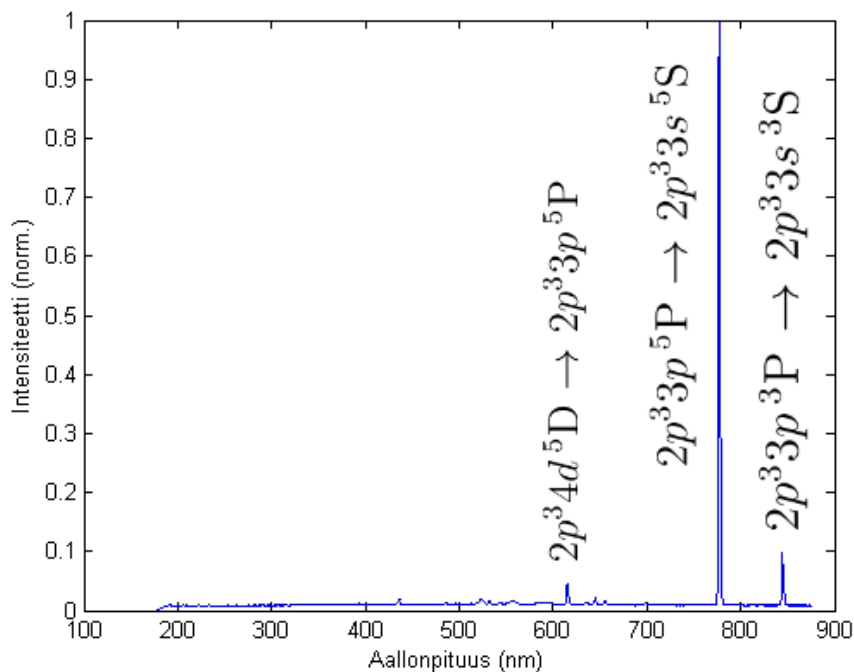
4.3 Mittaustulokset ja analyysi

Mittauksissa tarkastellaan happi- ja typpiplasmojen näkyvän valon alueen emissiospekttriä. Muutettavia parametreja ovat plasmakammioon syötettävien mikroaaltojen teho (0–1,4 kW), plasmakammiossa olevan neutraalin kaasun paine (happiplasmalla $1,9 \cdot 10^{-3} - 2,2 \cdot 10^{-1}$ mbar ja typpiplasmalla $1,5 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-1}$ mbar) sekä magneettikentän luovan solenoidin läpi kulkeva sähkövirta (100–280 A) eli magneettikentän voimakkuus. Happiplasmalle ominainen emissiospekttri on esitetty kuvassa 28, jossa näkyy kaksi intensiivistä emissioviivaa; 777 nm:n aallonpituudella havaittava $2p^33p^5P \rightarrow 2p^33s^5S$ -emissioviiva ja 844 nm:n aallonpituudella havaittava $2p^33p^3P \rightarrow 2p^33s^3S$ -emissioviiva. Lisäksi havaitaan 615 nm:n aallonpituudella intensiteetiltään heikompi $2p^34d^5D \rightarrow 2p^33p^5P$ emissioviiva.

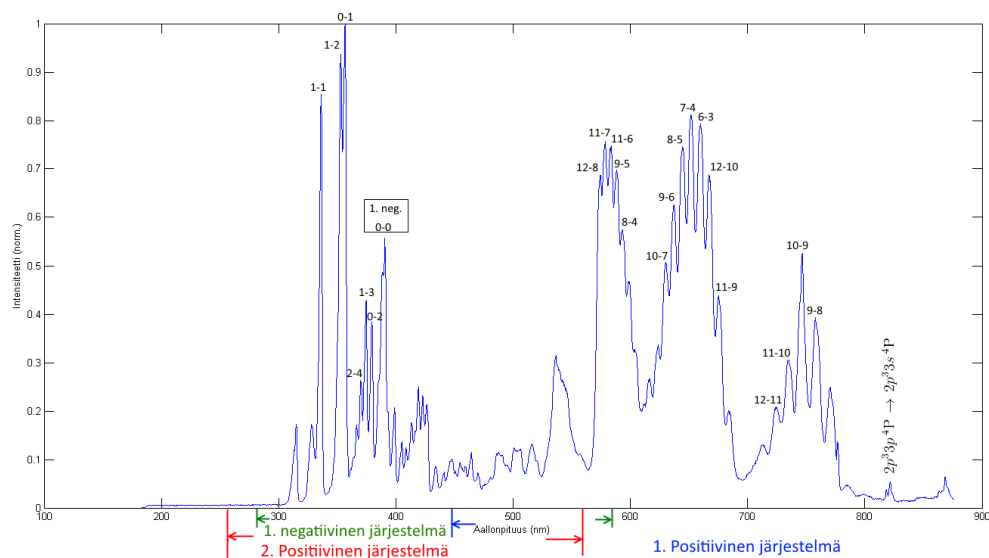
Atomaarisen emission intensiteetistä voidaan päätellä, että happiplasmassa tapahtuu merkittävässä määrin luvussa 2.4 esitettyjä dissosiaatioreaktioita. Tällöin happiplasmassa voidaan olettaa esiintyvän huomattava määrä myös negatiivisia O^- -ioneja.

Typpiplasmalle ominainen emissiospekttri on esitetty kuvassa 29, johon on merkitty joitakin vibraatiotilojen muutoksia neutraalin typpimolekyylin 1. ja 2. positiivisesta järjestelmästä sekä molekyläärin ionin 1. negatiivisesta järjestelmästä. 1. positiivisen järjestelmän emissiota havaitaan aallonpituusalueella 550–800 nm, 2. positiivisen järjestelmän emissiota aallonpituusalueella 300–450 nm ja 1. negatiivisen järjestelmän emissiota puolestaan alueella 286–587 nm.

Emissiospekttrin avulla voidaan päätellä plasmassa olevan sinne ohjatun typen lisäksi myös muita alkuaineita. Esimerkiksi 777:n nanometrinen aallonpituudella on havaittavissa hapelle ominainen $2p^33p^5P \rightarrow 2p^33s^5S$ -emissioviiva. Hapen emissioita ilmenee käytännössä kaikissa kammiassa tuotettavissa plasmoissa, sillä happi muodostaa oksideja muiden aineiden kanssa. Oksidoitumista tapahtuu esimerkiksi laitteen huollon yhteydessä. Oksideja voi muodostua ainakin kammion (Al) seinämien kanssa, jolloin reaktio tuottaa alumiinioksidia Al_2O_3 . Kammiassa on todennäköisesti myös vetyä, jolla on intensiivinen emissioviiva näkyvän valon alueella 656 nm aallonpituudella. Kyseisen aallonpituuden läheisyydessä ($\Delta\lambda < 3$ nm) on myös typen 1. positiivisen järjestelmän emissiota. Typen emissio on kuitenkin intensiivisempää kuin jäännöskaasujen ja epäpuhtauksien emissio.



