

MASTER

Modellering van en metingen aan een Inductief Gekoppeld Plasma (ICP)

van Lammeren, A.C.A.P.

*Award date:*  
1987

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Universiteit Eindhoven  
Afdeling der Technische Natuurkunde  
Vakgroep Deeltjesfysica  
Onderwerpgroep Atoom- en Plasmafysica

Modellering van en metingen aan  
een Inductief Gekoppeld Plasma (ICP)  
A.C.A.P. van Lammeren

Juni 1987

VDF/NT 87-15

Verslag van het afstudeerwerk van A.C.A.P. van Lammeren.

Afstudeerhoogleraar Prof. Dr. Ir. D.C. Schram

Afstudeerbegeleiders Dr. J.A.M. van der Mullen

Dr. B. van der Sijde

Graag wil ik iedereen bedanken die mij geholpen heeft dit afstudeerwerk te voltooien. Met name Joost, Bart, Daan, Stefan en Carin.

## Samenvatting

Een Inductief Gekoppeld Plasma (ICP) is een plasma dat vooral gebruikt wordt in de spectrochemie voor het doen van elementenanalyses.

De beschrijving van zo'n plasma kan sterk verhelderd worden indien verondersteld wordt dat dit plasma zich nabij Lokaal Thermisch Evenwicht (LTE) bevindt. Belangrijke parameters in deze beschrijving zijn de electronendichtheid  $n_e$ , de electronentemperatuur  $T_e$  en de overbezetting van de grondtoestand van het argon  $b(1)$ . Deze drie parameters zijn via het nabij-LTE model aan elkaar gekoppeld.

In dit werk is het plasma beschreven met  $n_e$  en  $b(1)$  als uitgangspare-meters. Door het uitwerken van de continuïteitsvergelijking voor ionen kunnen de  $n_e$ -profielen voor verschillende hoogten in het plasma berekend worden. Om deze berekeningen te controleren zijn optische metingen aan het plasma verricht.

De  $n_e$  profielen zijn op twee manieren bepaald. Bij de eerste methode werd de Stark verbreding van de  $H_{\beta}$ -lijn gemeten. Deze verbreding is een rechtstreekse maat voor  $n_e$ . Na een Abel inversie kan het  $n_e$  profiel bepaald worden.

Bij de tweede methode werd de  $\eta_{\infty}$  bepaald. Dit is de bezetting per statistisch gewicht van het hoogste neutrale argonniveau. Uit deze  $\eta_{\infty}$  kan dan de  $T_e$  bepaald worden. Met deze  $T_e$  en de veronderstelling van nabij-evenwicht kan dan voor verschillende  $b(1)$  waarden een  $n_e$  worden bepaald.

Door het vergelijken van de resultaten van deze twee methoden kan informatie verkregen worden over de  $b(1)$  waarden. Deze kan worden getoetst aan  $b(1)$  waarden die verkregen zijn uit de LTE afwijkingen van enkele magnesium niveaus.

Uit het vergelijken van de berekende en de gemeten profielen kan geconcludeerd worden dat de uitgerekende profielen de verandering van de vorm van de profielen voor grotere hoogten in het plasma goed benaderen. Alleen de absolute waarden van de berekende profielen blijven hoger dan de gemeten waarden.

Oorzaken van deze discrepantie kan zijn het veronderstellen van verkeerde stroomsnelheden of het optreden van dissociatieve recombinities.

Om uitsluitel hierover te kunnen geven zal zowel experimenteel als theoretisch verder onderzoek nodig zijn.

## INHOUDSOPGAVE

<b>Inleiding</b>	1
<b>1 Inleiding inductief gekoppelde plasma's (ICP)</b>	
1.1 Korte geschiedenis	2
1.2 Wat is een ICP ?	3
1.3 Onderzoek aan het ICP	5
<b>2 Inleidende theorie</b>	
2.1 Het nabij-evenwicht concept	7
2.2 Bepaling van $T_e$ en $n_e$ uit $\eta_\omega$ als $b(1) \approx 1$	11
2.3 Het belang van $b(1)$	12
<b>3 Het analyte systeem</b>	
3.1 Inleiding	14
3.2 Ladingsoverdracht	14
3.2.1 Bepaling van $b(Mg_1)$	19
<b>4 Enkele eigenschappen van het ICP</b>	
4.1 Inleiding	21
4.2 De magnetische en de elektrische velden	21
4.3 De gasstromen	25
<b>5 De continuïteitsvergelijking voor ionen</b>	
5.1 Inleiding	28
5.2 De bronterm	31
5.2.1 Inleiding	31
5.2.2 De balansvergelijking voor het $q^e$ aangeslagen niveau	31
5.2.3 De $\delta b$ -formulering	35
5.2.4 Bepaling van de verschillende grootheden uit de bronterm	37
5.2.5 BSM voor argon voor $T_e = 0.6 \text{ eV} - 0.65 \text{ eV}$	42
5.2.5.1 Ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling	46
5.3 Computerprogramma's en resultaten	49

<b>6 De impulsvergelijking</b>	
6.1 Inleiding	52
6.2 De electronen impulsvergelijking	52
6.3 Bepaling van het door het plasma gegenereerde magneetveld	54
<b>7 Experimenten</b>	
7.1 Inleiding	56
7.2 Het optisch systeem	57
7.3 Meting van de $H_{\beta}$ -lijn	60
7.3.1 De Abel inversie	61
7.4 Temperatuur meting	64
7.5 Resultaten	65
<b>8 Discussie en conclusies</b>	
8.1 Discussie	68
8.2 Conclusies	72
<b>Literatuurlijst</b>	73
<b>Appendix A : Excitatiecoëfficiënten voor de 4s-subniveaus van argon</b>	75
<b>Appendix B : Parameters BSM voor <math>n_e = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}</math> en <math>T_e = 0.65 \text{ eV}</math></b>	76
<b>Appendix C : Computerprogramma voor het oplossen van de continuïteitsvergelijking voor ionen in de uitstroom</b>	77

## Inleiding

In de vakgroep Deeltjesfysica, onderwerpgroep atoom- en plasmafysica wordt onderzoek gedaan aan een Inductief Gekoppeld Plasma (ICP). Doel van dit onderzoek is een goede modelvorming en beschrijving van het plasma te realiseren. Met de kennis van deze modellen zal dan getracht worden verbeteringen aan het apparaat aan te brengen. Deze modelvorming wordt ondersteund door het doen van optische metingen aan het plasma. Deze metingen zijn gericht op het bepalen van de belangrijke plasma parameters zoals de electronendichtheid  $n_e$ , de electronentemperatuur  $T_e$  en de overbezetting van het grondniveau van het neutrale argon  $b(1)$ . De bepaling van  $T_e$  brengt verheldering in het oerwoud van temperaturen die door verschillende onderzoekers voor een ICP zijn bepaald. De spreiding in deze temperaturen was door het gebruik van verkeerde meetmethoden erg groot. De in dit verslag gebruikte methode geeft de  $T_e$  tot op 10% .

In dit verslag wordt de modelvorming vooral toegespitst op het uitrekenen van de  $n_e$ -profielen voor verschillende hoogten in het plasma. Hiervoor wordt de continuïteitsvergelijking voor ionen opgelost voor het plasma in de uitstroom van de toorts. Deze berekende profielen worden daarna vergeleken met de gemeten profielen.

Hoofdstuk 1 is een inleidend hoofdstuk over de geschiedenis, de opbouw en het onderzoek aan een ICP.

De inleidende theorie wordt in hoofdstuk 2 behandeld en in hoofdstuk 3 wordt uitgelegd hoe door het inspuiten van magnesium in het plasma de overbezetting van het neutrale argon grondniveau bepaald kan worden.

In hoofdstuk 4 komen enkele algemene eigenschappen van het ICP aan bod zoals de magnetische en elektrische velden en de optredende stroomsnelheden.

De continuïteitsvergelijking voor ionen wordt in hoofdstuk 5 opgesteld en gebruikt voor het uitrekenen van  $n_e$ -profielen voor verschillende hoogten in het plasma. In hoofdstuk 6 wordt een eerste aanzet gegeven tot het oplossen van de impulsvergelijking voor electronen.

De experimenten en de resultaten staan beschreven in hoofdstuk 7 en in hoofdstuk 8 worden de theoretisch berekende profielen vergeleken met de gemeten profielen. Hier staan ook de conclusies en aanbevelingen vermeld.

## 1 Inleiding inductief gekoppelde plasma's (ICP)

### 1.1 Korte geschiedenis

In het begin van de jaren veertig was Babat de eerste aan wie het lukte om een door inductie verhit atmosferisch plasma te maken. Hij maakte zijn plasma in een gesloten systeem en gebruikte hiervoor vermogens van 30 - 50 kW [BAB42].

In het begin van de jaren zestig werden de eerste Inductief Gekoppelde Plasma's (ICP's) gemaakt waarbij het gas door een buis met een open uiteinde stroomde. Reed [REE61] was de eerste die een dergelijke ontlading beschreef met als doel er kristalgroei mee te beoefenen. Hoewel het niet zijn bedoeling was om met een ICP spectrochemie te bedrijven signaleerde hij deze mogelijkheid wel.

Verscheidene onderzoekers begonnen hun analytisch onderzoek aan het ICP in 1962. In 1964 werden de eerste resultaten hiervan gepubliceerd. Al snel is men overtuigd van de ongekennde mogelijkheden van Reeds plasma als excitatiebron. Door de afwezigheid van elektroden was het mogelijk om de vervuiling van het plasma klein te houden. In de loop van de jaren zestig werden de mogelijkheden voor spectro-chemische analyse metingen bevestigd. Namen die hierbij horen zijn die van Fassel en Greenfield.

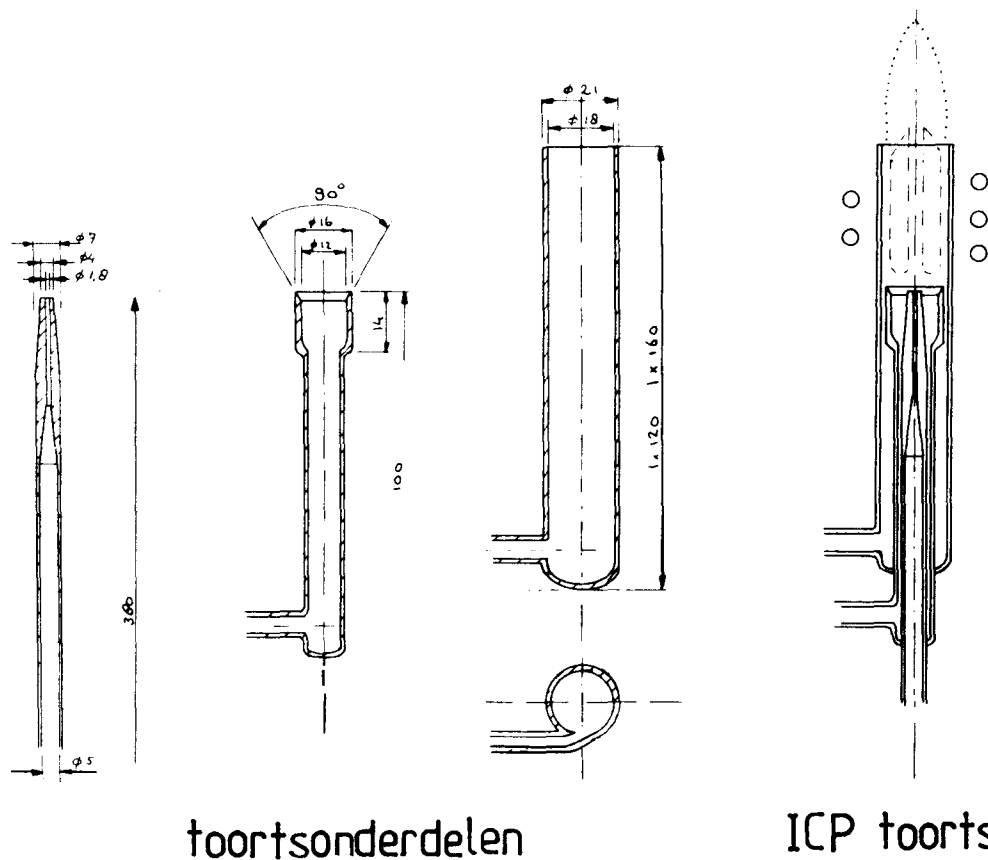
Eén van de criteria voor de vooruitgang was het dalen van de detectie-limiet. Dit is de laagst waarneembare concentratie van analyte deeltjes. De analyte is een meestal op water gebaseerde vloeistof die in het plasma wordt gebracht. In 1969 publiceerden Dickenson en Fassel [DIC69] een artikel waarin ze bekend maakten dat ze voor vele elementen de detectiegrens van 0.1 - 10 ppb hadden gehaald. Dit betekende voor de meeste elementen een verbetering van 2 of meer orden. Zij erkenden het belang van het skin effect en pasten hier hun manier van injecteren van de analyte op aan. Door gebruik te maken van een verstuiver werd de detectiegrens nog verder naar beneden gebracht.

Ondertussen ging Greenfield verder met hoog-vermogen ICP's. Deze plasma's brandden op stikstof. Er heeft lange tijd onduidelijkheid bestaan over de verschillende voor- en nadelen van hoog- en

laag-vermogen ICP's. Uiteindelijk kwam de verspreiding van de laag-vermogen ICP goed op gang toen de instrumentele industrie zich ging interesseren voor de praktische toepassingen van commerciële ICP's. Mede hierdoor werd in de jaren zeventig het ICP verder ontwikkeld tot het spectro-chemische analyseapparaat van tegenwoordig met zijn lage detectiegrens en lage vermogen. De hoog vermogen ICP's worden nu nog voornamelijk gebruikt voor oppervlakte modificaties en andere industriële toepassingen.

### 1.2 Wat is een ICP ?

ICP staat voor Inductively Coupled Plasma. Het apparaat bestaat uit een spoel en een van kwarts gemaakte toorts. Deze toorts bestaat in feite uit drie concentrische cilindres (zie figuur 1.1). Het gas wordt via



Figuur 1.1 : Schets van een ICP toorts.



deze drie verschillende cylinders in de ruimte binnen de spoel gebracht. Iedere gasstroom heeft zijn eigen geometrie en functie.

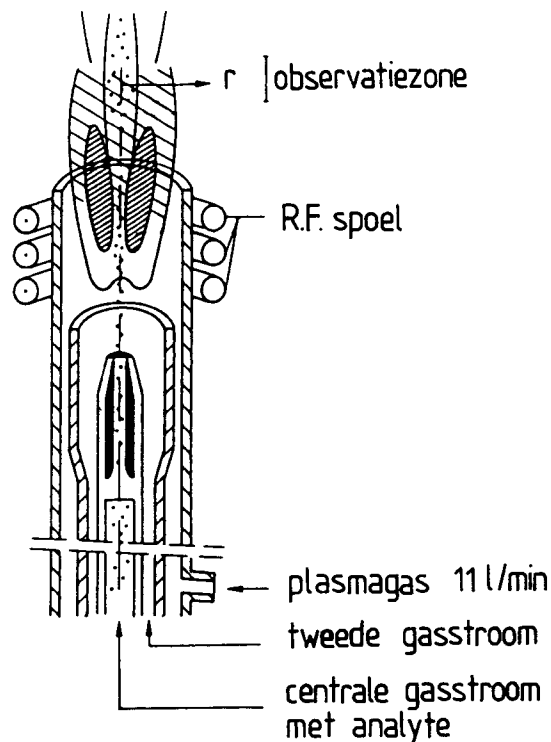
Door de buitenste cylinder wordt het gas tangentieel ingespoten. Deze gasstroom verzorgt zowel het branden van de spoel als de koeling van de buitenste wand.

De tweede, eveneens tangentieel ingespoten gasstroom, heeft als doel het plasma zodanig op te lichten dat deze geen contact meer maakt met de uitstroomopening van de tweede buis.

Door de derde centrale gasstroom wordt de te analyseren stof het plasma ingespoten. Dit gebeurt door de te analyseren stof op te lossen in een vloeistof (meestal water) en deze vloeistof wordt dan na verneveling in de derde gasstroom gebracht.

De verhitting van het plasma vindt door inductie plaats. Dit gebeurt door het brandgas (argon) door een RF-bekrachtigde spoel te laten stromen. Door deze RF-bekrachtiging ontstaan er in de spoel voornamelijk axiaal gerichte magnetische velden. Deze velden induceren op hun beurt weer tangentiële elektrische velden. Deze elektrische velden versnellen de aanwezige electronen en dragen op deze manier zorg voor de verhitting van het plasma. Dit plasma wordt tot enkele centimeters boven de spoel opgesloten in de buitenste buis. Door nu te zorgen voor een koude gasstroom tussen plasma en buis wordt contact tussen het hete plasma en de wand voorkomen en daarmee beschadiging van de wand en vervuiling van het plasma.

Het plasma wordt vooral gebruikt als energiebron voor het exciteren en ioniseren van atomen. Door observatie van het spectrum van het plasma kan men de daarin aanwezige atoomsoorten identificeren en na absolute ijking kan ook de concentratie bepaald worden. In figuur 1.2 staat een schets van een brandende ICP.



Figuur 1.2 : Schets van een brandende ICP.

### 1.3 Onderzoek aan het ICP

Het huidige onderzoek aan het ICP heeft vele facetten. Zowel het experimentele onderzoek als het theoretische werk is rijkelijk vertegenwoordigd. Het doel is het begrijpen en eventueel verbeteren van de bestaande ICP's. Dit verbeteren moet in de meest ruime betekenis van het woord worden opgevat. Dit zou dan vooral betrekking moeten hebben op het verlagen van de detectiegrens en het verminderen van het energie- en gasverbruik.

Dit laatste zou de gebruikerskosten aanzienlijk moeten drukken die voornamelijk door de kosten van de vele liters gas bepaald wordt. Aangezien het grootste deel van het gas voor koeling wordt gebruikt wordt op vele plaatsen gezocht naar een alternatieve koelingsmethode. Hierbij wordt gedacht aan waterkoeling, gebruik van keramische materialen, kleinere ICP's enz. Een van de grootste problemen hierbij is

dat men bij contact tussen plasma en wand al snel vervuilingen in het plasma brengt waardoor de analytische capaciteiten verslechteren.

Een andere tak houdt zich meer bezig met de plasmafysische kant van het apparaat. Door het opstellen van modellen probeert men het plasma zo goed mogelijk te beschrijven en via deze beschrijvingswijze probeert men dan verbeteringen te vinden.

Het onderzoek zoals beschreven in dit rapport probeert de huidige bestaande complexe modellen te vereenvoudigen om zodoende meer inzicht in de belangrijkste processen te krijgen. In deze beschrijving wordt er van uitgegaan dat het plasma zich nabij thermisch evenwicht bevindt. Hierbij wordt tevens aangetoond dat de evenwichtsafwijking van het argon grondniveau,  $b(1)$ , en de electronendichtheid goede parameters zijn om het plasma te beschrijven.

De berekeningen worden getoetst aan eigen metingen aan het plasma. Het gaat hierbij vooral om het bepalen van het electronendichtheidsprofiel en het bepalen van de electronentemperatuur. Door de koppeling van deze twee grootheden via de Saha vergelijking kunnen deze twee gemeten grootheden met elkaar vergeleken worden. Hieruit kan dan een conclusie getrokken worden over de eventuele evenwichtsafwijkingen.

## 2 Inleidende theorie

### 2.1 Het nabij-evenwicht concept

In het geval van Thermodynamisch Evenwicht (TE) zijn alle elementaire processen in "Detailed Balance" (DB). Dit houdt in dat voor iedere soort reactie geldt dat het aantal heengaande processen gelijk is aan het aantal teruggaande processen. Dit geldt voor zowel botsingen tussen deeltjes als de interactie tussen straling en deeltjes. Deze TE situatie is een belangrijk theoretisch concept maar zal in werkelijkheid nooit optreden. In ieder plasma zullen afwijkingen van TE optreden. Afhankelijk van de mate van afwijkingen van TE, zijn deze opgedeeld in verschillende categorieën.

Een belangrijke categorie is het Lokaal Thermisch Evenwicht (LTE). In dit geval geldt DB wel voor de door de electronen botsingen veroorzaakte overgangen maar niet voor de stralingsovergangen. Er kan worden aangetoond dat als LTE geldt de bevolking van de verschillende energieniveaus voldoen aan de Saha-vergelijking [MUL86]. Deze vergelijking relateert de bezettingsgraad per statistisch gewicht aan de electronen- en ionendichtheid.

$$\eta^s(p) = \eta^* \frac{n_e}{2} \frac{h^3}{(2 \pi m_e k T_e)^{3/2}} \exp(I_p/kT_e) . \quad (2.1)$$

Hierin is  $\eta^s(p) = n^s(p)/g(p)$  de dichtheid per statistisch gewicht van het

$p^e$  energieniveau, volgens de Saha vergelijking  
(=Sahadichtheid)

$\eta^*$  de ionen dichtheid per statistisch gewicht van het ion  
grondniveau,

$n_e$  de electronendichtheid,  $\frac{n_e}{2}$  de electronendichtheid per spin  
polariteit

$T_e$  de electronentemperatuur

$m_e$  de electronen massa

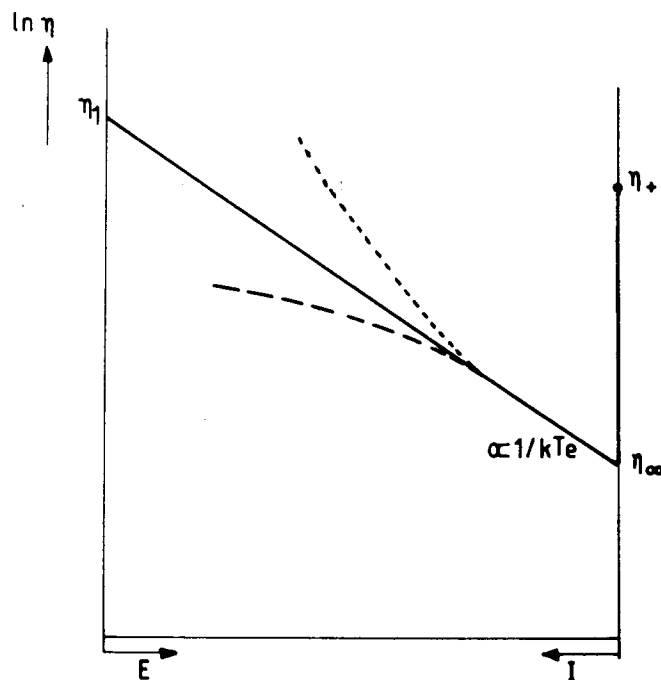
$I_p$  de ionisatieënergie van het  $p^e$  energieniveau

$k$  constante van Boltzmann

$h$  constante van Planck

Kenmerkend voor LTE is het lokale karakter. Het aantal heengaande processen mag van plaats tot plaats verschillen als maar blijft gelden dat dit aantal heengaande processen op iedere plaats gecompenseerd wordt door het aantal teruggaande processen. Dit betekent dat  $n_e$ ,  $T_e$  en  $\eta(p)$  plaatsafhankelijk mogen zijn. Indien men de bezetting per statistisch gewicht uitzet als functie van de excitatie- of ionisatieënergie krijgt men een zogenaemde Boltzmann-Saha plot (zie figuur 2.1). Ook deze Boltzmann-Saha plots zijn plaats afhankelijk.

Voor hoog aangeslagen niveaus dicht bij het continuüm zal de Saha balans zich erg snel instellen. De storende processen zoals stralingsverval zijn te langzaam om de balans te kunnen verstoren. De lagere aangeslagen toestanden zullen meer last hebben van storende processen zoals straling en transport. Afwijkingen van LTE kunnen het eerst hier verwacht worden. Afwijkingen van het Saha evenwicht kunnen weergegeven worden met een overbezettingsfactor  $b(p)$  volgens



Figuur 2.1 : De dichtheid per statistisch gewicht als functie van de excitatieënergie  $E$  of de ionisatieënergie  $I$ . Getrokken lijn : voor LTE. Gestippelde lijn : voor een ioniserend plasma ( $b(1) > 1$ ). Gestreepte lijn : voor een recombinerend plasma ( $b(1) < 1$ ).

$$b(p) = \eta(p) / \eta^s(p) \quad \text{en} \quad \delta b(p) = b(p) - 1 . \quad (2.2)$$

Als  $b(p) > 1$  dan is er sprake van een overbezetting, in het geval dat  $b(p) < 1$  spreken we over een onderbezetting. De LTE afwijkingen van de lager gelegen niveaus zijn sterk afhankelijk van  $b(1)$ , de LTE afwijking van het grondniveau.

Het plasma is in nabij-evenwicht als de  $b(1)$  waarde zich binnen bepaalde grenzen bevindt. Als grens wordt  $0.1 < b(1) < 10$  genomen. Een belangrijke eigenschap van het nabij-evenwicht-model is dat de afwijkingen ten opzichte van evenwicht beperkt zijn in grootte en slechts voor een paar niveaus gelden.

Door de lage ionisatiegraad van het plasma wordt de atmosferische druk in het plasma geheel bepaald door de neutrale atomen in de grondtoestand.

$$p = n(1) k T_g = b(1) n^s(1) k T_g . \quad (2.3)$$

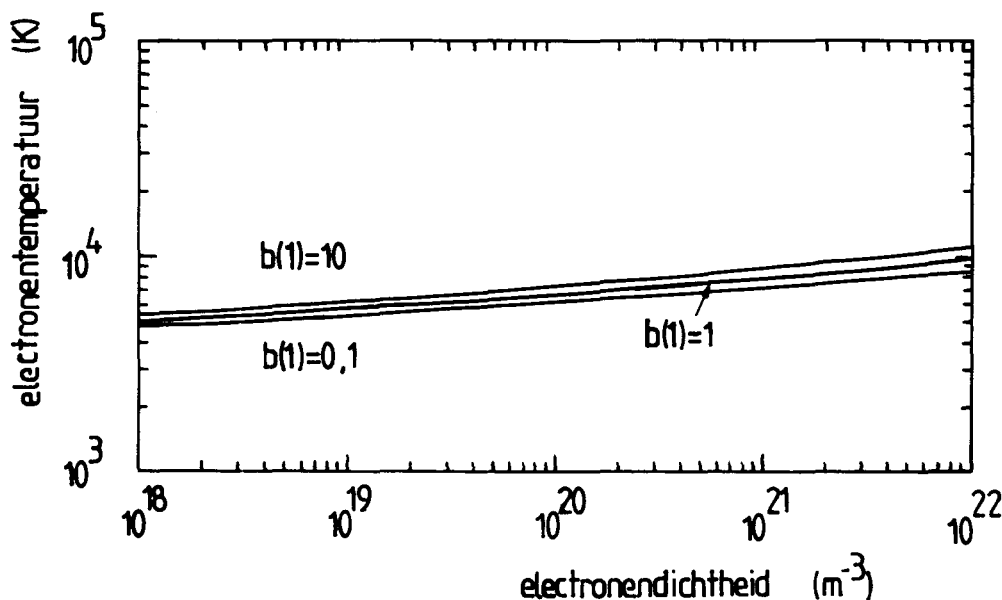
In LTE geldt  $T_g = T_e$ . Door combinatie van de vergelijkingen (2.1) en (2.3) is een relatie af te leiden tussen  $n_e$  en  $T_e$  met  $b(1)$  als vrije parameter. Hierbij is aangenomen dat het aantal tweemaal geïoniseerde argon atomen nihil is en dat de dichtheden van de electronen en de argon ionen gekoppeld zijn via de quasineutraliteit,  $n_e = n_+$ .

$$p = b(1) \tau k T_e \frac{n_e^2}{2g_+} \frac{h^3}{(2 \pi m_e k T_e)^{3/2}} \exp(I_1/kT_e) \quad (2.4)$$

Hierin is  $\tau$  de verhouding tussen de gastemperatuur en de electronentemperatuur ( $\tau = T_g/T_e$ ).

Aangezien de ICP een atmosferisch plasma is, is de druk in het plasma constant en gelijk aan  $p = 10^5$  Pa. Door de hoge dichtheden in het plasma zal de verhouding tussen de gas- en de electronentemperatuur dicht in de buurt van één ( $\tau = 1$ ) zijn.

Vergelijking (2.4) heeft nu nog drie onbekenden  $n_e$ ,  $T_e$  en  $b(1)$ . In figuur 2.2 staat de relatie tussen  $n_e$  en  $T_e$  met  $b(1)$  als parameter. Hieruit



Figuur 2.2 : De  $n_e$ - $T_e$  relatie in een nabij-LTE situatie voor verschillende  $b(1)$  waarden.

blijkt duidelijk dat bij een kleine verandering in de electronentemperatuur de verandering van de electronendichtheid veel groter is. De electronentemperatuur zal in de ICP maar een kleine spreiding hebben, terwijl de spreiding in  $n_e$  en  $b(1)$  veel groter zal zijn. Het experimenteel bepalen van  $n_e$  en  $b(1)$  verdient dus de voorkeur boven het rechtstreeks bepalen van  $T_e$  omdat de meetnauwkeurigheid van  $n_e$ , die nodig is om het plasma goed te beschrijven, veel kleiner is dan de nauwkeurigheid die vereist is voor de bepaling van  $T_e$ . Door combinatie van  $n_e$  en  $b(1)$  kan met behulp van vergelijking (2.4) de bijbehorende electronentemperatuur bepaald worden.

De electronendichtheid kan bepaald worden uit het meten van de breedte van de door het Stark effect verbrede Balmer beta lijn van waterstof. Deze methode wordt in hoofdstuk 7.3 behandeld.

Informatie over de  $b(1)$  kan verkregen worden door metingen te doen aan het ICP wanneer daar een tweede element, bijvoorbeeld magnesium, ingespoten wordt. Hierover handelt hoofdstuk 3.

In de nu volgende paragraaf wordt een methode besproken waarmee de electronentemperatuur, binnen de onzekerheidsmarges van  $b(1)$ , nauwkeurig kan worden bepaald. Ook de electronendichtheid kan met deze methode bepaald worden.

## 2.2 Bepaling van $T_e$ en $n_e$ uit $\eta_\infty$ als $b(1) \approx 1$

Door de nabij-evenwicht veronderstelling kunnen de electronendichtheid en de temperatuur op een eenvoudige manier uit de  $\eta_\infty$  afgeleid worden.  $\eta_\infty$  is gedefinieerd als de bezetting per statistisch gewicht van het hoogste neutrale aangeslagen energieniveau :

$$\eta_\infty = \lim_{p \rightarrow \infty} n(p)/g(p) . \quad (2.5)$$

Volgens Saha geldt

$$\eta_\infty = \eta^+ \frac{n_e}{2} \frac{h^3}{(2 \pi m_e k T_e)^{3/2}} . \quad (2.6)$$

Door de bezettingen van hoog aangeslagen argon niveaus te meten kan deze bepaald worden.

Het combineren van de vergelijkingen (2.4) en (2.6) geeft

$$I_1/kT_e = \ln (p/\eta_\infty kT_e) - \ln b(1) - \ln \tau . \quad (2.7)$$

LTE impliceert dat  $\tau = 1$  en dat  $b(1) = 1$ . In dit geval geeft vergelijking (2.7) een LTE electronentemperatuur aangeduid met  $T_e^*$ . De afwijkingen ten opzichte van deze temperatuur door evenwichts afwijkingen wordt gevonden door (2.7) te differentiëren.

$$\Delta T_e/T_e = kT_e/I_1 (\Delta \ln \tau + \Delta \ln b(1)) . \quad (2.8)$$

Aangezien  $kT_e/I$  klein is, namelijk circa 0.04, zorgt een variatie van een factor 10 in  $b(1)$  voor een variatie van slechts 10 % in  $T_e$ . Deze methode van temperatuurbepaling is dus vrij ongevoelig voor eventuele LTE afwijkingen.



Door combinatie van de gemeten  $\eta_\infty$  en de Saha vergelijking kan uit de  $T_e^*$  waarde, onder aanname van quasineutraliteit, een  $n_e^*$  waarde afgeleid worden :

$$(n_e^*)^2 = 2 \eta_\infty g_+ \frac{(2 \pi m_e k T_e^*)^{3/2}}{h^3} . \quad (2.9)$$

De onnauwkeurigheid van deze waarde wordt verkregen door het differentiëren van deze vergelijking,

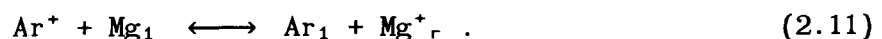
$$\Delta n_e / n_e = \frac{3}{4} (\Delta T_e / T_e) + \frac{1}{2} (\Delta \eta_\infty / \eta_\infty) \quad (2.10)$$

en bedraagt meestal 10% .

### 2.3 Het belang van b(1)

Een ander aspect van deze nabij-evenwicht beschouwing is dat hierdoor de formulering van de Botsings Stralings Modellen (BSM) aanzienlijk wordt vereenvoudigd. De straling speelt namelijk een ondergeschikte rol waardoor veruit de meeste aangeslagen niveaus zich in botsingsevenwicht zullen bevinden (dat wil zeggen dat deze niveaus geen over- of onderbezetting ten opzichte van de Saha bezetting vertonen). Dit soort evenwichten worden partieel lokaal thermisch evenwicht (PLTE) genoemd. In de regel zal slechts een beperkt aantal niveaus over- of onderbezet zijn.

Uit bovenstaande beschouwingen blijkt dat indien je iets over de afwijkingen van het evenwicht wilt zeggen de b(1) een heel belangrijke grootte is. Om informatie over deze overbezetting van het grondniveau te verkrijgen kan men gebruik maken van de mogelijkheid om een tweede element in het plasma in te spuiten, bijvoorbeeld magnesium, een zogenoemde analyte. Indien dit element energieniveaus heeft in de buurt van de ionisatieënergie van argon kan er ladingsoverdracht plaats vinden



In hoofdstuk 3 wordt afgeleid dat de overbezetting van deze resonante magnesium niveaus evenredig zal zijn met de overbezetting van de grondtoestand van magnesium en omgekeerd evenredig is met de overbezetting van de grondtoestand van argon. In formule

$$b(\text{Mg}_r) = b(\text{Mg}_1)/b(\text{Ar}_1) . \quad (2.12)$$

Door nu  $b(\text{Mg}_r)$  te meten en  $b(\text{Mg}_1)$  uit een BSM te bepalen kan informatie over  $b(\text{Ar}_1)$  verkregen worden. Het inspuiten van een analyte kan gebruikt worden als een sonde voor het verzamelen van informatie over  $b(\text{Ar}_1)$ .

Dit alles samenvattend kunnen we concluderen dat als het plasma zich in nabij-evenwicht bevindt, de bepaling van  $n_e$  en  $T_e$  uit  $\eta_{\infty}$  eenvoudig is. De eventuele afwijkingen van LTE kunnen worden meegenomen in een over- of onderbezetting van het argon grondniveau. Informatie over deze  $b(1)$  kan verkregen worden door metingen aan een analyte systeem.

### 3 Het analyte systeem

#### 3.1 Inleiding

Het ICP plasma wordt in de spectrochemie vooral gebruikt voor het doen van een analyse van elementen die meestal in water zijn opgelost. De vloeistof met onbekende elementen wordt de analyte genoemd. Deze analyte wordt door het centrale kanaal in de vorm van fijne druppeltjes in het plasma gespoten. In het plasma zullen de atomen van de in de analyte aanwezige elementen worden geëxciteerd en geïoniseerd. Door nu het spectrum van het ICP op te meten kunnen de aanwezige elementen geïdentificeerd worden. Door absolute intensiteitsmetingen en vergelijkingen met ijkmonsters kan ook de van een element aanwezige hoeveelheid worden bepaald.

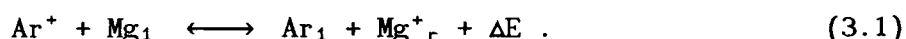
In het vervolg wordt er met analyte water met magnesium bedoeld.

Uit metingen blijkt dat het magnesiumsysteem ruwweg in LTE is [MUL87]. Bij bepaalde energieniveaus van het magnesium systeem blijkt echter een overbezetting op te treden. De energieën van deze niveaus liggen in de buurt van de ionisatieënergie van argon.

In de volgende paragraaf wordt aangetoond dat deze overbezettingen goed te verklaren zijn met behulp van ladingsoverdracht. Hierbij blijkt dat de overbezetting van deze resonante niveaus informatie kan verschaffen over de overbezetting van het argon grondniveau.

#### 3.2 Ladingsoverdracht

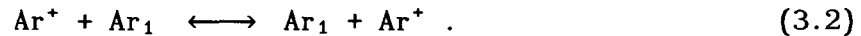
Ladingsoverdracht blijkt in een ICP een zeer effectief kanaal te zijn voor ionisatie van magnesium. Samen met het inverse proces geeft het de volgende reactiebalans



Hierin is  $\Delta E$  het energieverval tussen het argon iongrondniveau en het resonante magnesiumniveau. Deze ladingsoverdracht zorgt voor een

overbevolking van die magnesiumniveaus met een totale energie, dit is de som van de ionisatie- en de excitatieënergie, die ongeveer gelijk is aan de ionisatieënergie van argon. Voor  $Mg^+$  zijn dit de niveaus  $3^2D_{3/2,5/2}$  en  $4^2S_{1/2}$ . Om deze overbezetting te kunnen verklaren is het nu volgende model ontwikkeld.

In het algemeen wordt voor de botsingsdoorsnede voor ladingsoverdracht de botsingsdoorsnede gebruikt voor de resonante reactie



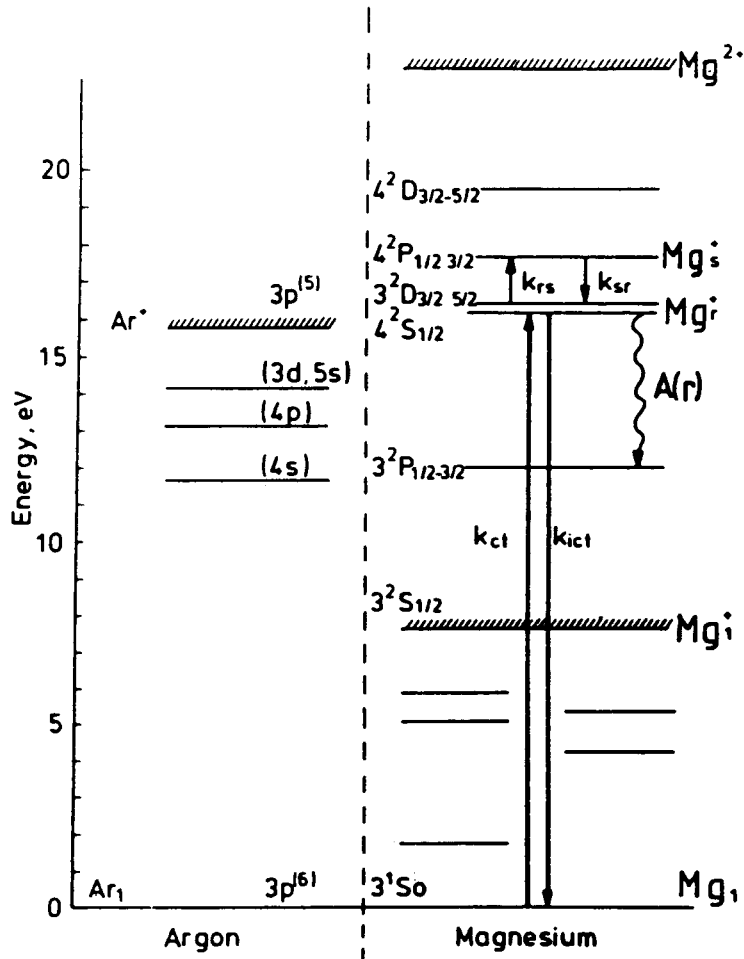
Dit mag alleen als het energieverval tussen het argon iongrondniveau en de resonante magnesium niveaus klein is ten opzichte van de gemiddelde kinetische temperatuur :  $\Delta E < kT$ . Uit [HAS71] volgt de reactiecoëfficiënt voor deze reactie  $k_{ct} = 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$ . Deze is veel groter dan de ionisatiecoëfficiënt van magnesium :  $k_{ion} = 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$ . Deze laatste waarde is berekend met de semi-empirische formule van Vriens [VRI80].

Het belang van de ladingsoverdracht komt duidelijk naar voren als we de balansvergelijking voor de resonante niveaus opstellen :

$$n(Ar^+) n(Mg_1) k_{ct} - n(Ar_1) n(Mg^+_r) k_{ict} + \\ + \sum_s \{ n(Mg^+_s) n_e k_{sr} - n(Mg^+_r) n_e k_{rs} \} - n(Mg^+_r) A(r) = 0 . \quad (3.3)$$

Hierin zijn  $n(Ar^+)$ ,  $n(Ar_1)$ ,  $n(Mg_1)$ ,  $n(Mg^+_r)$ ,  $n(Mg^+_s)$  de bezettingen van de verschillende energieniveaus van argon en magnesium.  $A(r)$  is de totale overgangswaarschijnlijkheid voor lijnstraling vanuit de resonante niveaus en  $k_{ict}$  is de reactiecoëfficiënt voor de inverse ladingsoverdracht. De belangrijkste processen staan getekend in figuur 3.1.

De eerste twee termen hebben betrekking op de ladingsoverdracht en het inverse proces hiervan. De twee daaropvolgende termen representeren de door electronen geïnduceerde botsingsexcitaties en -deëxcitaties naar



Figuur 3.1 : De energieschema's van argon en magnesium. Hierin staan de belangrijkste bevolkings- en ontvolkingsprocessen voor de resonante magnesiumniveaus aangegeven.

andere niveaus in het magnesium ion-systeem. De laatste term heeft betrekking op het verval door spontane emissie. In deze balans hebben we het transport van magnesium deeltjes en de vorming van  $Mg^+_r$  ionen als gevolg van recombinatie van  $Mg^{++}$  ionen verwaarloosd. Ook de cascade bijdrage is verwaarloosd.