Kuva 28: Happiplasman tyypillinen normitettu emissiospektri.



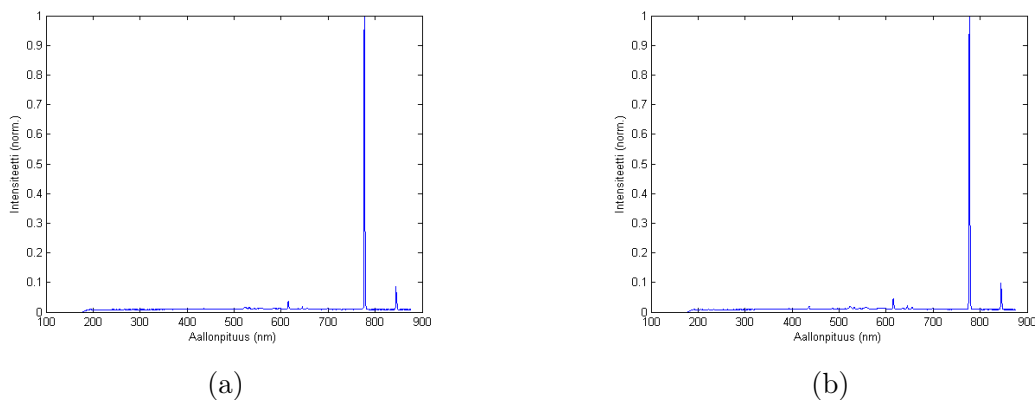
Kuva 29: Typpiplasman tyypillinen normitettu emissiospektri. Vibraatiotiloille on käytetty notaatiota $v' - v''$ (esim 0 - 1), missä v' on ylemmän elektronisen tilan vibraatiotila ja v'' alemman elektronisen tilan vibraatiotila. Eri aallonpituudella havaittavaan emissioon liittyvät vibraatiotilojen muutokset on saatu lähteestä [26].

4.3.1 Happi- ja tyypiplasman valoemissio plasmageneraattorin injektioista ja ekstraktiosta mitattuna

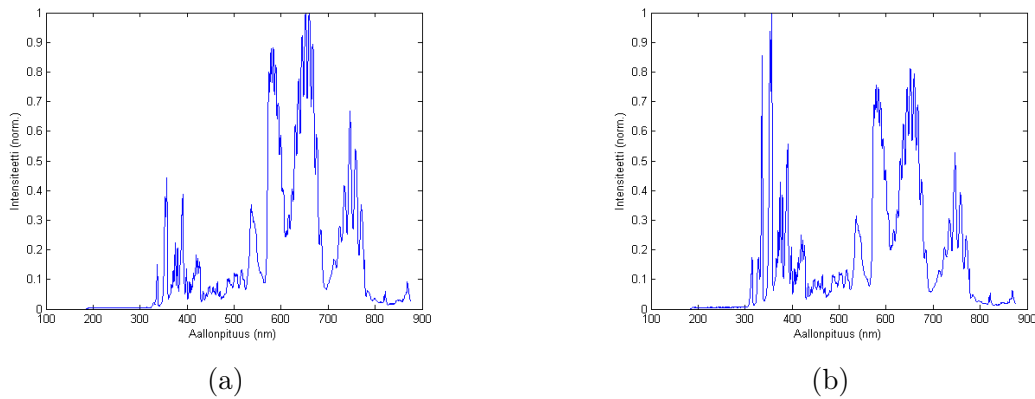
Plasman valoemission tutkiminen aloitettiin vertaamalla plasmageneraattorin injektio- ja ekstraktiopäistä mitattuja spektrejä. Injektiopäistä mitattu spektri vastaa tilannetta, jossa valoemissio on lähtöisin plasmakammion seinän välittömästä läheisyydestä eli plasman reunalta ja ekstraktiopäistä mitattu spektri vastaa tilannetta plasmakammion akselin läheisyydessä eli plasman keskellä. Toisin sanoen mittauksen avulla voidaan päätellä kuinka homogeeninen plasma on kammion koko tilavuudessa ja kuinka kammion seinän läheisyys vaikuttaa valoemissioon ja siitä pääteltyihin plasmaparametreihin.

Happiplasmassa (kuva 30) erot eri porteista mitattujen spektrien välillä ovat mitättömät. Molemmista voidaan havaita luvussa 4.3 esitellyt emissioviivat. Tyypiplasman tapauksessa ekstraktiopäistä mitattu normitettu spektri poikkeaa injektiopäistä mitatusta spektristä kuten kuvasta 31 havaitaan. Kuvassa 31 2. positiivisen järjestelmän ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) emissioviivat (300–400 nm) korostuvat plasman keskellä suhteessa 1. positiivisen järjestelmän emissioon aallonpituusalueessa (478–800 nm). Syytä voidaan hakea tarkastelemalla kuvassa 15 esitettyjä tuottotaajuuskertoimia. Typpimolekyylin virittymistodennäköisyys tilalle $C^3\Pi_u$ kasvaa suhteessa virittymistodennäköisyyteen tilalle $B^3\Pi_g$ elektronien lämpötilan kasvaessa. Samoin elektronien lämpötilan kasvaessa myös typpimolekyylin ionisointireaktion tuottotaajuuskerron ja täten myös 1. negatiivisen järjestelmän eksitaatio-reaktioiden todennäköisyys kasvaa. 2. positiivisen järjestelmän ja 1. negatiivisen järjestelmän emissioiden aallonpituusalue on osittain päällekkäinen ja spektrometrin resoluutio ei riitä erottamaan niitä toisistaan. Emissiospektrejä vertaamalla voidaan siis päätellä, että keskellä plasmaa elektronien lämpötila on suurempi kuin plasman reunalla. Tulos on järkevä, sillä plasmakammion seinämän ja plasman vuorovaikutuksen seurauksena voidaan olettaa tapahtuvan energiahäviöitä. Tämän lisäksi laitteen magneettikenttärakenne suosii tilannetta, jossa vain kylmät elektronit, joiden törmäystaajuus on suurempi kuin kuumien elektronien törmäystaajuus, pääsevät etenemään kentän suhteen poikittaisessa suunnassa diffuusion kautta lähelle kammion seinämää.

Jatkossa tässä työssä käytetään vain laitteen ekstraktiopäistä eli plasman keskeltä mitattuja tuloksia, koska ne vastaavat paremmin plasman keskiarvoistettuja parametreja kuin seinämän läheltä injektioista mitatut tulokset.