Uit Detailed Balance (DB) volgt dat in evenwicht het aantal heengaande processen gelijk moet zijn aan het aantal teruggaande processen, oftewel

$$n^s(\text{Ar}^+) n^s(\text{Mg}_1) k_{ct} = n^s(\text{Ar}_1) n^s(\text{Mg}^+_r) k_{ict} \quad (3.4)$$

$$n_e n^s(\text{Mg}_s^+) k_{sr} = n_e n^s(\text{Mg}^+_r) k_{rs} . \quad (3.5)$$

Gebruik makende van het feit dat  $n_e = n(\text{Ar}^+) = n^s(\text{Ar}^+)$  en de veronderstelling dat de andere niveaus in PLTE verkeren is vergelijking (3.3) te herschrijven tot

$$k_{ict} \{ b(\text{Mg}_1)/b(\text{Ar}_1) - b(\text{Mg}^+_r) \} + \alpha K_r (1 - b(\text{Mg}^+_r)) + \\ - b(\text{Mg}^+_r) A(r)/n(\text{Ar}_1) = 0 . \quad (3.6)$$

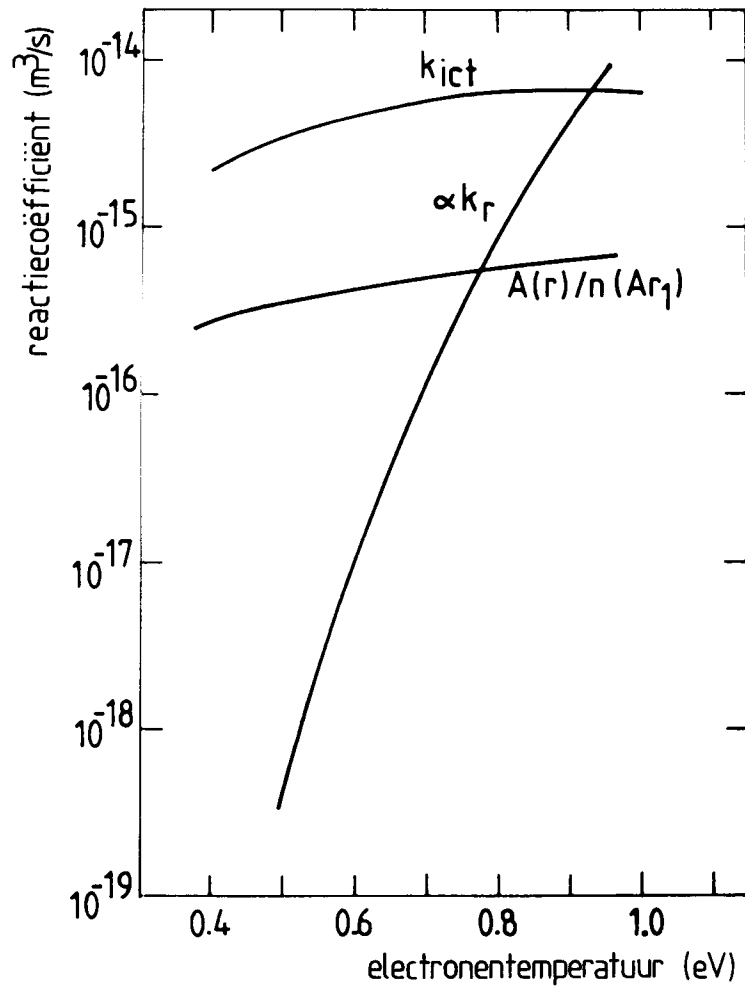
Hierin is  $K_r = \sum k_{rs}$  is de totale botsingsdeëxcitatie coëfficiënt  
 $\alpha = n_e/n(\text{Ar}_1)$  is de ionisatiegraad.

Om de belangrijkste term van vergelijking (3.6) te vinden zijn de waarden van  $k_{ict}$ ,  $\alpha K_r$  en  $A(r)/n(\text{Ar}_1)$  in figuur 3.2 uitgezet. De overgangswaarschijnlijkheid  $A(r)$  is de over de resonante subniveaus gemiddelde waarde zoals gegeven door [WIE69].

Uit de figuur blijkt dat de ladingsoverdracht dominant is in het temperatuurgebied van het ICP (tussen de 0.6 eV en de 0.7 eV). Dit is een gevolg van de lage ionisatiegraad in een ICP plasma. Vergelijking (3.6) kan nu vereenvoudigd worden tot

$$b(\text{Mg}^+_r) \approx b(\text{Mg}_1)/b(\text{Ar}_1) , \quad (3.7)$$

dat wil zeggen dat de overbezetting van de resonante magnesiumniveaus geheel afhankelijk is van de LTE-afwijkingen van de grondtoestand van het argon en het magnesium.



Figuur 3.2 : De grootte van de verschillende termen die voorkomen in de balansvergelijking van de resonante magnesium niveaus.

### 3.2.1 Bepaling van $b(\text{Mg}_1)$

Om de waarde van  $b(\text{Mg}_1)$  te kunnen bepalen stellen we de balansvergelijking van het Mg grondniveau op :

$$n(\text{Ar}_1) n(\text{Mg}^+_r) k_{ict} - n(\text{Ar}^+) n(\text{Mg}_1) k_{ct} + \\ + n_e \sum_j \{ n(\text{Mg}_j) k_{j1} - n(\text{Mg}_1) k_{1j} \} + \sum_j n(\text{Mg}_j) A(j,1) = 0 . \quad (3.8)$$

Hierbij zijn de rechtstreekse ionisatie / recombinatie processen en het transport van  $\text{Mg}_1$  deeltjes verwaarloosd. Door het toepassen van DB en de veronderstelling dat alle geëxciteerde niveaus van het neutrale magnesium in PLTE zijn kan vergelijking (3.8) herschreven worden tot :

$$n_e n^s(\text{Mg}_1) k_{ct} (b(\text{Ar}_1) b(\text{Mg}^+_r) - b(\text{Mg}_1)) + n_e n^s(\text{Mg}_1) K_1 (1 - b(\text{Mg}_1)) + \\ + \sum_j n^s(\text{Mg}_j) A(j,1) = 0 . \quad (3.9)$$

Hierin is  $K_1$  de totale botsingsexcitatie coëfficiënt van het grond-niveau (niveau 1).

Door gebruik te maken van de werkzame doorsneden uit [LEE76] en [BLE70] blijkt dat de excitatie naar het  $3^3\text{P}$  niveau (niveau 2) veruit dominant is over alle andere ionisatie en excitatie processen. Hieruit volgt de waarde voor  $K_1 \approx k_{12} = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Verder blijkt dat  $k_{12} \approx k_{ct}$ . In combinatie met vergelijking (3.7) duidt dit erop dat in eerste benadering de ladingsoverdrachtterm in vergelijking (3.9) verwaarloosd kan worden.

De stralingsterm kan vereenvoudigd worden aangezien de straling van niveau  $3^1\text{P}$  (niveau 3) veruit het sterkst is.

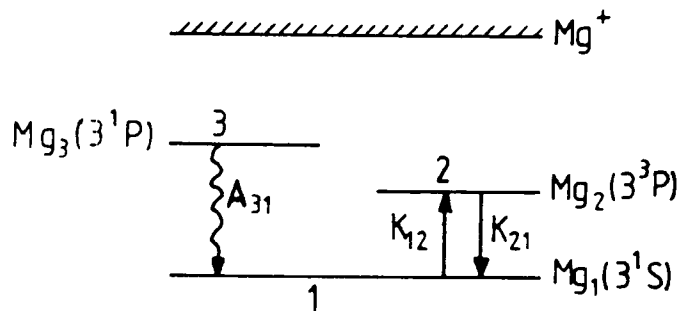
De hierboven genoemde processen staan getekend in figuur 3.3. Vergelijking (3.9) wordt nu :

$$\delta b(\text{Mg}_1) = n^s(\text{Mg}_3) A(3,1) / (n_e n^s(\text{Mg}_1) k_{12}) \quad (3.10)$$



Het invullen van de verschillende waarden geeft een  $b(\text{Mg}_1) = 5$ . Deze waarde geldt voor  $n_e = 2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  en  $T_e = 0.6 \text{ eV}$ .

Met deze waarde en met de gemeten overbezetting van de resonante magnesium niveaus kan men met behulp van vergelijking (3.7) een indruk krijgen van de overbezetting van het argon grondniveau. De waarde van  $b(1)$  blijkt rond de waarde van  $b(1) = 0.3$  uit te komen. Metingen die hieraan gedaan zijn staan vermeld in [MUL87].



Figuur 3.3 : Het energieschema van magnesium met hierin aangegeven de belangrijkste processen voor de bevolking van het magnesium grondniveau.

## 4 Enkele eigenschappen van het ICP

### 4.1 Inleiding

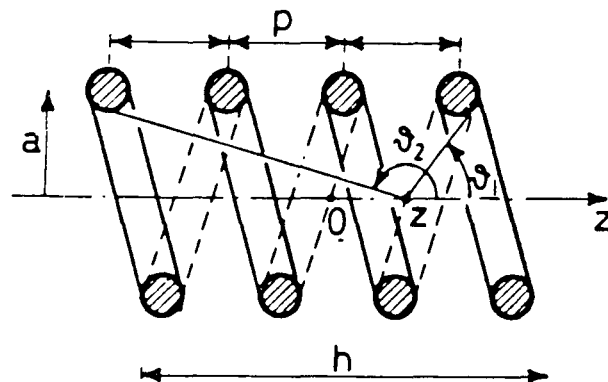
In dit hoofdstuk worden enkele aspecten van het ICP behandeld. Het gaat hierbij vooral om de kwalitatieve beschrijving en eerste orde schatting van de verschillende grootheden die in een ICP een rol spelen. Eerst worden de magnetische en de elektrische velden nader bekeken. Daarna wordt iets over de optredende gasstroomsnelheden gezegd en tot slot worden er enkele woorden gewijd aan de in het plasma optredende stromingsprofielen.

### 4.2 De magnetische en de elektrische velden

Het door de spoel opgewekte magnetische veld is voor een ICP een belangrijke grootheid. Dit wisselende magnetische veld wekt immers het elektrische veld op dat het plasma verhit. Om een indruk te krijgen van de grootte van de optredende velden maken we een schatting.

In tabel 1 en figuur 4.1 staan de verschillende afmetingen en karakteristieken van de spoel vermeld. In dit hoofdstuk berekenen we alleen de maximale waarden van de met 100 MHz oscillerende velden.

De magnetische veldsterkte in de spoel wordt berekend met de formule voor een helix [KNO70]. Op de as van de spoel geldt :



Figuur 4.1 : Schets van de spoel met hierin aangegeven de definitie van de verschillende grootheden zoals die in vergelijking (4.1) worden gebruikt.

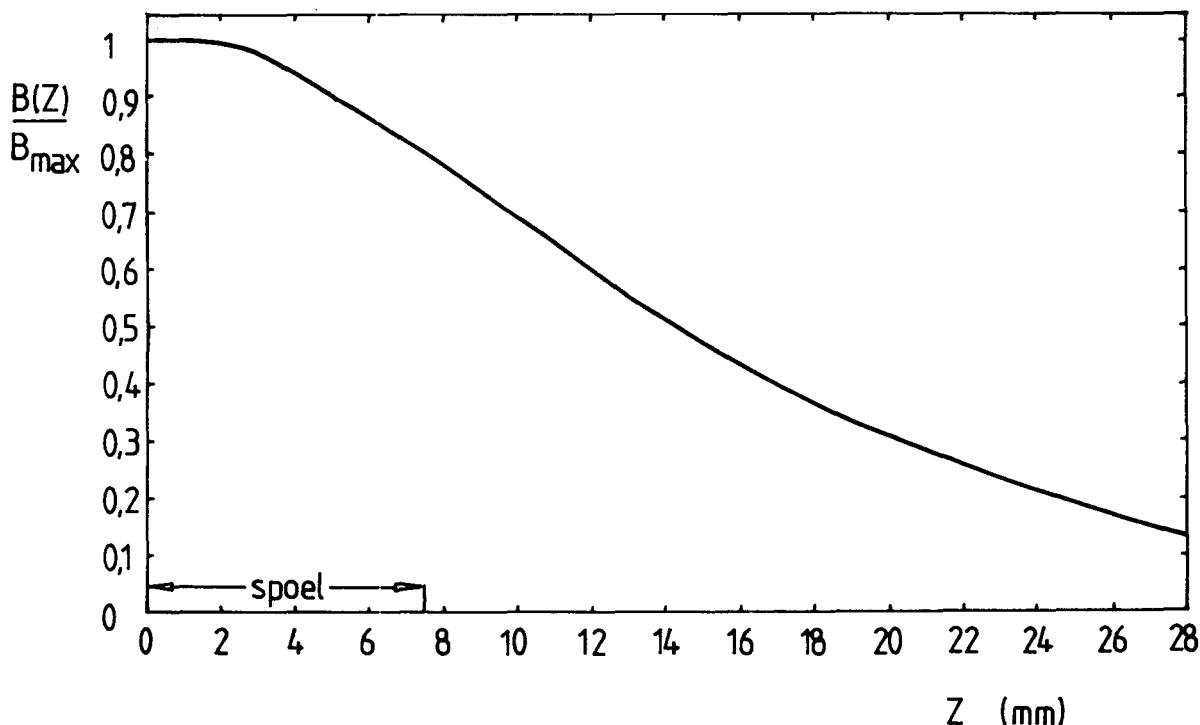
$$B_z(z) = \mu_0 N I \cot(p/a) (\cos \phi_2 - \cos \phi_1) / 4 h . \quad (4.1)$$

Hierin is  $p$  de afstand tussen twee windingen,  $h$  de lengte van de spoel,  $N$  het aantal windingen,  $I$  de stroom,  $a$  de straal van de spoel en  $\phi_1$  en  $\phi_2$  zijn twee hoeken die de positie op de as van de spoel vastleggen (zie figuur 4.1 ).

Invullen van de verschillende waarden geeft het verloop van het magneetveld zoals getekend in figuur 4.2. De maximale waarde in het centrum van de spoel bedraagt ca.  $2.4 \cdot 10^{-4}$  tesla. In de figuur valt duidelijk te zien dat de afval van het veld buiten de spoel vrij langzaam gaat. Dit heeft naar alle waarschijnlijkheid tot gevolg dat het plasma ook buiten de spoel de invloed van het veld zal merken.

Tabel 1 : Afmetingen van de spoel en de toorts.

aantal windingen	$N = 2$
diameter spoel	$D_s = 33 \text{ mm}$
lengte	$h = 15 \text{ mm}$
binnen diameter toorts	$D_t = 18 \text{ mm}$



Figuur 4.2 : Het verloop van het axiale magneetveld in en boven de spoel als functie van de hoogte  $z$ .

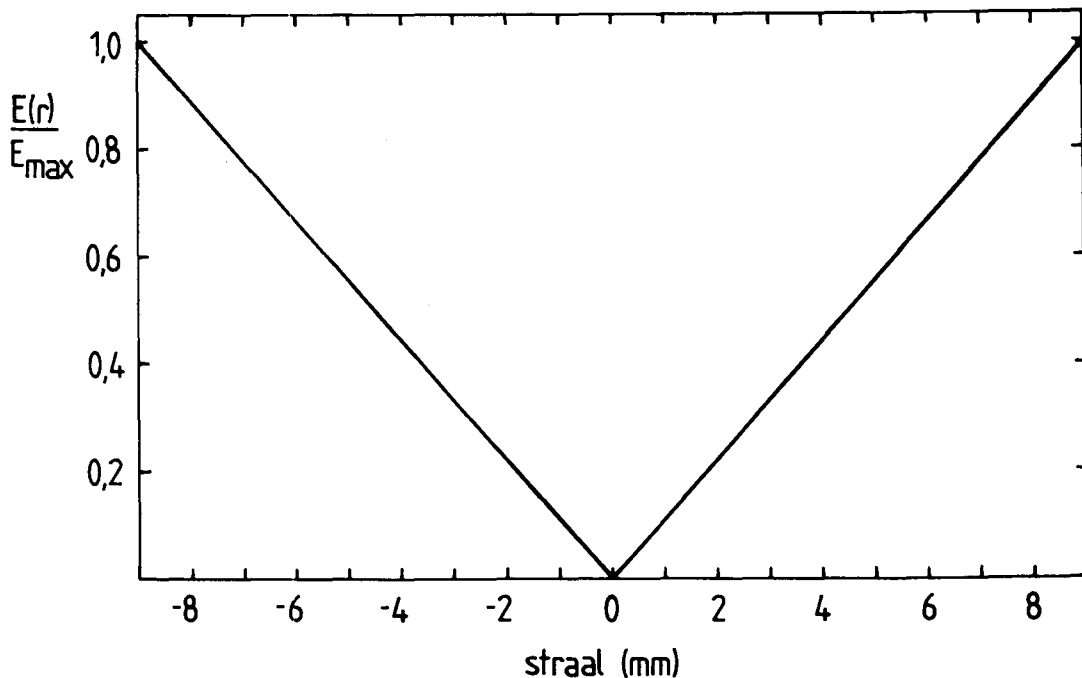
Indien we aannemen dat het magnetische veld homogeen is over een dwarsdoorsnede van de toorts, kunnen we de elektrische veldsterkte aan de rand van de toorts eenvoudig schatten. Er geldt :

$$\oint_{S'} \underline{E} \cdot d\underline{l} = \frac{d}{dt} \iint_S \underline{B} \cdot \underline{n} \, ds . \quad (4.2)$$

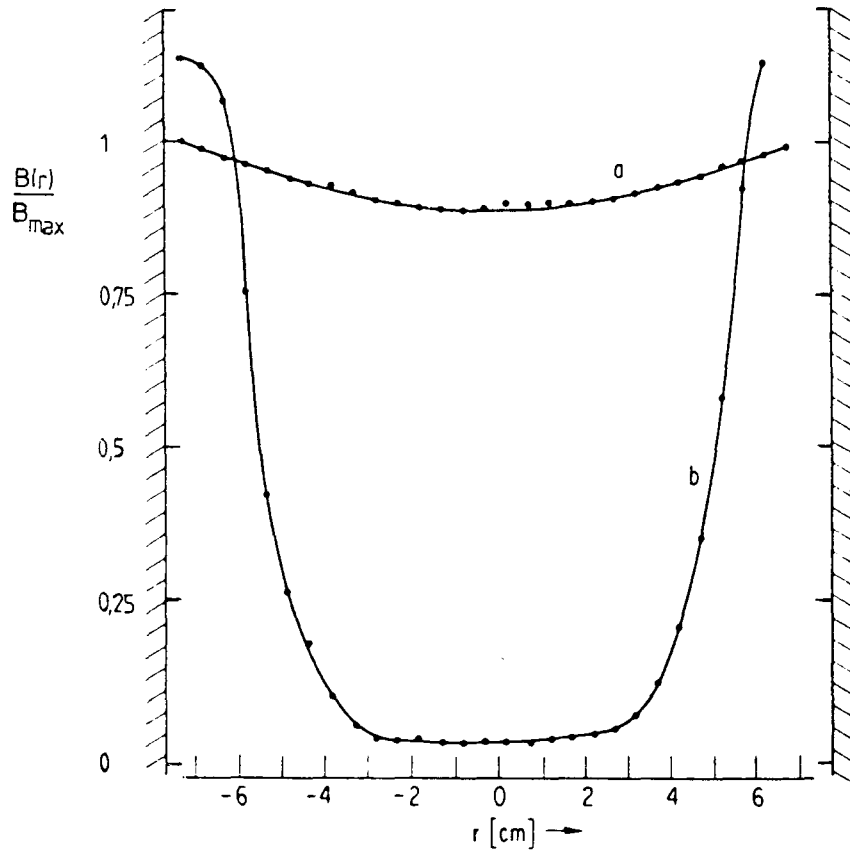
Hierin is  $S'$  de rand van het oppervlak  $S$  en dit is een dwarsdoorsnede van de toorts. Onder de veronderstelling dat  $E$  constant is op  $S'$  en  $B$  op  $S$  kan men vergelijking (4.2) herschrijven tot

$$E_{\varphi}(r) = \frac{1}{2} \omega B r . \quad (4.3)$$

Dit geeft tangentiële elektrische velden ter grootte van 650 V/m aan de randen van de toorts. Het elektrisch veld zal dichterbij de as lineair afnemen en op de as helemaal nul worden (zie figuur 4.3).



Figuur 4.3 : Het verloop van het tangentiële elektrische veld in de spoel als functie van de straal indien er geen plasma in de spoel aanwezig is.



Figuur 4.4 : Het verloop van het magnetische veld in de spoel zonder plasma (a) en met plasma (b) [ECK71].

Het bovenstaande gaat over de situatie dat er geen plasma in de spoel aanwezig is. De aanwezigheid van het plasma zal het magnetische veld sterk beïnvloeden. Het plasma zal door de optredende elektrische inductiestromen zelf een magnetisch veld opwekken. Dit veld zal het oorspronkelijke veld tegenwerken. Het verschil tussen het magnetische veld met plasma en zonder plasma is een maat voor het door het plasma geabsorbeerde vermogen. Eckert heeft hier met watergekoelde magnetische sondes metingen aan gedaan [ECK71]. Het resultaat staat in figuur 4.4. In hoofdstuk 6 wordt een methode besproken om dit door het plasma gegenereerde magneetveld te kunnen berekenen.

### 4.3 De gasstromen

Zoals al eerder vermeld, stroomt het gas in de ICP via drie kanalen de toorts in. Iedere stroming heeft een eigen snelheidsprofiel. De interacties tussen deze drie stromingen maken het moeilijk om een exacte beschrijving van de resulterende gasstroom te geven. Bovendien maakt de aanwezigheid van grote temperatuurgradiënten de beschrijving nog complexer. Daarom zal hier ook niet worden geprobeerd zo'n beschrijving te geven. Er wordt volstaan met het presenteren en plausibel maken van resultaten van bestaande complexe modellen.