Kuva 30: a) Happiplasman emissiospektri injektiopäistä (a) ekstraktiopäistä (b) mitattuna. Molemmista kuvissa kammion paine on $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar, solenoidin virta 213 A ja mikroaaltolähttimen syöttämä teho 0,6 kW.



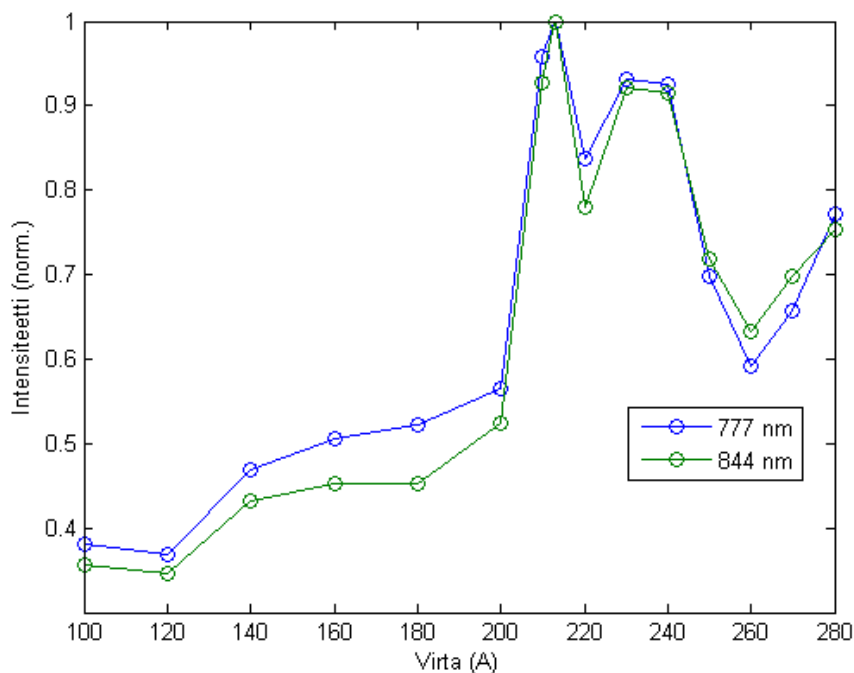
Kuva 31: Typpiplasman emissiospektri injektiopäästä (a) ekstraktiopäästä (b) mitattuna. Molemmissa kuvissa kammion paine on $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, solenoidin virta 210 A ja mikroaaltolähettimen syöttämä teho 0,8 kW.

4.3.2 Magneettikentän voimakkuuden vaikutus valontuottoon

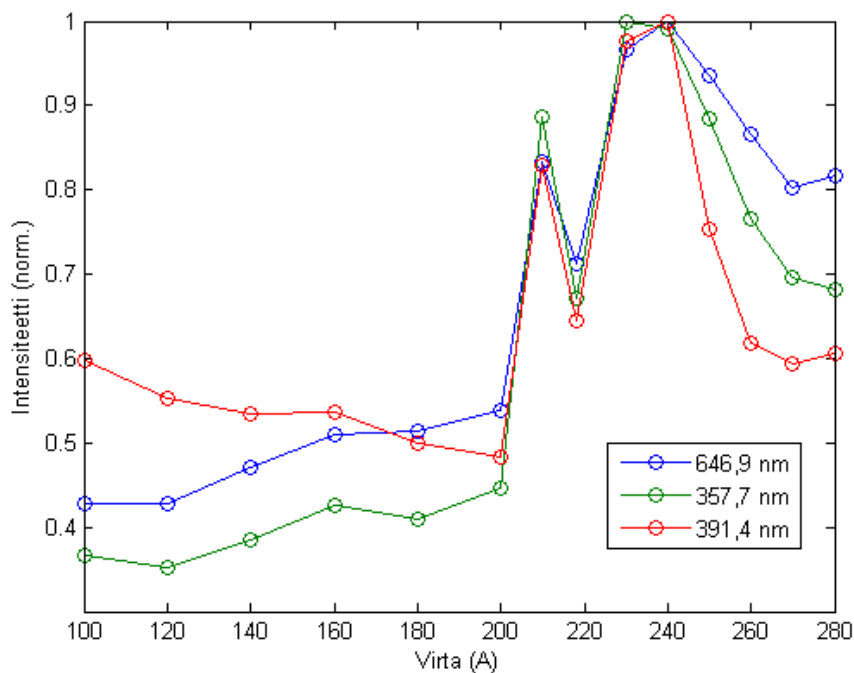
Plasmageneraattorin operointiparametrien vaikutusta happi- ja typpiplasmojen valontuottoon tarkasteltiin ensin mittaamalla emissiospektrit solenoidin virran eli magneettikentän voimakkuuden funktiona. Pienillä virran arvoilla kammioon ei muodostu resonanssipintaa kun taas suurilla virran arvoilla magneettikentän voimakkuus ylittää resonanssikentän voimakkuuden koko plasmakammion tilavuudessa.

Kuvassa 32 on esitetty hapen tiettyjen emissioviivojen käytös virran funktiona. Valitut emissioviivat ovat $2p^33p^5P \rightarrow 2p^33s^5S$ ja $2p^33p^3P \rightarrow 2p^33s^3S$, jotka on merkitty kuvaan 28 ja jatkossa hapelle käytetään kyseisiä emissioviivoja tarkastelussa. Välillä 100–200 A ei nähdä suurta emissioiden kasvua. Välillä 200–210 A kasvu on erittäin nopeaa. Syynä kasvun nopeutumiseen on resonanssipinnan muodostuminen lähelle plasmakammion seinämää ja erityisesti kohti injektiopäätä. Tällöin mikroaallot osuvat todennäköisemmin ensimmäisenä plasmakammioon saavuttuaan suoraan resonanssipintaan. Tämä lämmittää elektroneja paljon tehokkaammin kuin ilman resonanssipintaa.

Kuvassa 33 on esitetty typpiplasman tiettyjen emissioviivojen intensiteetti solenoidin virran funktiona. Valitut emissioviivat ovat 1. positiivisen järjestelmän, 2. positiivisen järjestelmän ja 1. negatiivisen järjestelmän intensiivisiä, epäpuhtauksien emissioviivoista hyvin erottuvia viivoja. 1. positiivisen järjestelmän emissioviiva vastaa elektronista siirtymää tilojen $B^3\Pi_g$ ja $A^3\Sigma_u^+$ välillä molekyylin vibraatiotilan muuttuessa tasolta $v' = 8$ tasolle $v'' = 5$, aallonpituudella 646,9 nm. Kyseinen emissioviiva valittiin tarkempaan analyysiin läheisten voimakkaampien emissioviivojen sijaan, koska voimakkaimmat 1. positiivisen järjestelmän emissioviivat ovat lähellä vedyn Balmerin sarjan 656 nm:n aallonpituudella olevaa emissioviivaa. 2. positiivisesta järjestelmästä valittiin spektrissä voimakkaana havaittava viiva, joka vastaa elektronista siirtymää tilojen $C^3\Pi_u$ ja $B^3\Pi_g$ välillä molekyylin vibraatiotilan muuttuessa tasolta $v'=0$ tasolle $v''=1$, aallonpituudella 357,7 nm. 1. negatiivisesta järjestelmästä valittiin puolestaan emissioviiva, joka vastaa elektronista siirtymää tilojen $B^2\Sigma_u^+$ ja $X^2\Sigma_g^+$ välillä molekyylläisen ionin vibraatiotilan säilyessä muuttumattomana, ts $v' = v'' = 0$, aallonpituudella 391,4 nm. Magneettikentän voimakkuutta kasvatettaessa valoemission intensiteetti kasvaa voimakkaasti solenoidin virran ylittäessä 200 A, jolloin resonanssipinnan etäisyys boorinitridi-ikkunasta on n. 7 mm.

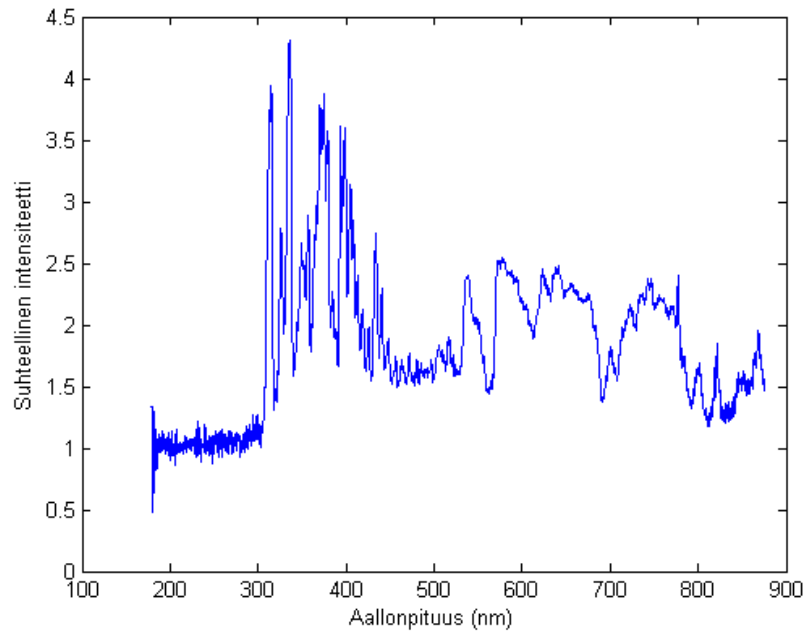


Kuva 32: Happiplasman tiettyjen emissioviivojen intensiteetti solenoidin virran funktiona. Kammion paine on $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar ja mikroaaltolähtetimen syöttämä teho 0,8 kW.

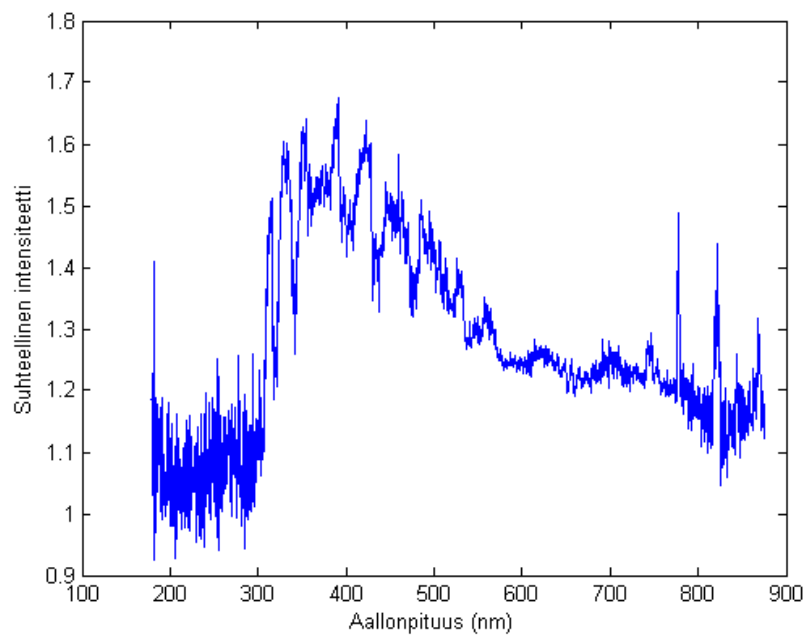


Kuva 33: Typpiplasman tiettyjen emissioviivojen intensiteetti solenoidin virran funktiona. Kammion paine on $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar ja mikroaaltolähtetimen syöttämä teho 0,8 kW.

Tuloksia analysoidessa apukeinona voidaan käyttää eri parametreilla mitattujen spektrien suhdetta. Tuloksena saatava kuva havainnollistaa plasman emissiospektrissä tapahtuneita muutoksia eri aallonpituusalueilla sekä muutoksia spektrin kokonaisintensiteetissä. Kuvassa 34 on esitetty solenoidin virran arvolla 240 A mitatun typpiplasman spektrin suhde solenoidin virran arvoilla 100 A ja 280 A mitattuihin typpiplasman spektreihin. Aallonpituusalue 300–450 nm eli 2. positiivinen järjestelmä korostuu kokonaisvaloemission kannalta optimaalisessa magneettikentän voimakkuudessa (vastaten 240 A solenoidin virtaa). Spektrin kokonaisintensiteetin kasvusta ja 2. positiivisen järjestelmän korostumisesta suhteessa 1. positiiviseen järjestelmään voidaan päätellä plasman elektronitiheyden ja elektronien lämpötilan olevan suurimmillaan n. 240 A:n virralla. Elektronien lämpötilan muutoksen analyysissä on hyödynnetty kuvassa 15 esitettyjen tuottotaajuuskertoimien lämpötilariippuvuutta. Lisäksi atomaarisen tyypin 821 nm:n aallonpituudella oleva $2p^33p\ ^4P \rightarrow 2p^33s\ ^4P$ -emissioviiva on korostunut, mikä osoittaa tyypin dissosiaatioasteen kasvavan. Tyypin dissosiaation kasvu on todennäköisesti seurausta reaktion (23) tuottotaajuuskertoimen muutoksesta elektronien lämpötilan kasvaessa.



(a)



(b)

Kuva 34: Solenoidin virralla 240 A mitatun typpiplasman emissiospektrin suhde virroilla 100 A(a) ja 280 A(b) mitattuihin spektreihin. Molemmissa kuvissa kammion paine on $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar ja mikroaaltolähtetimen syöttämä teho 0,4 kW.