Als men kijkt naar de grootte van de drie gasstromen dan blijkt dat de stroom door de buitenste cylinder veruit de grootste is (ca 11 l/min., de andere zijn 0,2-0,5 l/min.). De functie van deze gasstroom is het laten branden van het plasma en het koelen van het plasma aan de wand. De optredende stroomsnelheden worden dus voornamelijk door deze gasstroom bepaald. Men kan een schatting van deze stroomsnelheid maken indien men aanneemt dat het gas een parabolisch stromingsprofiel heeft. De optredende maximale snelheid wordt dan gegeven door

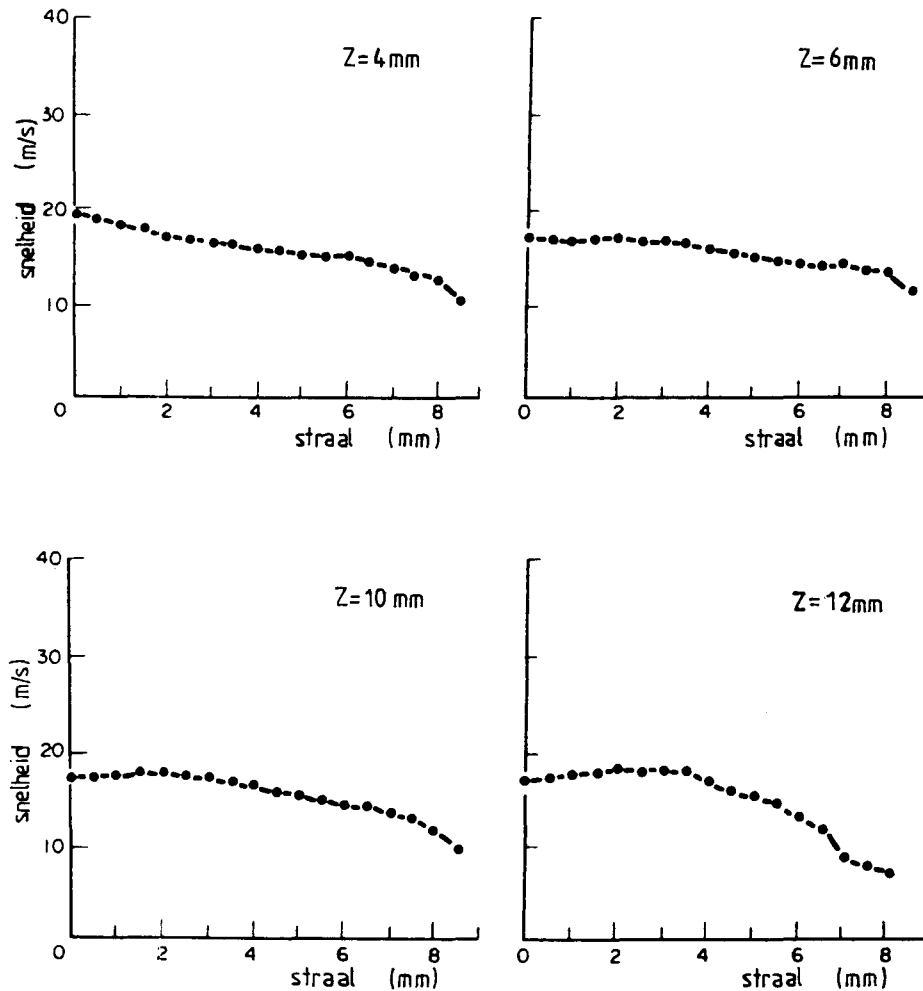
$$v_{\max} = 2F/A \quad (4.4)$$

Hierin is F de volumestroom in m<sup>3</sup>/s en A de oppervlakte van de doorsnede van de buis in m<sup>2</sup>.

Invullen geeft een maximale snelheid van  $v_{\max} = 1.6$  m/s. Dit geldt voor gas bij kamertemperatuur. Voor een brandend plasma moet het temperatuurseffect in rekening worden gebracht. Vergelijking (4.4) wordt dan

$$v_{\max} = 2F/A (T_{\text{plasma}}/T_{\text{kamer}}) \quad (4.5)$$

Indien we voor de plasmatemperatuur 7000 K kiezen vinden we maximale snelheden die in de buurt van 30 m/s liggen.



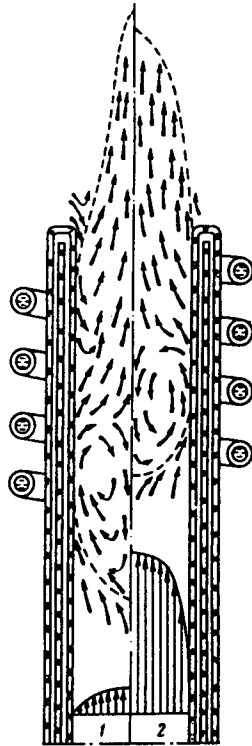
Figuur 4.5 : Gemeten snelheidsprofielen [BAR81]. De gebruikte gasstromen zijn : plasma gas = 10 l/min; tussengas = 0 l/min; centrale gasstroom = 0.85 l/min.

Deze snelheid is alleen geldig indien al het gas een temperatuur van 7000 K heeft. Maar aangezien een groot deel van het gas gebruikt wordt voor koeling zal de gemiddelde gastemperatuur lager zijn.

De ware snelheid zal dus ergens tussen de 1.6 m/s en de 30 m/s liggen. Uit uitgebreidere berekeningen waarbij gebruik wordt gemaakt van een gemeten temperatuurprofiel en het ingekoppelde vermogen volgen snelheden in de orde van 10 m/s.

Dit beeld wordt door metingen en berekeningen aan andere ICP's bevestigd. In figuur 4.5 staan enkele metingen uit [BAR81]. De temperatuur van het door hem gebruikte plasma lag iets hoger dan ons plasma. De onnauwkeurigheid in zijn snelheidsbepaling bedroeg 30 % .

Hoe zien de stromingsprofielen er uit? Het blijkt dat er bij lage volumestromen twee recirculatie gebieden ontstaan (zie fig. 4.6), één aan de onderkant en één aan de bovenkant van de spoel. Uit berekeningen en metingen blijkt dat de recirculatie aan de bovenkant van de spoel verdwijnt als de gasstroom groter wordt [KLU75]. Een eenduidige verklaring voor het optreden van deze recirculaties is in de literatuur nog niet gegeven.



Figuur 4.6 : Stromingsprofielen in het plasma met kleine gasstromen (1) en grote gasstromen (2) [KLU75].



## 5 De continuïteitsvergelijking voor ionen

### 5.1 Inleiding

De continuïteitsvergelijking voor ionen beschrijft de balans van het aantal ionen in een plasma. De meest algemene formulering luidt

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} + \nabla \cdot (n_+ \underline{w}_+) = S(n_e, T_e) . \quad (5.1)$$

Hierin is  $n_+$  de ionendichtheid,  $n_e$  de electronendichtheid,  $\underline{w}_+$  de ionensnelheid en  $S$  is de van  $n_e$  en  $T_e$  afhankelijke bronterm.

In een stationaire situatie luidt deze

$$\nabla \cdot (n_+ \underline{w}_+) = S(n_e, T_e) . \quad (5.2)$$

Om deze vergelijking op te kunnen lossen worden de volgende veronderstellingen gedaan :

1) De gerichte ionensnelheid kan worden gedacht te zijn opgebouwd uit een constante snelheid in de z-richting ( $\underline{w}_z$ ) en een diffusiesnelheid ( $\underline{w}_D$ ). Deze diffusiesnelheid is evenredig met de ambipolaire diffusie coëfficiënt ( $D_A$ ) en met de gradiënt van de ionendichtheid ( $\nabla n_+$ ):

$$\underline{w}_+ = \underline{w}_D + \underline{w}_z \quad (5.3)$$

met  $\underline{w}_z = (0, 0, w_z)$  en  $w_z = \text{constant}$

$$\underline{w}_D = -D_A \nabla n_+ / n_+ \quad \text{en} \quad D_A = D_A(n_e, T_e) .$$

2) We veronderstellen dat er omwentelingssymmetrie is. Dit heeft tot gevolg dat de ionendichtheid alleen een functie is van de straal ( $r$ ) en de hoogte ( $z$ ) :

$$n_+ = n_+ (r, z) . \quad (5.4)$$

Door gebruik te maken van deze veronderstellingen kan de continuïteitsvergelijking als volgt geschreven worden :

$$\underline{w}_z \cdot \nabla n_+ + n_+ (\nabla \cdot \underline{w}_+) - D_A \nabla^2 n_+ - \nabla n_+ \cdot \nabla D_A = S(r, z) . \quad (5.5)$$

Uitwerken geeft :

$$\frac{\partial n_+}{\partial z} \left( 1 - \frac{1}{w_z} \frac{\partial D_A}{\partial z} \right) = \frac{1}{w_z} \left\{ D_A \left( \frac{\partial^2 n_+}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_+}{\partial r} + \frac{\partial^2 n_+}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial D_A}{\partial r} \frac{\partial n_+}{\partial r} + S(r, z) \right\} \quad (5.6)$$

De verandering van de ionendichtheid met de hoogte is nu uitgedrukt in de radiale afgeleide van  $n_+$ , de bronterm, de ionensnelheid in de  $z$ -richting, de ambipolaire diffusiecoëfficiënt en de afgeleiden hiervan en de tweede afgeleide van  $n_+$  naar  $z$ . Deze tweede afgeleide wordt verwaarloosd. Uit berekeningen is gebleken dat deze inderdaad veel kleiner is dan de overige termen in de vergelijking. De afgeleide van de ambipolaire diffusiecoëfficiënt naar de hoogte, in het linkerlid van vergelijking (5.6), is een factor 1000 kleiner dan de constante ionensnelheid in de  $z$ -richting. In het linkerlid van vergelijking (5.6) blijft dus alleen de afgeleide van de ionendichtheid naar  $z$  over.

Aangezien de bronterm en de ambipolaire diffusiecoëfficiënt zowel van de electronendichtheid als van de electronentemperatuur afhankelijk zijn wordt ook de in hoofdstuk 2.1 afgeleide  $n_e - T_e$  relatie gebruikt. Deze relatie was geldig voor nabij-evenwicht-plasma's.

Er wordt aangenomen dat er door de lage temperatuur ( $T_e = 0.6 - 0.7$  eV) geen tweemaal geïoniseerde argon ionen voorkomen en dat het aantal electronen afkomstig van de ionisatie van andere atoomsoorten te verwaarlozen is. De electronendichtheid wordt gelijk gesteld aan de dichtheid van de argon ionen in de grondtoestand :

$$n_e = n_+ . \quad (5.7)$$

Als nu de beginvoorwaarde voor de electronendichtheid bekend is, kan op iedere andere hoogte met de vergelijkingen (5.6) en (5.7) de electronendichtheid en dus ook de ionendichtheid berekend worden. Deze beginvoorwaarde wordt uit metingen bepaald. De gevolgde meetmethode wordt beschreven in hoofdstuk 7.

Het probleem van de ionensnelheid in de z-richting is reeds in hoofdstuk 4.3 geschetst. De beste methode is natuurlijk het bepalen van het stromingsprofiel door het oplossen van de impulsvergelijking. In hoofdstuk 6 wordt een methode voor het oplossen van deze impulsvergelijking beschreven. Hier wordt in de meeste gevallen voor een vlak stromingsprofiel met een snelheid van 10 m/s gekozen. Indien hiervan is afgeweken wordt dit expliciet vermeld.

De ambipolaire diffusiecoëfficiënt wordt gebruikt zoals gegeven in [TIM84] :

$$D_A = 5.52 \cdot 10^{18} T_e^{0.64} / (n(1) + n_e) . \quad (5.8)$$

Hierin is  $n(1)$  de dichtheid van de neutrale argon atomen in de grondtoestand. De overige symbolen hebben hun gebruikelijke betekenis.  $D_A$  is in  $m^2/s$ , de electronentemperatuur is in K en de dichtheden in  $m^{-3}$ .

De bronterm blijft als enige onbekende in de continuïteitsvergelijking over. Deze term beschrijft het vrijkomen of verloren gaan van ionen als gevolg van ionisaties of recombinaties :

$$S(n_e, T_e) = \left( \frac{\partial n_+}{\partial t} \right)_{CR} . \quad (5.9)$$

De uitwerking van deze term gebeurt in de volgende paragraaf.

## 5.2 De bronterm

### 5.2.1 Inleiding

De bronterm beschrijft de invloed van stralings- en botsingsprocessen in het plasma op de ionenbalans. Aangezien het gaat om ionen, zijn ionisatie en recombinatie de belangrijke processen. Bij de temperaturen die in een ICP gelden is de stapsgewijze ionisatie veruit het belangrijkste ionisatieproces. Dat wil zeggen dat de ionisaties die tot stand komen door opeenvolgende excitaties van een atoom veel groter in aantal zijn dan de directe ionisaties.

Daarom is het van belang om voor de verschillende energieniveaus de balansvergelijkingen op te stellen. Het oplossen van een stelsel gekoppelde balansvergelijkingen voor verschillende niveaus noemen we een botsings-stralings-model (BSM).

Uit ons BSM voor het ICP blijkt dat, vanwege het dichtbij-evenwicht zijn, het niet nodig is om de balansvergelijking voor ieder niveau op te lossen. Het blijkt namelijk zo te zijn dat iedere aanslag van een neutraal argon atoom tot ionisatie van dit atoom leidt. Voor het bepalen van de bronterm voor ionen is het oplossen van de balansvergelijking van het grondniveau en het eerste aangeslagen niveau dus voldoende.

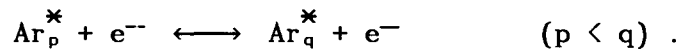
### 5.2.2 De balansvergelijking voor het $q^e$ aangeslagen niveau

Er zijn verschillende manieren om een atoom van de ene aangeslagen toestand naar een andere aangeslagen toestand te brengen. Indien al deze processen voor bevolking en ontvolking van een niveau bij elkaar geteld worden kan in principe de bezetting van dat niveau bepaald worden. Zo'n vergelijking voor een niveau noemen we een balansvergelijking. De algemene balansvergelijking voor het  $q^e$  aangeslagen niveau is (zie figuur 5.1) :

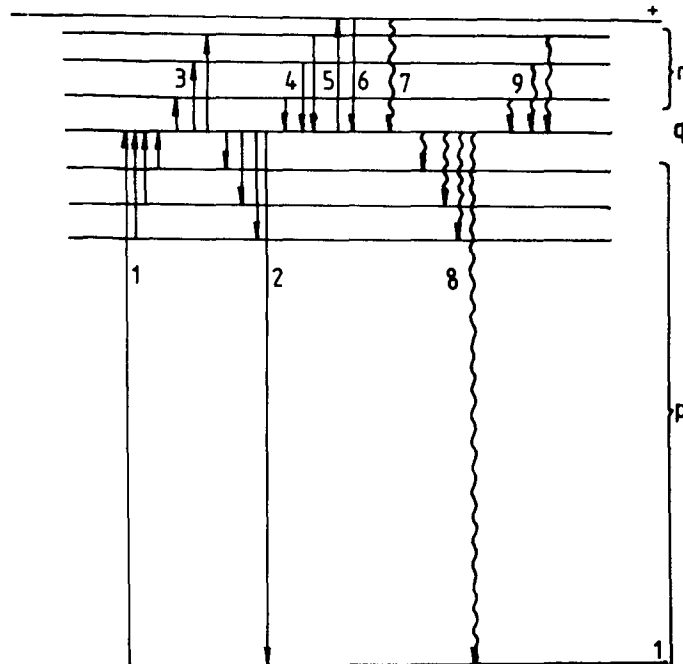
$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial n(q)}{\partial t} \right)_{CR} = n_e & \left[ \sum_{p=1}^{q-1} (n(p) k_{pq} - n(q) k_{qp}) - \sum_{r=q+1}^N (n(q) k_{qr} - n(r) k_{rq}) \right] + \\
 & - n_e n(q) k_{q+} + n_e^2 n_+ k_{+q}^{(3)} + n_e n_+ k_{+q}^{(2)} \Lambda_{+q} + \\
 & - \sum_{p=1}^{q-1} n(q) A(q,p) \Lambda_{qp} + \sum_{r=q+1}^N n(r) A(r,q) \Lambda_{rq} . \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

In tabel 2 staan de betekenissen van de verschillende symbolen.

De eerste twee termen in het rechterlid beschrijven de door electronen botsingen veroorzaakte excitaties van lager gelegen energieniveaus naar het  $q^e$  niveau en de botsingsdeëxcitatie van het  $q^e$  niveau naar lagere niveaus :



De derde en de vierde term beschrijven dezelfde interacties maar dan tussen het  $q^e$  niveau en de hoger gelegen energieniveaus.

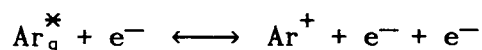


Figuur 5.1 : De verschillende bevolkings- en ontvolkingsprocessen van het  $q^e$  energieniveau. De nummering van de processen komt overeen met de in vergelijking (5.10) gebruikte nummering.

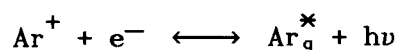
Tabel 2 : Betekenis van de symbolen van vergelijking (5.9)

symbool	betekenis
$n(p), n(q), n(r)$	bezetting van het $p^e$ , $q^e$ resp. $r^e$ energieniveau
$n_e$	electronen dichtheid
$n_+$	bezetting van het iongrondniveau
$k_{pq}, k_{qp}$	electronen botsingsexcitatie- resp. deëxcitatiecoëfficiënt tussen het $p^e$ en het $q^e$ energieniveau
$k_{q+}$	electronen botsings ionisatiecoëfficiënt van het $q^e$ energieniveau naar het iongrondniveau
$k_{+q}^{(3)}$	drie deeltjes recombinatecoëfficiënt
$k_{+q}^{(2)}$	twee deeltjes recombinatecoëfficiënt
$\Lambda_{+q}, \Lambda_{pq}$	ontsnappingsfactor voor recombiniestraling resp. lijnstraling
$A(q,p)$	overgangswaarschijnlijkheid voor het $q^e$ naar het $p^e$ energieniveau
$N$	het aantal in de beschouwing meegenomen energieniveaus

De twee volgende termen beschrijven de door electronen botsingen veroorzaakte rechtstreekse ionisaties en het inverse proces hiervan, de drie deeltjes recombinate :

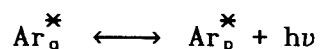


De zevende term beschrijft de twee deeltjes recombinate en het hierbij behorende inverse proces, de foto-ionisatie :



Deze foto-ionisatie zit verborgen in de lokale ontsnappingsfactor  $\Lambda_{+q}$ . Dit is de fractie van de recombinatiestraling die uit het plasma ontsnapt en niet geabsorbeerd wordt. In het algemeen kan deze ontsnappingsfactor voor lijn- en continuümstraling gelijk aan één gesteld worden indien het onderniveau van de overgang niet het grondniveau is. Dit komt doordat de dichtheid van de absorberende deeltjes (atomen die zich in de energietoestand van het onderniveau bevinden) zo laag is dat het plasma voor deze straling optisch dun is. Als het onderniveau van de overgang wel het grondniveau is dan noemen we deze straling resonante lijnstraling. Op de ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling komen we in hoofdstuk 5.2.5.1 terug.

De achtste term beschrijft het verval door spontane emissie van het  $q^e$  niveau naar lagere aangeslagen toestanden. De ontsnapping uit het plasma van de hierbij vrijkomende straling wordt weer door de ontsnappingsfactor  $\Lambda_{qp}$  uitgedrukt.



De laatste term, de cascade term, representeert die vervalprocessen waarbij door spontane emissie hogere aangeslagen energieniveaus vervallen naar het  $q^e$  aangeslagen niveau. De ontsnapping uit het plasma van de hierbij vrijkomende straling wordt wederom via de ontsnappingsfactor  $\Lambda_{rq}$  verdisconteerd.

In deze balans zijn de excitaties veroorzaakt door botsingen tussen neutralen en ionen niet meegenomen. Ook allerlei molecuulvormende processen zijn weggelaten. Hier komen we later nog op terug.

### 5.2.3 De $\delta b$ -formulering

Om te kunnen bepalen hoeveel ionen er worden aangemaakt of verloren gaan stellen we een ionenbalans op.

Uit het BSM voor argon volgt dat bij de temperatuur die in een ICP heerst de kans dat een argon atoom als het eenmaal geëxciteerd is, door electronen botsingen naar andere hogere aangeslagen toestanden verder geëxciteerd wordt veel groter is dan de kans dat dit deeltje door botsingen gedeëxciteerd wordt of via spontane emissie vervalst. Deze stelling zal, wanneer het BSM in paragraaf 5.2.5 behandeld wordt, numeriek worden onderbouwd.

Uit deze stelling volgt dat de toename van het aantal ionen gelijk is aan de afname van het aantal neutrale argon atomen in de grondtoestand :

$$\left( \frac{\partial n_+}{\partial t} \right)_{CR} = - \left( \frac{\partial n(1)}{\partial t} \right)_{CR} . \quad (5.11)$$

Om de ionenbalans te bepalen kan dus ook de balans voor het argon grondniveau opgelost worden. Deze luidt :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n(1)}{\partial t} \right)_{CR} = n_e \left[ \sum_{r=2}^N (n(r) k_{r1} - n(1) k_{1r}) - n(1) k_{1+} + n_e n_+ k_{+1}^{(3)} \right] + \\ + n_e n_+ k_{+1}^{(2)} \Lambda_{+1} + \sum_{r=2}^N n(r) A(r,1) \Lambda_{r1} . \end{aligned} \quad (5.12)$$

Door nu de nabij-evenwicht veronderstelling te gebruiken valt deze vergelijking aanzienlijk te vereenvoudigen. De afwijkingen van LTE worden beschreven met behulp van over- c.q. onderbezettingsfactoren,

$$b(q) = n(q)/n^s(q) \quad \text{of} \quad \delta b(q) = b(q) - 1 . \quad (5.13)$$

Verder volgt uit het gebruik van de Detailed Balance (DB) dat



$$n_e n^s(1) k_{1r} = n_e n^s(r) k_{r1} \quad \text{dus dat} \quad k_{r1} = k_{1r} n^s(1)/n^s(r) ;$$

$$n_e n^s(1) k_{1+} = n_e^2 n_+ k_{+1}^{(3)} \quad \text{dus dat} \quad k_{+1}^{(3)} = k_{1+} n^s(1)/(n_e n_+) . \quad (5.14)$$

Herschrijven van de balansvergelijking leidt tot :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n(1)}{\partial t} \right)_{CR} = & n_e n^s(1) \left[ \sum_{r=2}^N (b(r) - b(1)) k_{1r} + (1 - b(1)) k_{1+} \right] + \\ & + n_e n_+ k_{+1}^{(2)} \Lambda_{+1} + \sum_{r=2}^N n(r) A(r,1) \Lambda_{r1} . \end{aligned} \quad (5.15)$$

Uit de Sahavergelijking volgt een uitdrukking voor  $n_e n_+/n^s(q)$

$$S_{q+} = \frac{n_e n_+}{n^s(q)} = \frac{2 g_+}{g(q)} \left[ \frac{2 \pi m_e k T_e}{h^2} \right]^{3/2} \exp(-I_q/kT_e) . \quad (5.16)$$

Hierin is  $I_q$  de ionisatieënergie van het  $q^e$  niveau.