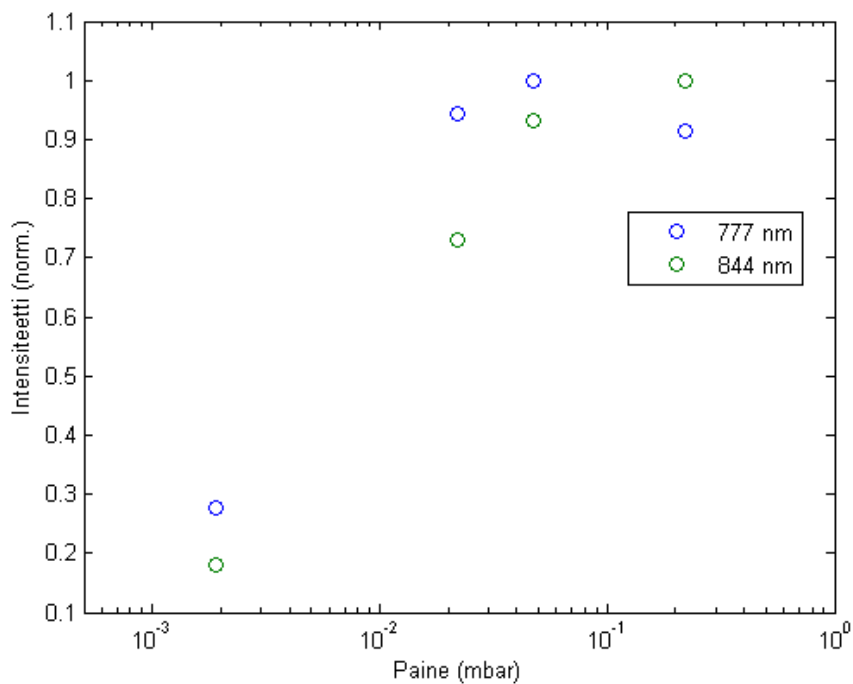
4.3.3 Paineen vaikutus valontuottoon

Seuraavaksi tarkasteltiin happi- ja typpiplasmojen valoemissiota paineen funktiona. Mittauksissa käytetyt paineen arvot on esitetty kappaleen 4.1 taulukossa 1. Tarkasteltaessa valoemissiota paineen funktiona laitteen magneettikenttä ja mikroaaltoteho pidettiin vakioina. Solenoidin virraksi valittiin 210 A, joka vastaa edellisen kappaleen tulosten perusteella tilannetta, jossa valontuotto on lähellä maksimiarvoaan. Mikroaaltotehon arvoksi valittiin 800 W, joka on ko. plasmageneraattorille tyypillinen lukema.

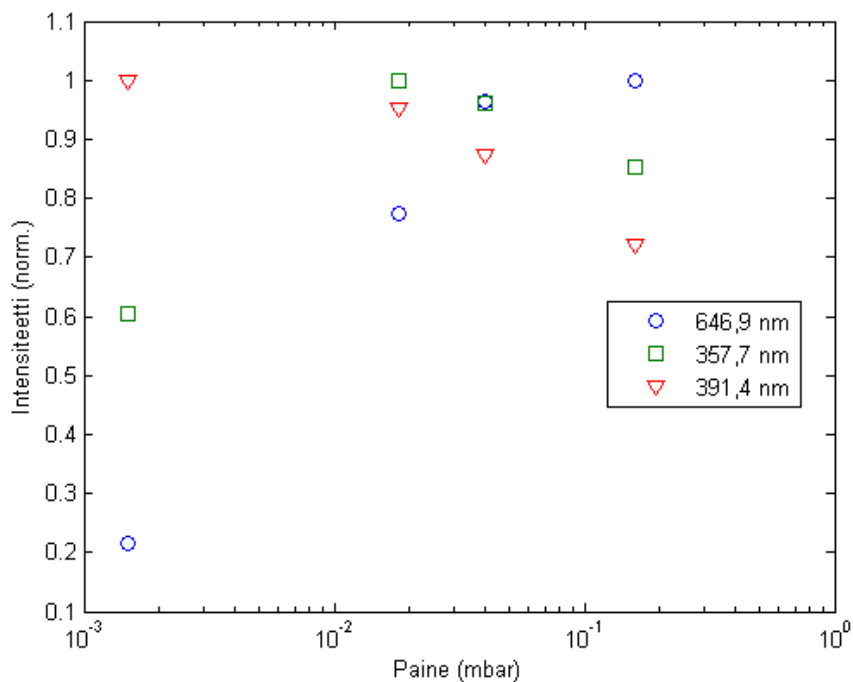
Happiplasman edellisessä luvussa mainittujen emissioviivojen intensiteetti paineen funktiona on esitetty kuvassa 35. 777 nm ja 844 nm aallonpituudella havaittavien emissioviivojen intensiteetit kasvavat jyrkästi ja saturoituvat likimain paineessa $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar. Tämä viittaa siihen, että joko dissosiaatioaste tai plasmatiheys kasvaa paineeseen $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar saakka.

Kuvassa 36 on esitetty typpiplasman edellisessä luvussa mainittujen emissioviivojen intensiteetti paineen funktiona. 1. positiivisen järjestelmän valoemission intensiteetti kasvaa monotonisesti tarkastellussa painealueessa. 2. positiivisen järjestelmän emissio saavuttaa maksiminsa paineessa ($1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar). Ionisoituneen molekyylin 1. negatiivisen järjestelmän emissiointensiteetti puolestaan laskee monotonisesti paineen funktiona. Paineen vaikutus ionisoituneen typpimolekyylin eksitaatioreaktioihin on kuitenkin vähemmän merkittävä verrattuna neutraalin typpimolekyylin eksitaatioreaktioihin.