De verhouding tussen twee Saha dichtheden wordt gegeven door de Boltzmannvergelijking en luidt

$$B_{r,q} = n^s(r)/n^s(q) = g(r)/g(q) \exp [ (I_r - I_q)/kT_e ] . \quad (5.17)$$

Gebruik makende van deze uitdrukkingen kan de balansvergelijking herschreven worden tot

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial n(1)}{\partial t} \right)_{CR} = & n_e n^s(1) \left[ \sum_{r=2}^N (b(r) - b(1)) k_{1r} + (1 - b(1)) k_{1+} \right] + \\ & + n^s(1) S_{1+} k_{+1}^{(2)} \Lambda_{+1} + \sum_{r=2}^N n^s(1) b(r) B_{r,1} A(r,1) \Lambda_{r1} . \end{aligned} \quad (5.18)$$

De nabij-evenwicht veronderstelling houdt onder andere in dat de bezettingen van slechts enkele lager gelegen energieniveaus afwijken van de LTE bezettingen. Indien wij aannemen dat alleen de bezettingen van het grondniveau en het eerste aangeslagen energieniveau van de Sahabezettingen afwijken ( $b(1) \neq 1$ ,  $b(2) \neq 1$  en  $b(3) = b(4) = \dots = 1$ ) is de bronterm voor ionen als volgt te schrijven :

$$\left( \frac{\partial n_+}{\partial t} \right)_{CR} = - \left( \frac{\partial n(1)}{\partial t} \right)_{CR} = n_e n^s(1) [ (b(1) - b(2)) k_{12} + \delta b(1) K_1^* ] +$$

$$- n^s(1) S_{1+} k_{1+}^{(2)} \Lambda_{+1} - \sum_{r=2}^N n^s(1) b(r) B_{r,1} A(r,1) \Lambda_{r1} . \quad (5.19)$$

Hierin is  $K_1^* = \sum_{r=3}^N k_{1r} + k_{1+}$  .

#### 5.2.4 Bepaling van de verschillende grootheden uit de bronterm

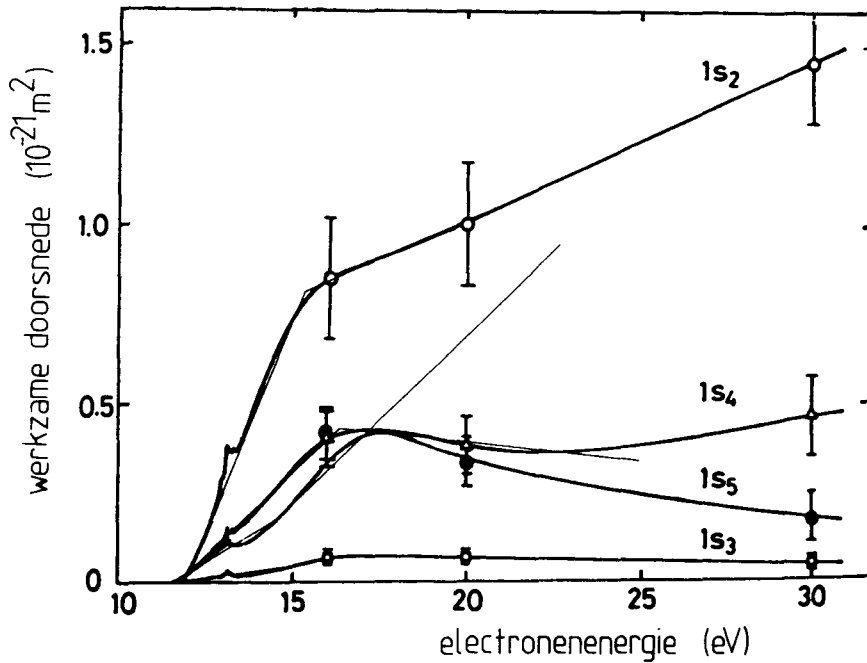
In deze paragraaf worden de verschillende grootheden die in de bronterm voorkomen besproken. Tevens zal bij iedere grootheid worden vermeld hoe deze bepaald is.

De profielen van de electronendichtheid worden bepaald uit  $H_\beta$  - metingen. Deze metingen geven de electronendichtheid als functie van de straal. Een nadere omschrijving van de gevolgde meetmethode volgt in hoofdstuk 7.

De excitatiekansen worden berekend uit de botsingsdoorsneden ( $\sigma_{exc}$ ) voor de verschillende door electronenbotsingen geïnduceerde excitaties c.q. ionisaties. Hiervoor wordt het produkt van werkzame doorsnede en electronensnelheid geïntegreerd over de Maxwellse snelheidsverdeling van de electronen ( $f^M(v_e)$ ). In formule :

$$k_{exc} = \langle \sigma_{exc} v_e \rangle f^M(v_e) . \quad (5.20)$$

Om deze integraal gemakkelijk uit te kunnen rekenen wordt de werkzame doorsnede benaderd door twee rechte lijnen [WIL83]. In figuur 5.2 staan de gemeten werkzame doorsneden voor excitaties van het argon grondniveau door electronenbotsingen naar de verschillende 4s-subniveaus van argon [CHU81], [TAC86]. De rechte lijnen zijn de gebruikte benaderingen. Er is



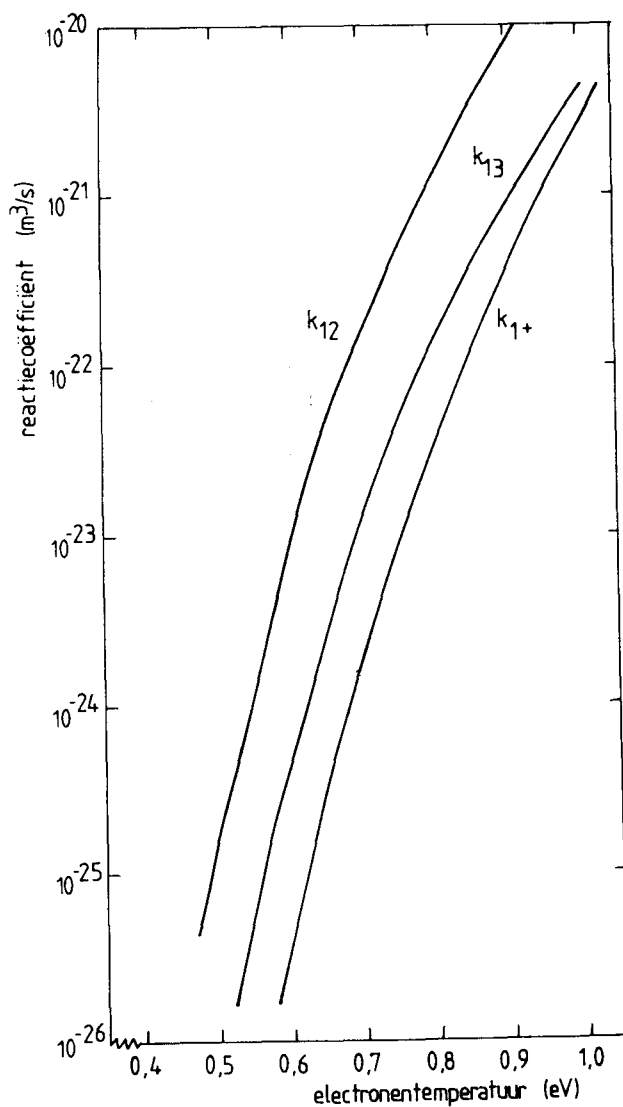
Figuur 5.2 : Werkzame doorsneden voor de verschillende subniveaus van het argon 4s-niveau [TAC86]. De rechte lijnen zijn de gebruikte benaderingen voor de berekening van de botsingsexcitatiecoëfficiënten.

gekozen voor het zo goed mogelijk benaderen van de werkzame doorsnede bij lage energieën. Dit omdat de verdelingsfunctie van de electronenenergie zijn maximum bij lage energieën heeft. In figuur 5.2 valt goed te zien dat de fouten die gemaakt worden door het benaderen met de rechte lijnen geheel te verwaarlozen zijn ten opzichte van de meeton nauwkeurigheden van de werkzame doorsneden. Als gevolg van deze fouten zijn de excitatiecoëfficiënten behept met een onnauwkeurigheid van  $\pm 30\%$ . In appendix A staan de tabellen en de grafieken van de excitatiecoëfficiënten als functie van de temperatuur opgesplitst naar de vier subniveaus van het 4s-niveau.

In het vervolg wordt met het 4s- en het 4p-niveau de uit de subniveaus opgebouwde effectieve niveaus bedoeld.

Uit figuur 5.3 blijkt dat de excitatiecoëfficiënt voor de aanslag van het 4s-niveau een factor tien groter is dan die voor de aanslag van het 4p-niveau.

Voor de berekening van de ionisatiecoëfficiënt zijn de ionisatie doorsneden uit [STE80] gebruikt. De nauwkeurigheid van deze werkzame doorsnede is aanzienlijk beter en bedraagt zo'n 7 %. Uit figuur 5.3 blijkt dat de reactiecoëfficiënt voor ionisatie een factor 100 kleiner is dan die voor de aanslag van het 4s-niveau. Dit impliceert dat de tweede term van het rechterlid van vergelijking (5.18) te verwaarlozen is ten opzichte van de eerst term aan die zijde. Dat wil zeggen dat de excitaties van het grondniveau naar het eerste aangeslagen niveau veruit het belangrijkste zijn. Van hieruit kan het atoom verder geëxciteerd worden totdat het geïoniseerd is. Deze manier van ionisatie is veruit het belangrijkste en wordt stapsgewijze ionisatie genoemd.



Figuur 5.3 : De botsingsexcitatiecoëfficiënten van argon 3p naar 4s en 4p, en de botsingsionisatiecoëfficiënt van argon 3p als functie van de electronentemperatuur.

De Boltzmann factoren kunnen bepaald worden door vergelijking (5.16) in te vullen. Dit geeft als resultaat dat

$$B_{i,1} \leq 3 \cdot 10^{-8} \quad \text{voor } i > 1 \text{ en } T_e = 0.6 \text{ eV.}$$

De overgangswaarschijnlijkheden zijn  $A(i,1) \leq 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  [WIE69] en de ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling is  $A_{i1} \leq 10^{-5}$ . Invullen leert dat de cascade-stralingsterm, dit is de laatste term aan de rechterzijde van vergelijking (5.18) minstens een factor 80 kleiner is dan de botsingsexcitatieterm en dus te verwaarlozen is.

Voor de twee deeltjes recombinatiecoëfficiënt wordt gebruik gemaakt van de waarde zoals gegeven in [KAT76]. In het temperatuurgebied dat in een ICP heerst is deze coëfficiënt vrij temperatuuronafhankelijk en bedraagt  $k_{+1}^{(2)} = 2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

De ontsnappingsfactor voor recombinatiestraling schatten we af door gebruikmaking van het begrip vrije weglengte voor een foton,  $\lambda_\nu$ . Dit is de gemiddelde door een foton afgelegde afstand voordat het wordt geabsorbeerd. Deze vrije weglengte is omgekeerd evenredig met de werkzame doorsnede voor foto-ionisatie ( $\sigma_\nu$ ) en de deeltjesdichtheid :

$$\lambda_\nu = \frac{1}{n(1) \sigma_\nu} . \quad (5.21)$$

Voor de werkzame doorsnede voor foto-ionisatie gebruiken we de waarde zoals gegeven in [KAT76]  $\sigma_\nu = 3.5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ . De vrije weglengte voor een foton bedraagt dan niet meer dan enkele tienden van een millimeter. Aangezien de straal van het plasma 9 mm bedraagt zal alleen straling die aan de buitenkant van het plasma gegenereerd wordt het plasma ook verlaten. Ook de stralingsrecombinatie term kan dus verwaarloosd worden ten opzichte van de botsingsexcitatie term.

De  $b(1)$  is de vrije parameter van het model. Deze kan in principe vrij gekozen worden. In de meeste gevallen wordt voor het recombinerende gedeelte van het plasma de waarde van  $b(1) = 0.3$  gebruikt.

Vergelijking (5.18) is nu te vereenvoudigen tot :

$$\left( \frac{\partial n_+}{\partial t} \right)_{\text{CR}} = \left( \frac{\partial n_e}{\partial t} \right)_{\text{CR}} = n_e n^s(1) [ b(1) - b(2) ] k_{12} . \quad (5.22)$$

Deze vergelijking is toepasbaar op zowel recombinerende als op ioniserende systemen. In het geval van een recombinerend plasma zal  $b(1) - b(2) < 0$ . In het ioniserende geval zal deze term juist groter zijn dan nul.

Om de overbezetting van het eerste aangeslagen niveau, het 4s-niveau, te vinden moet een BSM opgesteld worden. Dit wordt gedaan in de volgende paragraaf.

5.2.5. BSM voor argon voor  $T_e = 0.6 \text{ eV} - 0.65 \text{ eV}$

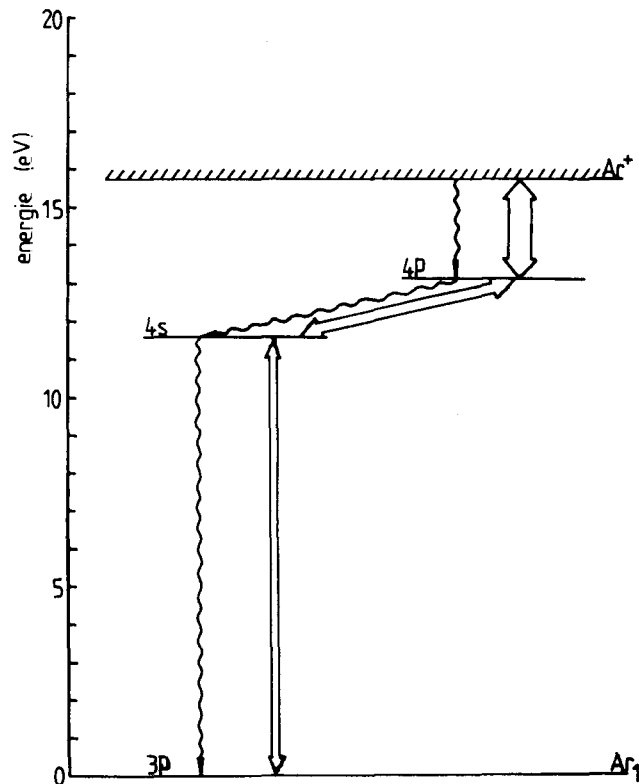
In figuur 5.4 staat het energieschema van argon zoals dat gebruikt wordt in ons BSM. Alleen de eerste twee aangeslagen niveaus en het ion grondniveau worden in de beschouwing meegenomen.

Om de overbezetting van het tweede niveau, het 4s niveau, te bepalen wordt de balansvergelijking voor dit niveau opgesteld :

$$n^s(1) n_e k_{12} [ b(1) - b(2) ] + n^s(3) b(3) A(3,2) =$$

$$n^s(2) [ b(2) A(2,1) \Lambda_{21} + n_e k_{23} (b(2) - b(3)) ] . \quad (5.23)$$

De betekenis van de symbolen is gelijk aan die in vergelijking (5.10). De rechtstreekse ionisatie vanuit 4s is verwaarloosd ten opzichte van de botsingsexcitatie naar 4p (niveau 3). Dit omdat deze ionisatiecoëfficiënt een factor 100 kleiner is dan de excitatiecoëfficiënt. Ook de stralingsrecombinatie vanuit het ion grondniveau is verwaarloosd. Dit omdat deze veel kleiner is dan de botsingsdeëxcitatie vanuit het 4p niveau. Het feit dat deze termen hier verwaarloosd worden wil niet zeggen dat deze termen ook niet bijdragen tot het netto aantal ionisaties of



Figuur 5.4 : Energieschema van argon met hierin aangegeven de belangrijkste processen voor het BSM.

of recombinaties die in het plasma plaatsvinden. Alleen de invloed op de bezetting van het 4s-niveau is te verwaarlozen.

De ontsnappingsfactor voor de lijnstraling van 4p naar 4s is gelijk aan één gesteld. Dit om dezelfde reden zoals vermeld in hoofdstuk 5.2.2.

De vergelijking wordt opgelost voor  $n_e = 4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  en  $T_e = 0.6 \text{ eV}$ . In tabel 3 staan de waarden van de verschillende parameters bij deze dichtheid en temperatuur.

Tabel 3 : Waarden voor het oplossen van het BSM

grootheid		waarde	
$n_e$	=	$4 \cdot 10^{20}$	$\text{m}^{-3}$
$T_e$	=	0.6	eV
$n^s(3p)$	=	$2.6 \cdot 10^{24}$	$\text{m}^{-3}$
$n^s(4s)$	=	$1.1 \cdot 10^{17}$	$\text{m}^{-3}$
$n^s(4p)$	=	$2.6 \cdot 10^{16}$	$\text{m}^{-3}$
$A(2,1)$	=	$1.6 \cdot 10^8$	$\text{s}^{-1}$
$A(3,2)$	=	$3.6 \cdot 10^7$	$\text{s}^{-1}$
$k_{12}$	=	$8.7 \cdot 10^{-24}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
$k_{23}$	=	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
$k_{3+}$	=	$2.4 \cdot 10^{-13}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
$\Lambda_{21}$	=	$1.0 \cdot 10^{-5}$	

De overgangswaarschijlijkheden zijn de over de subniveaus gemiddelde effectieve waarden.

De  $k_{23}$  en de  $k_{3+}$  zijn bepaald met de analytische uitdrukkingen die afgeleid zijn van de semi-empirische formules van Drawin zoals gegeven in [MUL78]. In paragraaf 5.2.5.1 wordt iets verteld over de bepaling van de ontsnappingsfactor voor de resonante lijnstraling van het 4s-niveau naar het 3p-niveau.



Vergelijking van de twee termen in het linkerlid van vergelijking (5.23) door substitutie van de waarden uit tabel 3 leidt tot :

$$130 b(3) \gg b(1) - b(2) ,$$

dat wil zeggen dat de straling van het 4p niveau naar het 4s niveau veel belangrijker is dan de botsingsexcitatie van het grondniveau naar het 4s niveau.

Uit eenzelfde vergelijking tussen de tweede term van het linkerlid en de eerste term van het rechterlid volgt dat ook hier de stralingsverval term van 4p naar 4s het grootst is :

$$5 \cdot 10^3 b(3) \gg b(2) .$$

Uit deze twee afschattingen is te concluderen dat de bijdrage vanuit het grondniveau met betrekking tot de overbezetting van het 4s-niveau te verwaarlozen is. Dit 4s-niveau wordt vanuit de hoger gelegen energieniveaus bevolkt.

Herschrijven van de balansvergelijking geeft :

$$n^s(3) b(3) A(3,2) = n^s(2) n_e k_{23} [ b(2) - b(3) ] . \quad (5.24)$$

Invullen van de waarden zoals vermeld in tabel 1 geeft :  $b(2) = 1.8 b(3)$

Om de waarde van  $b(3)$  te bepalen wordt ook de balansvergelijking voor het 4p-niveau opgesteld.

$$n^s(2) n_e k_{23} [ b(2) - b(3) ] = n^s(3) [ A(3,2) b(3) + n_e k_{3+} (b(3) - 1) ] . \quad (5.25)$$

Hierbij is aangenomen dat het 4p-niveau in botsingsevenwicht is met de hoger gelegen energieniveaus.  $k_{3+}$  staat in dit geval voor  $k_{34}$ .

Substitutie van (5.24) in (5.25) leert dat de laatste term uit (5.25) nul

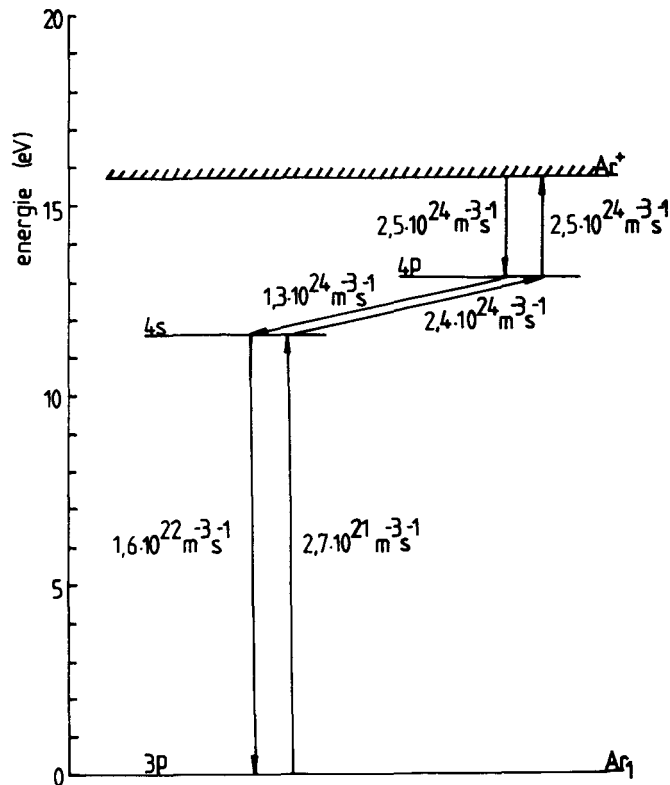
moet zijn. Dit is als volgt in te zien. Omdat de 4s geen andere uitweg heeft dan 4p zal alles wat van 4p naar 4s gaat uiteindelijk weer terugkomen. Dus 4s is voor 4p geen put en ook geen bron. Tezamen met het feit dat  $A(4,3) \ll n_e k_{43}$  volgt hieruit dat  $b(3) = b(4)$ . Omdat de A waarden met stijgend energiequantum getal sterk afnemen terwijl de k waarde juist toeneemt volgt dat  $b(3) = b(4) = \dots = b(n)$ . Aangezien de hoger gelegen niveaus in ionisatie - drie deeltjes recombinitie evenwicht zijn volgt hieruit dat voor deze niveaus geldt dat  $b(n) = 1$ . Dus geldt ook dat  $b(3) = 1$ . De  $b(2)$  waarde wordt nu  $b(2) = 1.8$ .