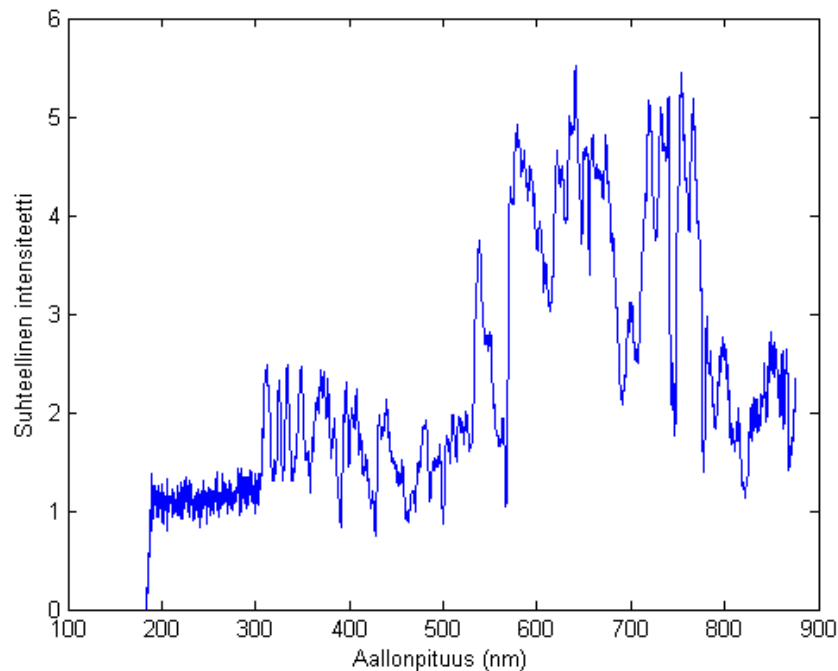
Kuvassa 37 on esitetty typpiplasman paineessa $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar mitatun emissiospektrin suhde paineessa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar mitattuun emissiospektriin. Suurin muutos havaitaan aallonpituuksilla 550–650 nm. Tästä voidaan päätellä, kuvassa 15 esitettyjen tuottotaajuuskertoimien nojalla, elektronien lämpötilan olevan pienempi neutraalin kaasun paineen kasvaessa. Tulos on järkevää, koska suuremmassa paineessa plasman elektronit kokevat enemmän epäelastisia törmäyksiä ja menettävät energiaansa, mikä laskee plasman elektronien lämpötilaa. Suuremmassa paineessa valontuotto on intensiteetiltään voimakkaampi koko spektrin alueella, mistä voidaan myös päätellä eksitaatioreaktiotaajuuden olevan suurempi. Tästä voidaan edelleen päätellä plasmatiheyden olevan suurempi korkeassa paineessa vaikkakin neutraalin kaasun ionisaatioaste jäänee matalammaksi verrattuna käytetyn painealueen alarajaan.



Kuva 35: H α plasmaan tiettyjen emissioviivojen intensiteetti kammion paineen funktiona. Solenoidin virta on 213 A ja mikroaaltolähtetimen syöttämä teho 0,8 kW.



Kuva 36: Typpi-plasmaan tiettyjen emissioviivojen intensiteetti kammion paineen funktiona. Solenoidin virta on 210 A ja mikroaaltolähtetimen syöttämä teho 0,8 kW.

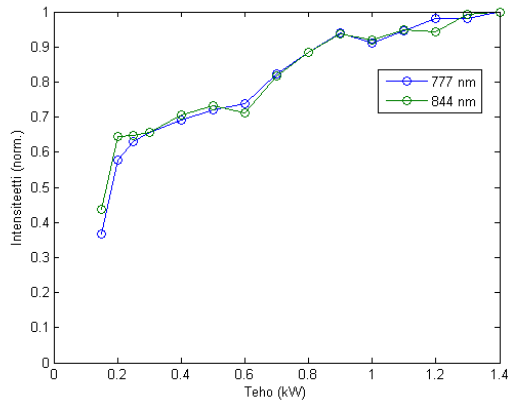


Kuva 37: Kammion paineella $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar mitatun typpiplasman emissiospektrin suhde paineella $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar mitattuun spektriin. Solenoidin virta on 210 A ja mikroaaltolähettimen syöttämä teho on 0,8 kW.

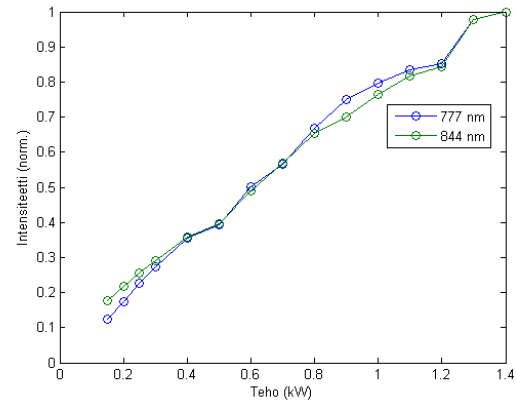
4.3.4 Mikroaaltotehon vaikutus valontuottoon

Mittausten lopuksi tarkasteltiin mikroaaltojen tehon vaikutusta happi- ja typpiplasmojen valontuottoon. Mikroaaltotehoa muutettiin välillä 0,15–1,4 kW pitäen solenoidin virta vakiona (213 A hapella, 210 A typellä) ja toistaen mittaus neljää neutraalin kaasun painetta käyttäen. Kuvassa 38 nähdään happiplasman atomaarisen valoemission kasvavan monotonisesti tehon funktiona. Intensiteetin kasvu on lähestulkoon lineaarista. Intensiteetin kasvusta voidaan päätellä, että plasman dissosiaatioaste ja/tai elektronitiheys kasvaa tehon funktiona. Kuvassa 39 on esitetty typpiplasman valoemission intensiteetti tehon funktiona. Myös typen tapauksessa valoemission intensiteetti kasvaa monotonisesti tehon funktiona lukuunottamatta painetta $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Mikroaaltojen tehon voidaan tulkita vaikuttavan enemmän plasmatiheyteen kuin elektronien lämpötilaan.

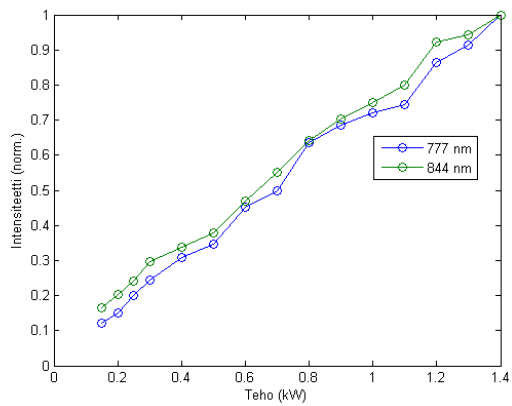
Kuvassa 40 on esitetty typpiplasman mikroaaltolähettimen teholla 1 kW mitatun spektrin suhde teholla 0,15 kW mitattuun spektriin paineessa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar ja teholla 1,4 kW mitatun spektrin suhde teholla 0,15 kW mitattuun spektriin paineessa $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Kuvassa valoemissio on samankaltainen paineesta riippumatta. Myös tässä tapauksessa havaitaan typen atomaarinen emissioviiva 821 nm aallonpituudella. Tämä osoittaa typen dissosiaatioreaktiotaajuuden olevan suurempi mikroaaltolähettimen korkeilla tehon arvoilla. Lisäksi valontuoton ollessa suurempi koko spektrin alueella suurimmalla tehon arvolla, voidaan päätellä eksitaatioreaktiotaajuuden olevan suurempi ja täten myös elektronitiheyden olevan suurempi.