Indien dit BSM opgelost wordt voor  $n_e = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  en  $T_e = 0.65 \text{ eV}$  worden voor  $b(2)$  en  $b(3)$  de waarden 1.3 respectievelijk 1 gevonden. In appendix B staan de waarden van de verschillende parameters uit (5.23) bij deze dichtheid en temperatuur.

Samenvattend kan gesteld worden dat de stralingsterm voor de overgang van het 4p- naar het 4s-niveau zorgt voor de overbezetting van het 4s-niveau. Door de slechte koppeling met het grondniveau zal deze overbezetting blijven bestaan. Naarmate de temperatuur (en dus ook de electronendichtheid) toeneemt zal, door de toename van het aantal botsingsexcitaties, de invloed van deze stralingsterm kleiner worden zodat het 4s-niveau de Saha-bezetting zal krijgen.

De resultaten van dit relatief eenvoudige model komen goed overeen met de resultaten van het veel uitgebreidere model van Katsonis [KAT76]. In dit model worden 125 effectieve argon energieniveaus meegenomen.

Als we de deeltjesstroom ( $= n_e n(q) k_{qr}$ ) bekijken tussen de verschillende niveaus zien we dat de eerder genoemde stelling, dat de kans dat een excitatie vanuit het grondniveau tot een ionisatie leidt veel groter is dan de kans op deëxcitatie, bevestigd wordt (zie figuur 5.5). Wanneer een neutraal argon atoom eenmaal naar het 4s-niveau aangeslagen is, zal het vanaf hier snel verder geëxciteerd worden totdat het geïoniseerd is. Dit wil niet zeggen dat er ook een netto ionisatiestroom bestaat. Dit is in het geval van figuur 5.5 duidelijk niet het geval. Ook dit resultaat stemt overeen met het model van Katsonis.



Figuur 5.5 : Het energieschema van argon met hierin aangegeven de deeltjesstromen tussen de verschillende niveaus.

### 5.2.5.1 Ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling

In tegenstelling tot de ontsnappingsfactor voor niet resonante lijnstraling is deze voor resonante lijnstraling ongelijk aan één. Om deze ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling toch te kunnen bepalen moet eerst gekeken worden welke verbredingsmechanismen optreden en welke het belangrijkste zijn. Hier zal worden volstaan met een beperkte beschouwing over dit onderwerp. Voor meer uitgebreide informatie wordt verwezen naar [ROS79].

Er zijn allerlei mechanismen die aanleiding geven tot een verbreding van spectraallijnen. Deze mechanismen kunnen onderscheiden worden in twee hoofdgroepen. De drukafhankelijke en de drukonafhankelijke verbredingsmechanismen.

Van de drukonafhankelijke mechanismen is naast de natuurlijke lijnbreedte de dopplerverbreiding het meest belangrijk. De thermische beweging van de deeltjes leidt tot een gaussisch lijnprofiel met een " Full Width Half Maximum " (FWHM) breedte van

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \frac{2\sqrt{\ln 2}}{c} \left( \frac{2kT}{M_{Ar}} \right)^{1/2} . \quad (5.26)$$

In een ICP geeft dit aanleiding tot een verbreding van  $\Delta\lambda_D = 1 \cdot 10^{-3}$  nm voor de straling van het eerste aangeslagen niveau naar de grondtoestand. De natuurlijke lijnbreedte ligt in de orde grootte van enkele honderdste pico-meter ( $10^{-14}$  m) en is ten opzichte van de Dopplerverbreiding te verwaarlozen.

De drukafhankelijke verbredingsmechanismen geven aanleiding tot Lorentzachtige profielen. Hier speelt het Stark effect de belangrijkste rol. Dit is een gevolg van de wisselwerking tussen storende geladen deeltjes en de neutralen. Griem heeft de FWHM breedte voor argon getabelleerd [GRI74]. Hierbij blijkt dat de grootste bijdrage afkomstig is van de electronen en dat deze voor de argon 4s - 3p lijnstraling kleiner of gelijk is aan  $5 \cdot 10^{-14}$  m.

Ook deze verbreding is dus te verwaarlozen ten opzichte van de Dopplerverbreiding. Dit geldt ook voor het tweede drukafhankelijke verbredingsmechanisme, de van der Waals verbreding.

Voor de absorptiecoëfficiënt van de resonante lijnstraling is dus alleen de Dopplerverbreiding van belang. Voor de optische dichtheid ( $K\bar{R}$ ) in het lijncentrum van een Gauss profiel geldt [MUL86] :

$$K\bar{R} = \frac{g(2)}{g(1)} (c^2/v_0^2) A(2,1) \bar{R}/(8 \pi^{3/2} \Delta\nu_D) . \quad (5.27)$$

Hierin is  $\bar{R}$  de effectieve straal van het plasma. Voor een cylinder geldt  $\bar{R} = 1.27 R$ . De overige symbolen hebben hun gebruikelijke betekenis.

Invullen van de gegevens geeft een optische dichtheid van  $K\bar{R} = 1.23 \cdot 10^5$ . De ontsnappingsfactor voor deze lijnstraling is uit deze optische dichtheid te bepalen met :

$$\Lambda_{21} = (K\bar{R})^{-1} (1 - \exp -K\bar{R}) . \quad (5.28)$$

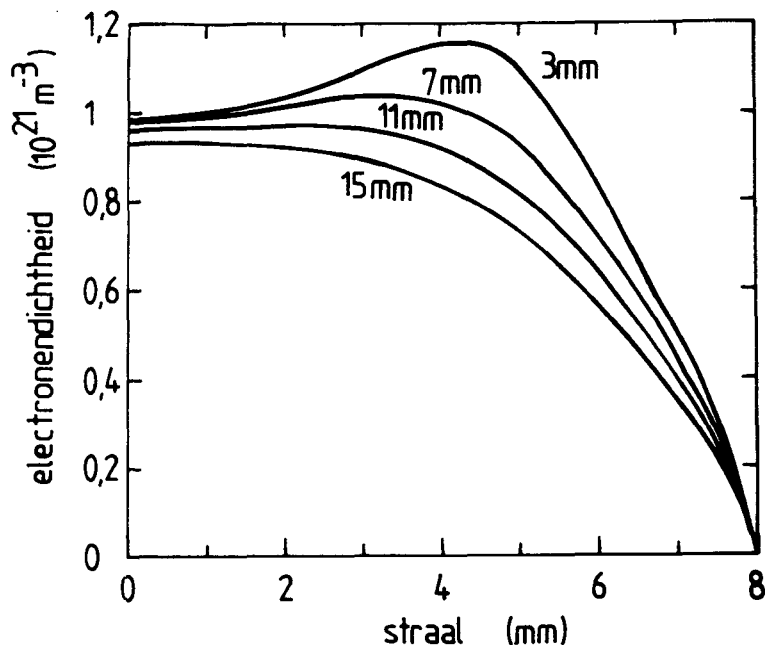
Een kleine afwijking van de door deze formule gegeven waarde wordt veroorzaakt door de kleine Lorentzachtige Stark verbreding. Alhoewel deze slechts een fractie van de Gaussische verbreding bedraagt geeft dit toch aanleiding tot een iets grotere ontsnappingsfactor [BAT81]. Berekeningen wijzen uit dat de ontsnappingsfactor voor resonante lijnstraling kleiner of gelijk is dan  $10^{-6}$ .

### 5.3 Computerprogramma's en resultaten

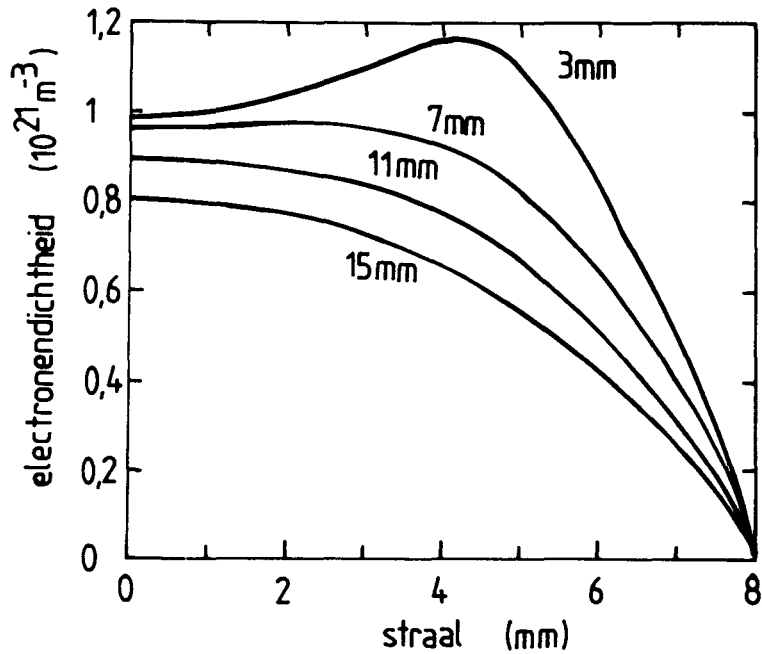
Er is een computerprogramma geschreven om het beginwaarde probleem van de continuïteitsvergelijking, met gebruikmaking van de uit de Saha vergelijking afgeleide  $n_e-T_e$  relatie op te lossen. Als randvoorwaarde is de electronendichtheid aan de rand van de toorts gelijk aan nul gesteld. Tevens is verondersteld dat alle electronen die tegen de wand aankomen hier ook recombineren. Een afdruk van dit programma staat in appendix C. Als beginvoorwaarde wordt een gemeten  $n_e(r)$  profiel genomen. Dit gemeten profiel wordt met een achtste graads polynoom benaderd. Vervolgens worden de verschillende radiale afgeleiden van het electronendichtheidsprofiel bepaald en deze worden gebruikt om de verandering van de electronendichtheid met de hoogte uit te rekenen.

De andere voor deze berekening benodigde grootheden zijn de  $b(1)$ ,  $b(2)$ ,  $w_z$  en de Sahadichtheid van het grondniveau. Deze termen kunnen gevarieerd worden om zodoende een indruk te krijgen van de invloed van de verschillende termen op de  $n_e$  profielen.

Ook bestaat er de mogelijkheid om de constante  $w_z$  te vervangen door een met de hoogte variërende snelheid. Merk op dat in het rechterlid van vergelijking (5.6) nu een extra  $n_e \frac{dw_z}{dz}$  verschijnt.



Figuur 5.6 : Berekende profielen van de electronendichtheid voor verschillende hoogten in het plasma. De gebruikte parameterwaarden zijn :  $w_z = 10$  m/s,  $b(1) = 0.3$  en  $b(2) = 1.8$ .



Figuur 5.7 : Als figuur 5.6 maar nu met  $w_z = 5 \text{ m/s}$ .

In de figuren 5.6 en 5.7 staan enkele berekende profielen voor verschillende stroomsnelheden (10 m/s en 5m/s). In hoofdstuk 8 zullen deze berekende profielen met de gemeten profielen worden vergeleken.

In een tweede oplossingsmethode zijn eerst alle in de continuïteitsvergelijking voorkomende grootheden als functie van  $n_e$  getekend [HAAS7]. Daarna zijn deze functies in het voor het ICP interessante  $n_e$  gebied benaderd met een macht van  $n_e$ . Zo geldt bijvoorbeeld voor de ambipolaire diffusiecoëfficiënt (zie figuur 5.8) :

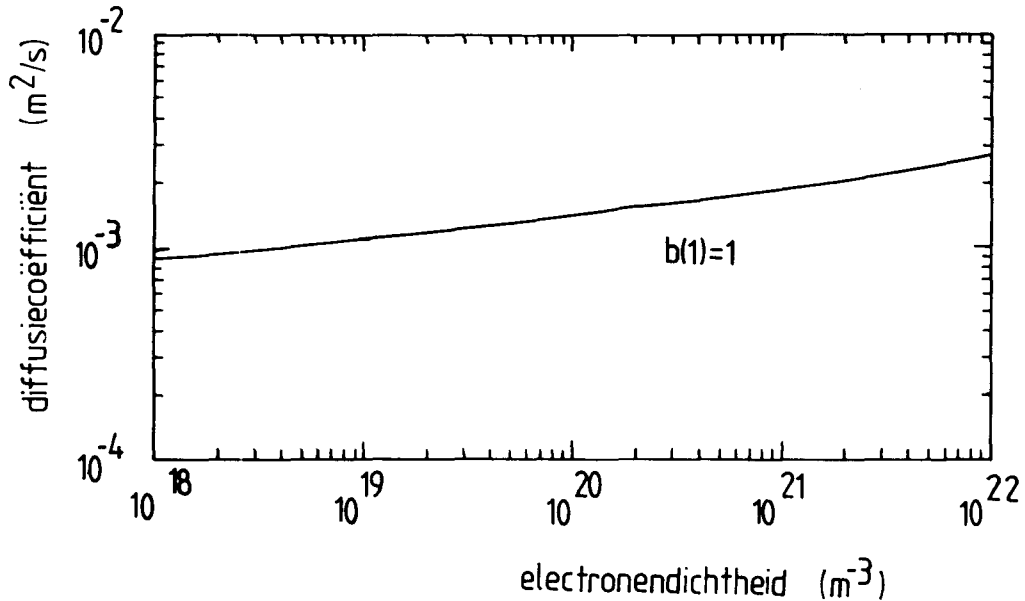
$$D_A = 4,93 \cdot 10^{-6} n_e^{0.123} \quad \text{voor} \quad 10^{20} \text{ m}^{-3} \leq n_e \leq 10^{22} \text{ m}^{-3} . \quad (5.29)$$

Deze aangepaste grootheden zijn daarna gebruikt om de continuïteitsvergelijking op te lossen.

De verschillen in de uitkomsten van de twee programma's waren kleiner dan 2%. Hiermee is overduidelijk aangetoond dat  $n_e$  en  $b(1)$  goede parameters zijn om het probleem mee te beschrijven. Een kleine variatie in de

electronendichtheid leidt tot een vaak relatief kleine variatie in de verschillende grootheden. Deze grootheden zijn veel gevoeliger voor variaties in de temperatuur. Hierdoor mag de meetonnauwkeurigheid van de electronendichtheid, in verhouding tot die van de electronentempratuur, groter zijn om toch voldoende informatie over het plasma te hebben.

Een ander punt dat hiermee samenhangt is dat in een ICP de spreiding in de electronendichtheid aanzienlijk groter zal zijn dan de spreiding in de temperatuur. Voor het experimenteel bepalen van plasma parameters en voor het modelleren van het plasma met deze parameters heeft de electronendichtheid dus grote voordelen ten opzichte van de temperatuur. Tenzij de electronentemperatuur erg nauwkeurig bekend is.



Figuur 5.8 : De ambipolaire diffusiecoëfficiënt als functie van de electronendichtheid.



## 6 De impulsvergelijking

### 6.1 Inleiding

De electronen impulsvergelijking is voor de beschrijving van het plasma van groot belang. In dit hoofdstuk zal deze vergelijking op een zodanige manier worden herschreven dat deze eenvoudig te gebruiken is voor een ICP plasma. Tevens zal worden aangegeven hoe door combinatie van deze impulsvergelijking met de wetten van Maxwell het door het plasma gegenereerde magnetische veld kan worden berekend. Uit het verschil tussen het magneetveld in de spoel met en zonder plasma kan men het door het plasma opgenomen vermogen schatten.

In dit hoofdstuk worden een aantal veronderstellingen gemaakt waarvan enkele nader onderzoek behoeven. Dit onderdeel is dus nog geen afgerond geheel maar heeft als doel een eerste aanzet te zijn tot verdere modelvorming.

### 6.2 De electronen impulsvergelijking

De algemene vorm van de impulsvergelijking voor electronen luidt als volgt :

$$m_e n_e \frac{\partial \underline{w}_e}{\partial t} + m_e n_e (\underline{w}_e \cdot \nabla_r) \underline{w}_e = n_e q_e (\underline{E} + \underline{w}_e \times \underline{B}) - \nabla \cdot \underline{\Pi}_e - \nabla p_e + \underline{R}_{e i o} . \quad (6.1)$$

Hierin is :  $\underline{\Pi}_e$  de electronen viscositeitstensor

$p_e$  de electronendruk

$\underline{R}_{e i o}$  de wrijving van electronen met ionen en neutralen.

Om deze vergelijking hanteerbaar te maken worden enkele termen ten opzichte van elkaar afgeschat. Op deze manier wordt aangetoond dat er enkele termen verwaarloosd mogen worden.

De eerste afchatting betreft de elektrische krachtterm  $q_e \underline{E}$  ten opzichte van de massastraagheidsterm  $m_e n_e (\underline{w}_e \cdot \nabla_r) \underline{w}_e$ . In hoofdstuk 4 is aangegeven dat de orde van grootte van de te verwachten elektrische veldsterkten in een ICP ongeveer  $E = 650 \text{ V/m}$  is. Als voor de electronensnelheid  $10 \text{ m/s}$  genomen wordt en als de differentiaal benaderd wordt met  $\Delta w_e / \Delta r$ , blijkt dat de massastraagheidsterm zo'n tien orden kleiner is dan de elektrische krachten die op een electron werken. De traagheidsterm kan dus verwaarloosd worden.

Ook de viscositeitsterm kan verwaarloosd worden. Dit omdat de viscositeit afneemt met de temperatuur en bij de hoge temperaturen in een ICP van 7000 à 8000 Kelvin zal de invloed hiervan verwaarloosbaar zijn.

De impulsvergelijking voor electronen is nu te schrijven als

$$m_e n_e \frac{\partial \underline{w}_e}{\partial t} = n_e q_e (\underline{E} + \underline{w}_e \times \underline{B}) - \nabla p_e + \underline{R}_{e \cdot i} . \quad (6.2)$$

De electronensnelheid en de elektrische en magnetische velden worden nu geschreven als een som van een harmonische component en een in de tijd constante bijdrage. Oftewel

$$\begin{aligned} \underline{w}_e &= \underline{\tilde{w}}_e e^{i \omega t} + \underline{\hat{w}}_e \\ \underline{B} &= \underline{\tilde{B}} e^{i \omega t} + \underline{\hat{B}} \\ \underline{E} &= \underline{\tilde{E}} e^{i \omega t} + \underline{\hat{E}} . \end{aligned} \quad (6.3)$$

Er wordt verondersteld dat de invloed van een klein door eventuele convectieve stromen opgewekt constant magnetisch veld te verwaarlozen is.

Door het uitvoeren van een Fouriertransformatie kan de harmonische component van de vergelijking worden afgesplitst. Deze harmonische component luidt als volgt :

$$i m_e n_e \underline{\tilde{w}}_e \omega = n_e q_e (\underline{\tilde{E}} + \underline{\tilde{w}}_e \times \underline{\tilde{B}}) + \underline{\tilde{R}}_{e \cdot i} . \quad (6.4)$$

Doordat de invloed van het constante magnetische veld wordt verwaarloosd is de  $\tilde{\underline{w}}_e \times \hat{\underline{B}}$  term weggelaten.

In de volgende paragraaf wordt besproken hoe men uitgaande van vergelijking (6.4) het door het plasma gegenereerde veld berekend kan worden.

De tijdsafhankelijke component van de vergelijking luidt :

$$\underline{0} = n_e q_e ( \hat{\underline{E}} + \langle \tilde{\underline{w}}_e \times \tilde{\underline{B}} \rangle_t ) - \nabla p_e + \hat{\underline{R}}_{ei0} . \quad (6.5)$$

### 6.3 Bepaling van het door het plasma gegenereerde magneetveld

Om de door het plasma opgenomen vermogen te bepalen kijken we in eerste instantie naar de azimutale component van het harmonische deel van de electronen impulsvergelijking zoals gegeven in vergelijking (6.4) :

$$i m_e n_e (\tilde{\underline{w}}_e)_\varphi \omega = n_e q_e ( \tilde{\underline{E}} + \hat{\underline{w}}_e \times \tilde{\underline{B}} )_\varphi - (\tilde{\underline{R}}_{ei0})_\varphi . \quad (6.6)$$

Uit afschattingen volgt dat de grootte van de complexe term in het linkerlid slechts 5 % bedraagt van de elektrische krachtterm in het rechterlid. En dus is deze term te verwaarlozen. Ook de magnetische krachtterm uit het rechterlid valt te verwaarlozen ten opzichte van de elektrische krachtterm. Deze magnetische krachtterm is zo'n vijf orden kleiner.

Als men veronderstelt dat de wrijvingsterm alleen afhankelijk is van de electronensnelheid en hiermee evenredig is dan is vergelijking (6.6) te schrijven als :

$$\tilde{\underline{J}}_\varphi = \sigma \tilde{\underline{E}}_\varphi . \quad (6.7)$$

Hierin is  $\tilde{\underline{J}}_\varphi$  de stroomdichtheid en  $\sigma$  is het elektrische geleidingsvermogen van het plasma. Voor het bepalen van deze  $\sigma$  kan gebruikt worden gemaakt van de theorie van Frost [HAAS7]. Deze is eigenlijk alleen geldig

voor in de tijd constante velden. Toepassing is toegestaan omdat de door ons gebruikte frequentie ruim onder de electronen plasmafrequentie ligt. Samen met twee Maxwell vergelijkingen

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \underline{B} = \underline{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \underline{E}}{\partial t} \quad (6.8)$$

$$\nabla \times \underline{E} = - \frac{\partial \underline{B}}{\partial t} \quad (6.9)$$

en de veronderstellingen dat

$$\underline{\tilde{B}} = (\tilde{B}_r, 0, \tilde{B}_z) \quad \text{en} \quad \underline{\tilde{w}}_e = (0, \tilde{w}_\varphi, 0) \quad (6.10)$$

vormt de impulsvergelijking zoals gegeven in (6.7) een gesloten stelsel vergelijkingen waarmee het  $\underline{\tilde{B}}$ -veld,  $\tilde{w}_\varphi$  en het  $\underline{\tilde{E}}$ -veld te berekenen is. Door nu het magnetische veld in de spoel met en zonder plasma met elkaar te vergelijken kan met behulp van de formule voor de energiedichtheid ( $\xi$ ) van het magnetische veld

$$\xi = \tilde{B}^2 / (4 \mu_0) \quad (6.11)$$

het door het plasma opgenomen vermogen bepaald worden.

Uit de DC component van de impulsvergelijking (6.5) of de Navier Stokes vergelijking kan dan, door gebruik making van de uitgerekende velden en de  $\underline{\tilde{w}}_e$  de stromingssnelheid van het plasma bepaald worden.

## 7 Experimenten

### 7.1 Inleiding

Om meer informatie over enkele plasmaparameters te verkrijgen zijn er optische metingen uitgevoerd. Met name de electronendichtheid en de electronentemperatuur zijn bepaald.

Zoals al aangegeven is in hoofdstuk 2, zijn de electronendichtheid, de electronentemperatuur en de overbezetting van het neutrale grondtoestand van argon met elkaar gekoppeld via de nabij-LTE-relatie die uit de Sahavergelijking en de drukvergelijking is afgeleid (zie vergelijking 2.4). Indien er twee van de drie grootheden bekend zijn kan de derde bepaald worden. In figuur 2.2 staat het verband tussen de electronendichtheid en de temperatuur met de overbezetting van het grondniveau als parameter.

Het valt direct op dat de electronendichtheid zeer sterk afhankelijk is van de temperatuur. Dat wil zeggen dat een relatief kleine variatie in de temperatuur een grote verandering in de dichtheid teweeg brengt. De meeste processen die in een plasma optreden vertonen hetzelfde gedrag, namelijk een sterke temperatuurafhankelijkheid en meestal een veel geringere afhankelijkheid van de electronendichtheid. Dus om plasma-eigenschappen door middel van metingen te bepalen is voor  $n_e$  een veel mindere precisie nodig dan voor  $T_e$ . Indien de precisie voor  $T_e$  niet gehaald kan worden (hetgeen in de praktijk vaak blijkt) is het beter de berekeningen aan  $n_e$  en  $b(1)$  te relateren en via het nabij-LTE-concept  $T_e$  te bepalen. In paragraaf 2.2 is echter een methode beschreven waarmee de  $T_e$  redelijk nauwkeurig bepaald kan worden. Deze methode wordt ook bij de metingen gebruikt (zie paragraaf 7.4).

In het theoretische deel van dit werk is gepoogd om het plasma te beschrijven met als variabelen de electronendichtheid en de LTE-afwijkingen, uitgedrukt in overbezettingsfactoren. Vandaar dat onze metingen gericht zijn op het bepalen van de profielen van de electronendichtheid. Ook het vergelijken van de verschillende meetmethoden zal gebeuren met de electronendichtheid als variabele.

Alle metingen zijn optische metingen. In hoofdstuk 7.2 staat de opbouw van het optische systeem beschreven.

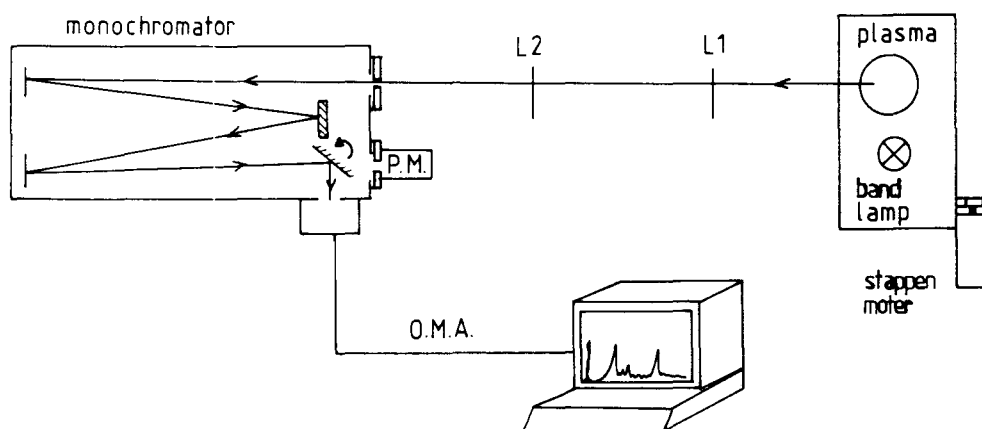
De electronendichtheid is op twee manieren bepaald. Bij de eerste methode werd de verbreding van de waterstof Balmer  $\beta$ -lijn ten gevolge van het Stark effect gemeten. Deze verbreding is een rechtstreekse maat voor de electronendichtheid. Deze methode staat beschreven in paragraaf 7.3.

Bij de tweede manier wordt de methode om de electronentemperatuur en de electronendichtheid te bepalen gebruikt zoals aangegeven in paragraaf 2.2. Door het vergelijken van de resultaten van deze twee meetmethoden kan een eerste informatie verkregen worden over de overbezetting van het argon grondniveau. Deze laatste methode staat beschreven in paragraaf 7.4.

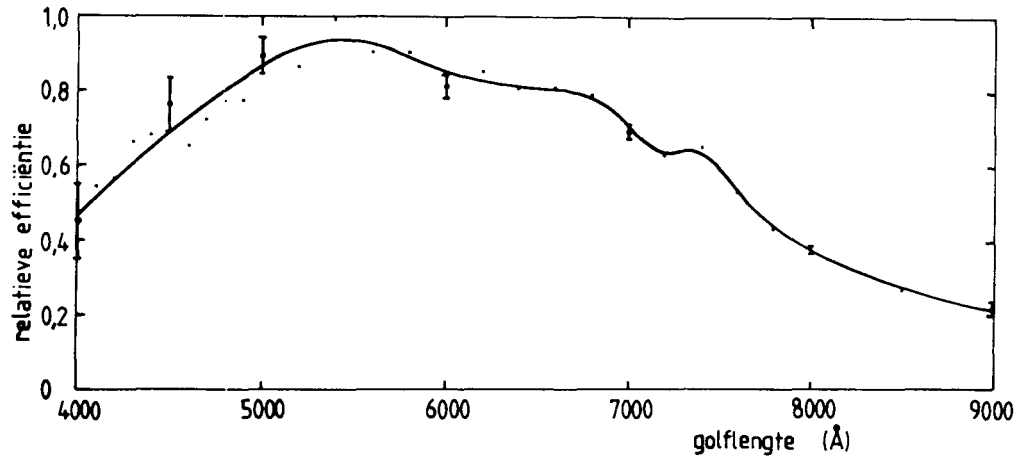
In paragraaf 7.5 worden de resultaten van de verschillende meetmethoden gegeven en met elkaar vergeleken.

## 7.2 Het optisch systeem

In deze paragraaf wordt het voor de metingen gebruikte optische systeem beschreven. In figuur 7.1 staat een schets van de opstelling. Het optisch systeem bestaat uit twee lenzen, een monochromator, een photomultiplier en een Optical Multichannel Analyzer (OMA) met hieraan gekoppeld een computer voor de dataverwerking.



Figuur 7.1 : Schets van de gebruikte opstelling. Hierin zijn L1 en L2 lenzen, P.M. is de photomultiplier en OMA is de Optical Multichannel Analyzer.



Figuur 7.2 : De relatieve efficiëntie van het optisch systeem (OMA + monochromator + lenzen) als functie van de golflengte.

De monochromator is een 1 m monochromator met variabele spleten. Het heeft een rooster met 1200 lijnen per mm.

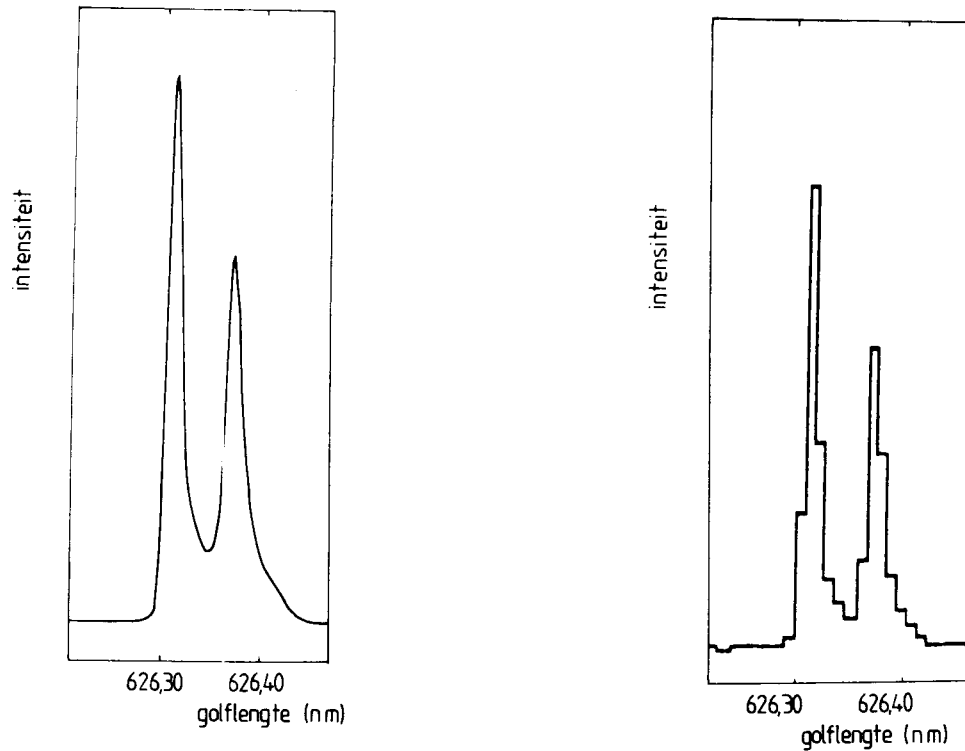
De OMA heeft een CCD (Charge Coupled Device) chip met een array van  $\pm 1700$  pixels. De hart-hart afstand tussen de pixels bedraagt  $13 \mu\text{m}$  en de hoogte van iedere pixel is  $39 \mu\text{m}$ . Deze combinatie van monochromator en OMA geeft een oplossend vermogen van  $\pm 0.01 \text{ nm}$  per pixel. De kortste belichtingstijd voor de OMA bedraagt 0.13 s.

Om de gevoeligheid van de OMA te bepalen als functie van de golflengte is een geijkte wolfram bandlamp gebruikt. Deze lamp werd ook gebruikt voor de ijking van de absolute lijnintensiteiten zoals die nodig is voor de verschillende metingen. In figuur 7.2 staat de gevoeligheid van het systeem (OMA + monochromator + lenzen) als functie van de golflengte.

Voor de bepaling van het apparaatprofiel van het systeem zijn metingen aan een lage druk Hg lamp met de camera, vergeleken met die van de photomultiplier. Gemeten is de dubbele Hg lijn op 313.15 nm en 313.18 nm in de tweede orde (zie figuur 7.3). Hieruit volgt dat de breedte van het apparaatprofiel van het optisch systeem  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$  (FWHM) bedraagt bij

een spleetopening van  $10\ \mu\text{m}$ . Deze apparaatverbreding is geheel toe te schrijven aan het oplossend vermogen van de monochromator.

Conclusie : het gebruik van een diode array in plaats van een photomultiplier gaat niet ten koste van de nauwkeurigheid.



Figuur 7.3 : De dubbele Hg lijn op 313.15 nm en 313.18 nm in de tweede orde opgenomen met de photomultiplier (links) en de OMA (rechts).



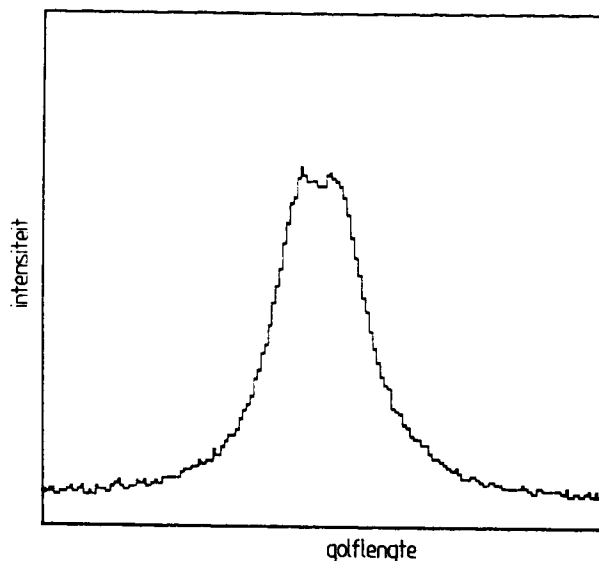
### 7.3 Meting van de $H_{\beta}$ -lijn

Door de interactie tussen neutrale en geladen deeltjes worden de uitgezonden spectraallijnen verbreed. Dit wordt het Stark effect genoemd. In onze omstandigheden ( $n_e \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ), is de Stark-verbreding van de  $H_{\beta}$ -lijn veel groter dan de Doppler- en de van der Waalsverbreding. Deze Stark-verbreding is een rechtstreekse maat voor de electronendichtheid. De electronendichtheid kan uit de gemeten FWHM-breedte ( $\Delta\lambda_{1/2}$ ) bepaald worden met behulp van de uitdrukking zoals gegeven door Griem [GRI64] :

$$n_e = C(n_e, T_e) (\Delta\lambda_{1/2})^{3/2} . \quad (7.1)$$

Hierin is  $C(n_e, T_e)$  een functie die zwak afhankelijk is van de electronendichtheid en de temperatuur. Deze is door Griem getabelleerd. Deze methode voor de bepaling van  $n_e$  is correct voor dichtheden tussen de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$  en  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ . De nauwkeurigheid van deze methode bedraagt ongeveer 5% .

De  $H_{\beta}$ -lijn heeft onder bepaalde omstandigheden een centrale dip. Deze wordt veroorzaakt door de ionenbewegingen in het plasma en is afhankelijk van de massa van de versturende ionen. In figuur 7.4 staat een gemeten  $H_{\beta}$ -lijn met een centrale dip.



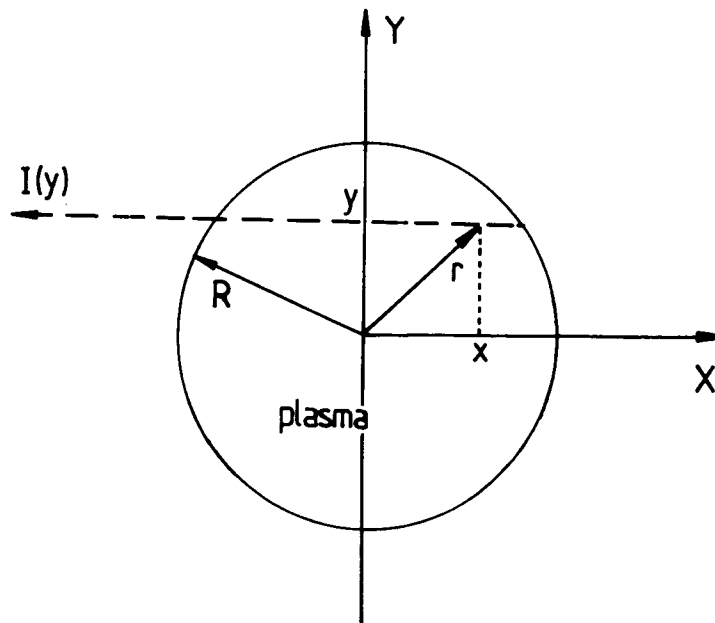
Figuur 7.4 : Gemeten  $H_{\beta}$ -lijn met centrale dip.

Bij meting van de  $H_{\beta}$ -lijn wordt geïntegreerd over de zichtlijn in het plasma. Om deze meting toch radiaal opgelost te kunnen uitvoeren is een Abel inversie nodig die in de volgende paragraaf zal worden besproken.

### 7.3.1 De Abel inversie

De Abel inversie is een methode om lateraal gemeten lijnintensiteiten om te kunnen rekenen naar radiaal opgeloste lijnintensiteiten. Indien de intensiteit van een lijn op een afstand  $y$  van het centrum wordt gemeten dan is deze gelijk aan de integraal van de emissiefunctie  $\epsilon(r)$  van het plasma over de gezichtslijn (zie figuur 7.5) :

$$I(y) = 2 \int_0^{(R^2 - y^2)^{1/2}} \epsilon(r) dy = 2 \int_y^R \frac{\epsilon(r) r}{(r^2 - y^2)^{1/2}} dr \quad (7.2)$$



Figuur 7.5 : Schets ter verduidelijking van de Abel inversie. Hierin is  $I(y)$  de gemeten intensiteit en  $R$  is de straal van het plasma.

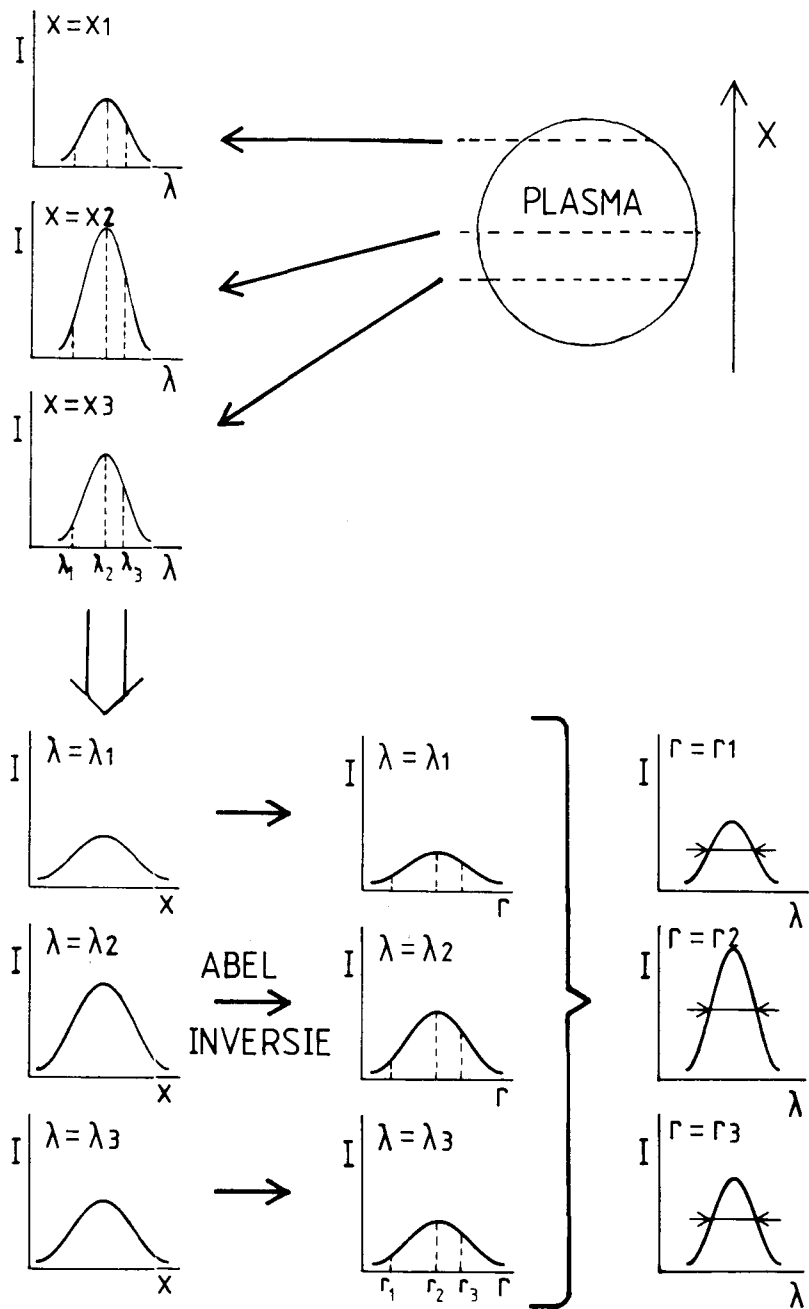
Met de Abel inversie kan nu de emissiefunctie uitgerekend worden door gebruik te maken van de afgeleide van de gemeten laterale intensiteit  $I'(y)$  :

$$\epsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I'(y)}{(y^2 - r^2)^{1/2}} dy . \quad (7.3)$$

Als men radiaal opgeloste  $H_\beta$  metingen wil doen moet de volgende methode worden gebruikt.