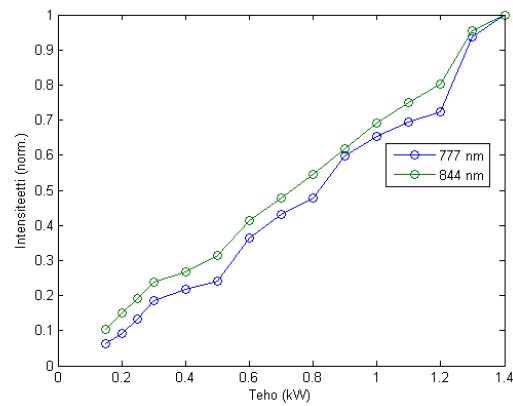
(a)



(b)

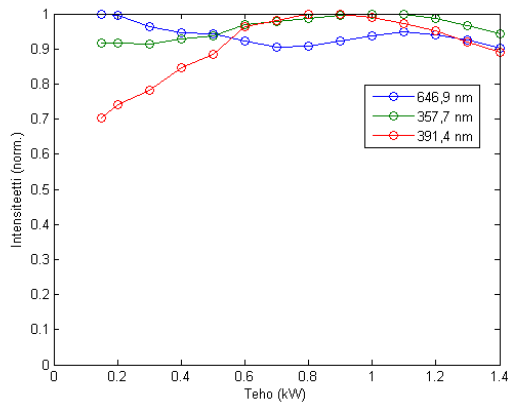


(c)

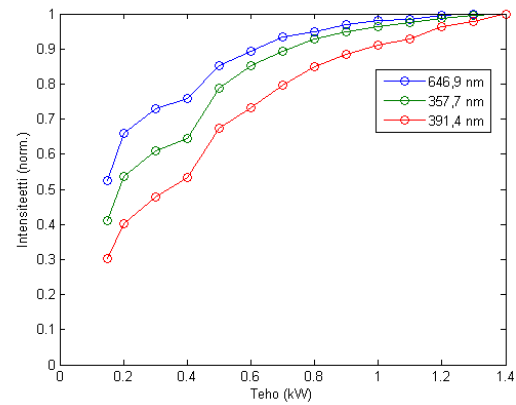


(d)

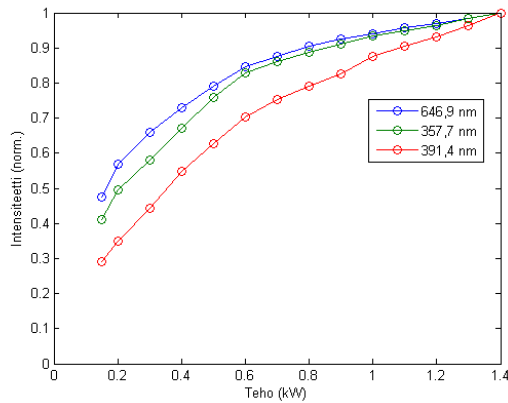
Kuva 38: Happiplasman tiettyjen emissioviivojen intensiteetti mikroaaltolähettimen tehon funktiona. Kammion paine kuvissa on a) $1,9 \cdot 10^{-3}$ mbar b) $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar c) $4,7 \cdot 10^{-2}$ mbar d) $2,2 \cdot 10^{-1}$ mbar ja solenoidin virta 213 A.



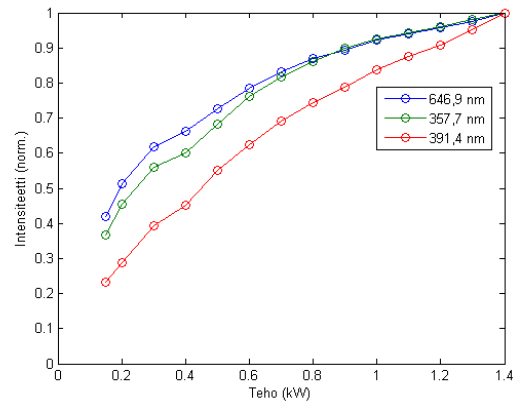
(a)



(b)

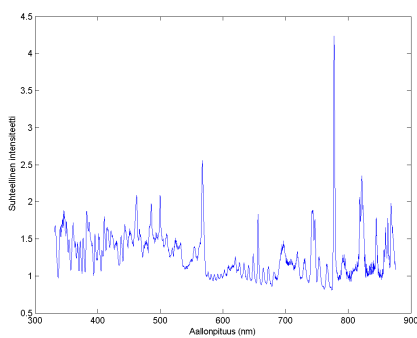


(c)

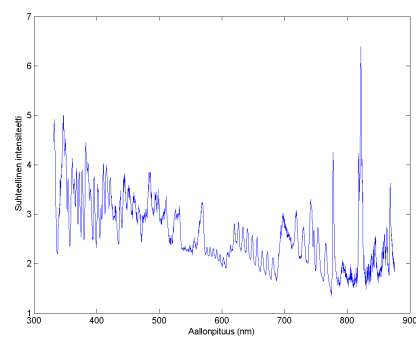


(d)

Kuva 39: Typpiplasman tiettyjen emissioviivojen intensiteetti mikroaaltolähtetimen tehon funktiona. Kammion paine kuvissa on a) $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar b) $1,8 \cdot 10^{-2}$ mbar c) $4,0 \cdot 10^{-2}$ mbar d) $1,6 \cdot 10^{-1}$ mbar ja solenoidin virta 210 A.



(a)



(b)

Kuva 40: a) Paineessa $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar mikroaaltolähtetimen teholla 1 kW mitatun typpiplasman emissiospektrin suhde teholla 0,15 kW mitattuun spektriin. b) Paineessa $4 \cdot 10^{-2}$ mbar mikroaaltolähtetimen teholla 1,4 kW mitatun typpiplasman emissiospektrin suhde teholla 0,15 kW mitattuun spektriin. Kuvia vastaava solenoidin virta on 210 A.

Johtopäätökset

Happi- ja typpiplasmojen emissiospektrit ovat varsin erilaiset, koska happiplasman dissosiaatioaste on suuri ja täten happiplasman spektri koostuu pääasiassa yksittäisten atomien tuottamasta emissiosta. Typpiplasman emissiospektri koostuu pääosin molekyylien tuottamasta emissiosta. Johtuen hapen dissosiaation reaktiokanavien paljoudesta typpiplasma soveltuu paremmin plasmadiagnostiikkaan.

Työssä osoitettiin, että typpiplasmoja voidaan käyttää plasman parametrien – elektronien lämpötila tai keskimääräinen energia, elektronitiheys – kvalitatiiviseen arviointiin spektrien suhteita ja tuottotaajuuskertoimia hyödyntäen. Happiplasman analyysistä voidaan todeta vain dissosiaatioasteen olevan korkea.

Emissiospektroskopia soveltuu hyvin matalan lämpötilan laboratorioplasmojen tutkimiseen, sillä mittalaite ei ole suorassa yhteydessä plasman kanssa, eikä täten vaikuta plasman ominaisuuksiin. Työn tarkoituksena ei ollut mitata absoluuttisia tuloksia, vaan tarkastella kuinka eri operointiparametrien – magneettikentän voimakkuus, neutraalin kaasun paine ja mikroaaltoteho – voidaan olettaa vaikuttavan plasman parametreihin – elektronitiheys ja elektronien lämpötila.

Typpiplasmaa tarkastelemalla pääteltiin, että plasman elektronitiheys ja elektronien lämpötila saavuttavat ionisaation ja valontuoton optimin magneettikentän voimakkuuden ollessa plasmakammion injektio päässä $1-1,2 \cdot B_{\text{ECR}}$, joka vastaa solenoidin virtaa 200–240 A. Tulos vahvistaa aiemmin [32] tehdyn havainnon, jossa todettiin ionilähteenä käytetyn 2,45 GHz mikroaaltoplasma generaattorin toimivan parhaiten magneettikentän arvoilla $1-1,3 \cdot B_{\text{ECR}}$. Tässä työssä saatujen tulosten perusteella havainto voidaan selittää edellä mainittujen plasmaparametrien arvojen suotuisalla muutoksella. Mittauksissa havaittiin myös, että plasmakammion neutraalin kaasun paineen kasvattaminen nostaa plasmatiheyttä mutta laskee plasman elektronien lämpötilaa. Plasman lämmittämiseen käytettävän mikroaaltotehon kasvattaminen puolestaan nostaa plasmatiheyttä, mutta ei vaikuta suuresti elektronien lämpötilaan.

Lähteet

- [1] Janne Laulainen. Mikroaalloilla lämmitetyn vetyplasman emittoiman valon aiheuttama fotoelektroniemissio metallipinnoilla. Master's thesis, University of Jyväskylä, 2013.
- [2] C. Burgess, K.D. Mielenz, Ultraviolet Spectrometry Group (Great Britain), and Council for Optical Radiation Measurements (U.S.). *Advances in standards and methodology in spectrophotometry*. Analytical spectroscopy library. Elsevier, 1987.
- [3] J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Ltd, 4th edition, 2004.
- [4] B M Penetrante, M C Hsiao, J N Bardsley, B T Merritt, G E Vogtlin, A Kuthi, C P Burkhart, and J R Bayless. Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing. *Plasma Sources Science and Technology*, 6(3):251, 1997.
- [5] J.T. Lim N.G. Jo S.J. Kyung G.Y. Yeom J.H. Lee, C.H. Jeong. Properties of silicon thin film deposited by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition using $\text{TeOS-NH}_3\text{-O}_2\text{-N}_2$ gas mixtures. *Plasma Surface Engineering 2005*, 200:680–685.
- [6] T. Girardeau M. Drouot L. Pichon, A. Straboni and P. Widmayer. Nitrogen and oxygen transport and reactions during plasma nitridation of zirconium thin films. *Journal of Applied Physics*, 87:680–685.
- [7] <http://www.plasmaetch.com/oxygen-plasma-treatment.php>. viitattu 17.6.2016.
- [8] Sebastian Deiries, Armin Silber, Olaf Iwert, Evi Hummel, and Jean Louis Lizon. Plasma cleaning. *Scientific detectors for astronomy 2005*, 2005.
- [9] Alexander Piel. *Plasma Physics*. Springer-Verlag, 2010.
- [10] Taneli Kalvas. *Development And Use Of Computational Tools For Modelling Negative Hydrogen Ion Source EXtraction Systems*. PhD thesis, University of Jyväskylä, 2013.
- [11] J. A. Bittencourt. *Fundamentals of Plasma Physics*. Springer-Verlag, 3rd edition, 2004.
- [12] Olli Tarvainen. *Studies Of Electron Cyclotron Resonance Ion Source Plasma Physics*. PhD thesis, University of Jyväskylä, 2005.
- [13] Tommi Ropponen. ECR-ionilähteiden plasmapotentiaali ja ambipolaarinen diffuusio. Master's thesis, University of Jyväskylä, 2005.
- [14] Laszlo Prokai. *Field Desorption Mass Spectrometry*. CRC Press, 1st edition, 1989.

- [15] R. G. Wilson. Surface ionization ion sources. *IEEE Transactions On Nuclear Science*, pages 72–74, June 1967.
- [16] Yukikazu Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Plasma Sources Science and Technology*, page 23, 2006.
- [17] L. J. KIEFFER and GORDON H. DUNN. Electron impact ionization cross-section data for atoms, atomic ions, and diatomic molecules: I. experimental data. *Rev. Mod. Phys.*, 38:1–35, Jan 1966.
- [18] Y. Itikawa and A. Ichimura. Cross sections for collisions of electrons and photons with atomic oxygen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19(3), 1990.
- [19] Helene Lefebvre-Brion and Robert Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Academic Press, 1st edition, 2004.
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_spectral_series. viitattu 17.6.2016.
- [21] U Fantz. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4):S137, 2006.
- [22] <http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/>. viitattu 6.12.2016.
- [23] P. C. Cosby. Electron impact dissociation of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 98(12):9544–9553, 1993.
- [24] Rao S. Mangina, Joseph M. Ajello, Robert A. West, and Dariusz Dziczek. High-resolution electron-impact emission spectra and vibrational emission cross sections from 330-1100 nm for N₂. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 196(1):13, 2011.
- [25] Paul H. Krupenie. The spectrum of molecular oxygen. www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd8.pdf. Viitattu: 25.5.2016.
- [26] Alf Lofthus and Paul H. Krupenie. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(1), 1977.
- [27] Satyendra Pal, J. Kumar, and P. Bhatt. Electron impact ionization cross-sections for the N₂ and O₂ molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 129(1):35 – 41, 2003.
- [28] Yukikazu Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006.
- [29] *USB2000+ Fiber Optic Spectrometer Installation and Operation Manual*.
- [30] Jacob Millman and Arvin Grabel. *Microelectronics*. McGRAW-HILL, 1987.
- [31] UCL department of space and climate physics. http://www.mssl.ucl.ac.uk/www_detector/ccdgroup/opttheory/ccdoperation.html. viitattu 13.12.2016.
- [32] N. Sakudo. Microwave ion sources for industrial applications (invited). *Review of Scientific Instruments*, 71(2):1016–1022, 2000.