De voor verschillende laterale posities gemeten waterstof Balmer  $\beta$ -lijn wordt opgedeeld in smalle golflengte gebiedjes. Door nu voor ieder golflengte gebied een aparte Abel inversie uit te voeren vindt men voor elk golflengte gebied de intensiteit als functie van de straal. Door voor een bepaalde straal de intensiteit van verschillende golflengte gebiedjes te combineren kan voor deze straal het  $H_\beta$ -profiel geconstrueerd worden. Door nu de breedte van deze  $H_\beta$ -lijnen als functie van de straal te bepalen kan met vergelijking (7.1) een radiaal electronendichtheids profiel bepaald worden. In figuur 7.6 wordt deze methode schematisch weergegeven.

De laterale intensiteitsmetingen worden gedaan door het hele plasma ten opzichte van de spleet van de vast opgestelde monochromator te transleren. Dit wordt gedaan met een door de computer gestuurde stappenmoter. Op deze manier kan een groot oplossend vermogen in de plaats bereikt worden. Deze wordt tot nu toe beperkt door de in de computer beschikbare geheugencapaciteit. De meeste metingen zijn gedaan met 100 intensiteitsmetingen over een afstand van 2.5 cm. De  $H_\beta$ -lijn is meestal opgesplitst in 20 tot 30 golflengte gebiedjes.

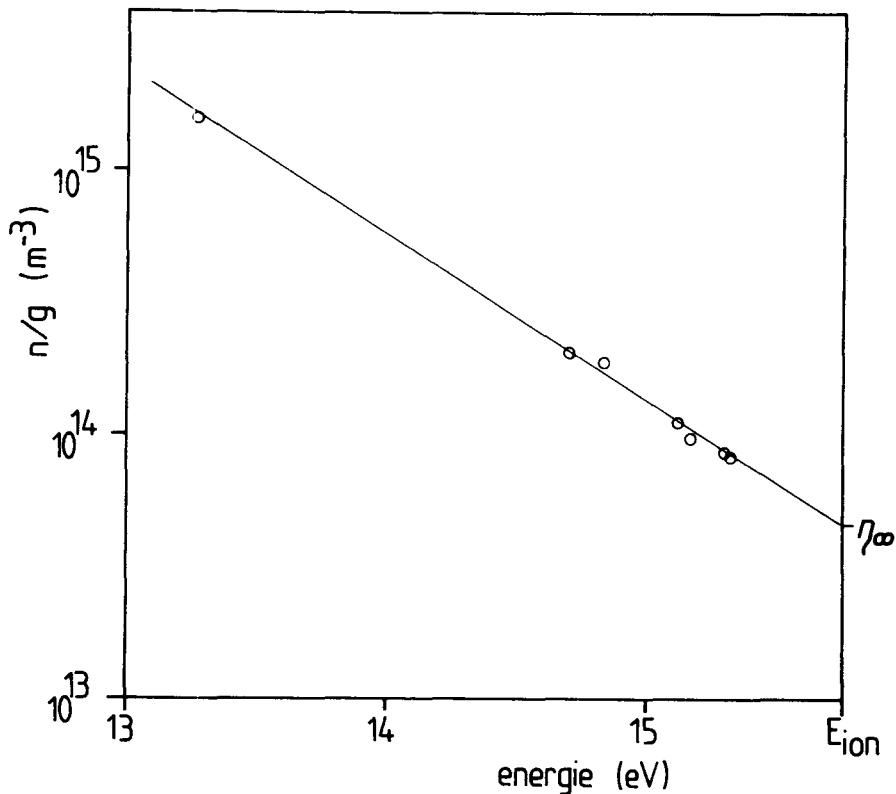


Figuur 7.6 : Methode voor de bepaling van een radiaal electronendichtheidsprofiel door het meten van de Stark verbreding van de H $\beta$  -lijn.

#### 7.4 Temperatuur meting

Deze methode is gelijk aan die zoals beschreven in hoofdstuk 2.2. Door het meten van absolute lijnintensiteiten die van de hogere aangeslagen argon niveaus stammen, kan de bezetting van deze niveaus bepaald worden [RAA82]. Door extrapolatie van de Boltzmann-Saha plot naar de ionisatie-energie kan de  $\eta_\infty$  bepaald worden (zie figuur 7.7). Dit is de bezetting per statistisch gewicht van het hoogste energieniveau van het neutrale argon systeem. Door gebruikmaking van formule (2.7) kan hieruit de electronentemperatuur worden bepaald. Uit deze electronentemperatuur kan samen met de waarde van  $\eta_\infty$  en vergelijking (2.9) voor verschillende  $b$  waarden een electronendichtheid bepaald worden.

De met deze methode bepaalde electronendichtheidsprofielen worden vergeleken met de uit  $H_\beta$  metingen verkregen profielen om zodoende iets over de overbezetting van het grondniveau te weten te komen. Dit wordt in de volgende paragraaf gedaan.



Figuur 7.7 : De bepaling van  $\eta_\infty$  uit een Boltzmann-Saha plot. De aangegeven punten zijn gemeten dichtheden.

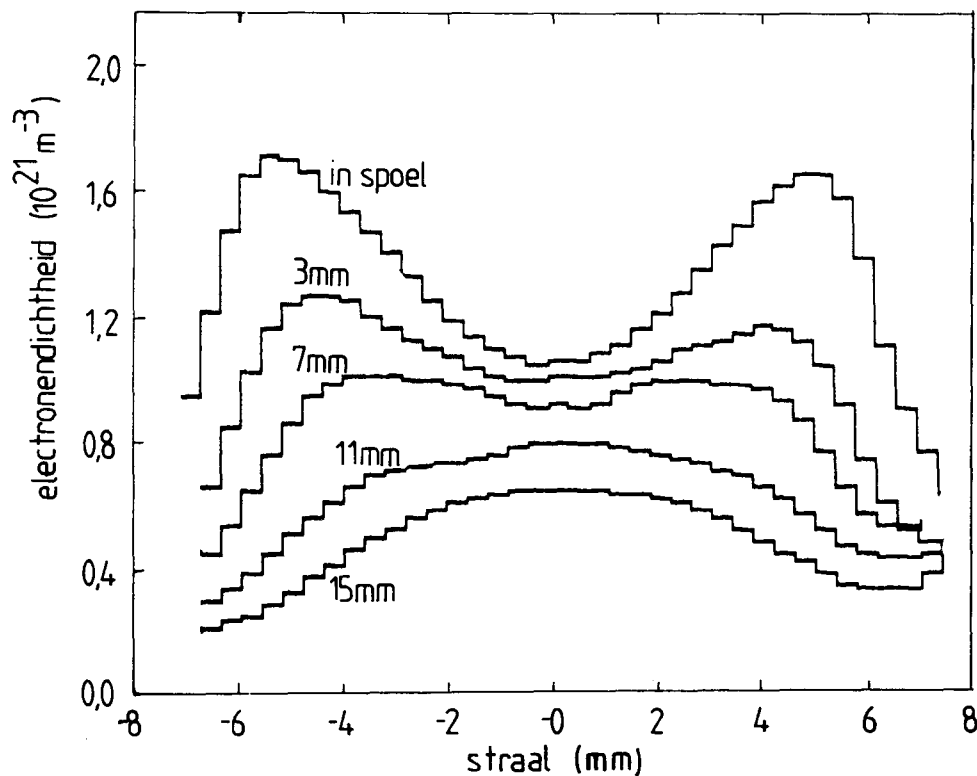
### 7.5 Resultaten

In deze paragraaf worden de resultaten van de hierboven beschreven meetmethoden gegeven en met elkaar vergeleken.

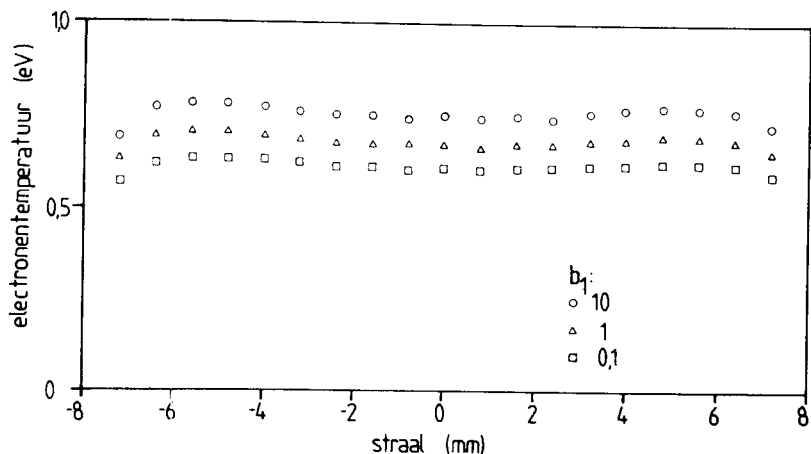
In figuur 7.8 staan de electronendichtheidsprofielen zoals die gevonden zijn uit de verbreding van de Balmer  $\beta$ -lijn van waterstof. Deze profielen zijn op verschillende hoogten opgemeten.

De resultaten van de temperatuurbepaling uit de gemeten  $\eta_{\infty}$  van argon staan in figuur 7.9. Hier staan de profielen voor verschillende waarden van de overbezetting van de grondtoestand van argon. Uit deze profielen kan, door het aannemen van een overbezettingsfactor  $b(1)$ , de electronendichtheid bepaald worden.

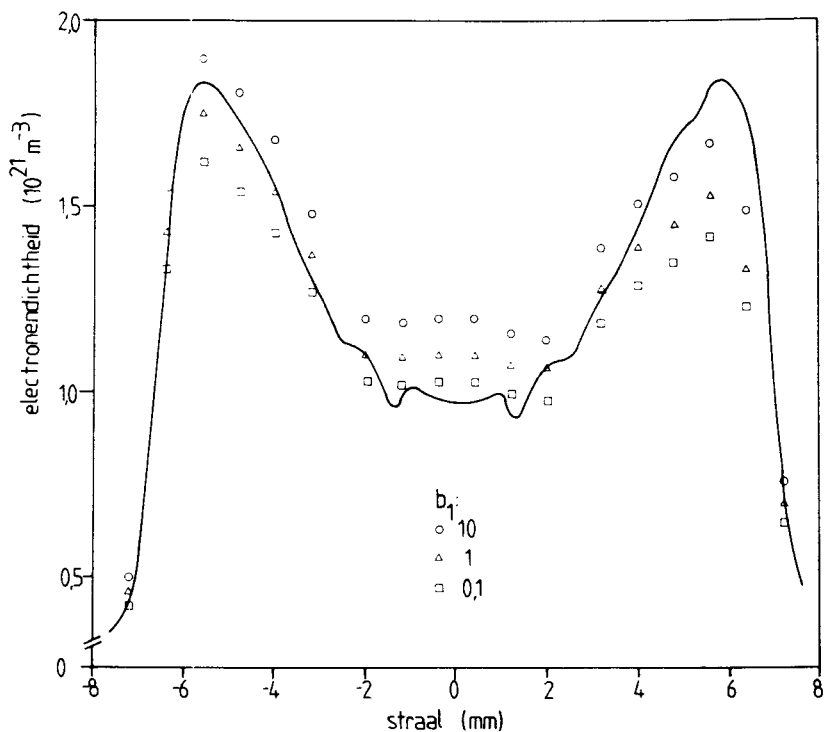
In figuur 7.10 worden de electronendichtheden die op twee verschillende manieren bepaald zijn met elkaar vergeleken. De asymmetrie in het  $n_e$ -profiel die uit de  $\eta_{\infty}$  metingen is verkregen is waarschijnlijk



Figuur 7.8 : Uit de Stark verbreding van de  $H_{\beta}$ -lijn bepaalde profielen van de electronendichtheid voor verschillende hoogten in het plasma.



Figuur 7.9 : Met de  $\eta_\omega$ -methode bepaalde profielen van de electronentemperatuur voor verschillende waarden van de overbezettingsfactor van het argon grondniveau.



Figuur 7.10 : Een met de  $H_\beta$ -methode gemeten profiel van de electronendichtheid en een met de  $\eta_\omega$ -methode bepaald profiel voor verschillende waarden van de overbezettingsfactor van het argon grondniveau

veroorzaakt door vervuiling van de toorts. Deze vervuiling beïnvloedt de  $H_{\beta}$  metingen niet aangezien hier lijnbreedtes gemeten worden en geen absolute intensiteiten.

Uit figuur 7.10 volgt dat de overeenkomst tussen de twee methoden goed is. Uit deze metingen blijkt dat de  $b(1)$  inderdaad varieert tussen  $0.1 < b(1) < 10$ . Voor de hetere gebieden geldt  $b(1) > 1$  dus hier is het plasma ioniserend. Voor het koudere gebied in het centrum geldt  $b(1) < 1$ , het plasma is hier recombinerend. De nabij-LTE aanname wordt dus door de metingen bevestigd.



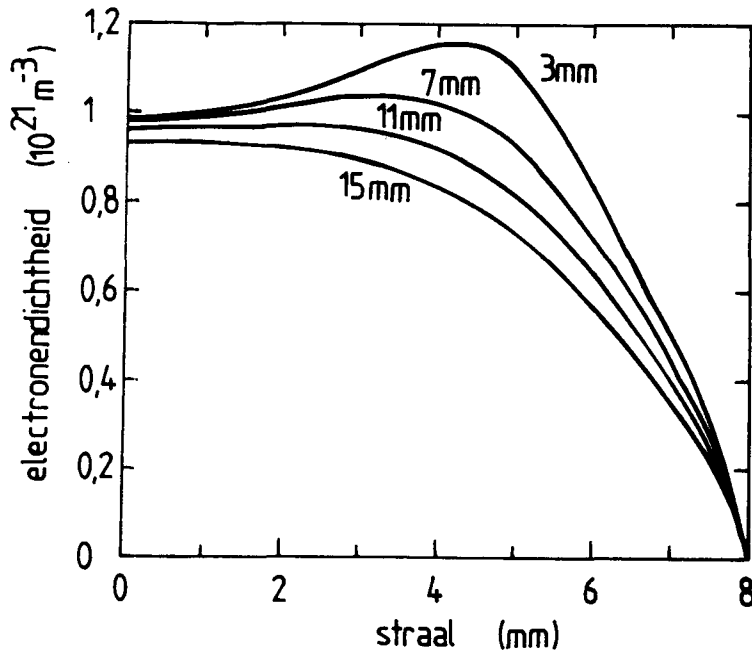
## 8 Discussie en conclusies

### 8.1 Discussie

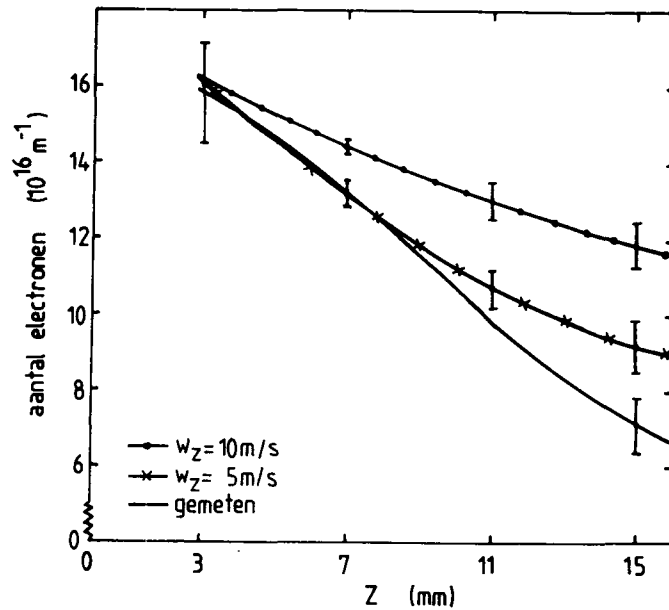
De op verschillende hoogten gemeten electronendichtheidsprofielen uit figuur 7.8 worden vergeleken met de berekende profielen uit hoofdstuk 5. In figuur 8.1 staan berekende profielen. Deze zijn uitgerekend met een stroomsnelheid van het plasma in de z-richting van 10 m/s.

Het valt op dat de vormen van de berekende profielen goed overeenkomen met de gemeten profielen. De waarde van de berekende profielen blijft vooral voor toenemende hoogte duidelijk hoger dan de gemeten profielen. Dit blijkt duidelijk uit figuur 8.2. Hierin staan de over het oppervlak geïntegreerde electronendichtheden voor de berekende en de gemeten profielen.

$$\bar{n}_e = \int_0^R 2 \pi r n_e(r) dr \quad (8.1)$$



Figuur 8.1 : Berekende profielen van de electronendichtheid voor verschillende hoogten in het plasma. De gebruikte parameters zijn :  $w_z = 10$  m/s,  $b(1) = 0.3$  en  $b(2) = 1.8$ .



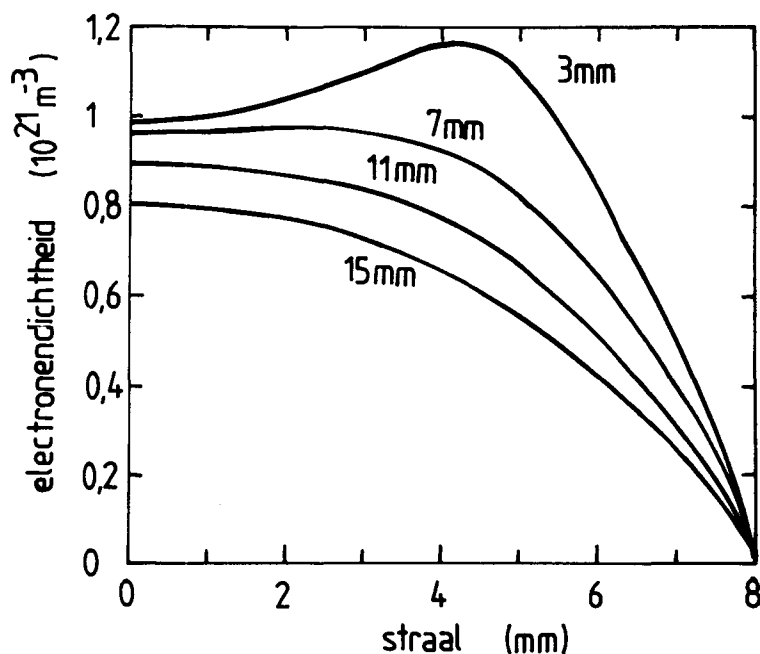
Figuur 8.2 : Het over het oppervlak geïntegreerde aantal electronen voor verschillende hoogtes in het plasma.

De electronendichtheid in het plasma daalt harder dan uit het model volgt. Voordat verschillende mogelijke oorzaken worden besproken, wordt eerst de nauwkeurigheid van het model bekeken.

Wat betreft de nauwkeurigheid van de botsingsexcitatiecoëfficiënt ( $k_{12}$ ) is deze in hoofdstuk 5 op 30 % geschat. De uitgerekende overbezettingsfactoren zijn tot op 15 % nauwkeurig. Als deze onzekerheden in de berekeningen meegenomen worden krijgen we de in figuur 8.2 aangegeven onnauwkeurigheden.

Een eerste oorzaak die de verschillen tussen berekende en gemeten profielen kan verklaren is de gekozen axiale snelheid van het plasma. Aangenomen is dat deze snelheid rond de 10 m/s ligt. Indien deze snelheid verlaagd wordt tot bijvoorbeeld 5 m/s dan zien we dat de overeenstemming tussen de gemeten en de berekende profielen aanzienlijke verbetert (zie figuur 8.3). Deze snelheid is echter zo laag dat er naar een andere verklaring voor de verschillen gezocht moet worden.

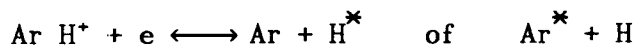
Een verklaring kan de foute veronderstelling van een constante snelheid in de z-richting zijn. Uit de impulsvergelijking volgt namelijk dat de



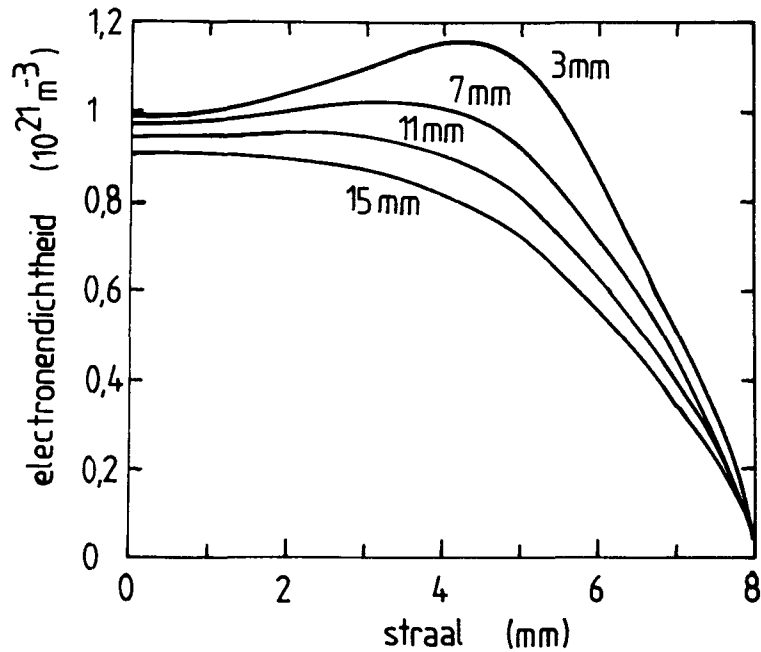
Figuur 8.3 : Als figuur 8.1 maar nu met  $w_z = 5 \text{ m/s}$ .

$(j_\phi \times B_r)$ -term aan de bovenzijde van de spoel een krachtcomponent geeft die het plasma kan versnellen. Uit afschattingen volgt dat deze snelheidsverandering bij een snelheid van 10 m/s hoogstens 0.3 m/s kan bedragen. De invloed van zo'n snelheidsverandering op de berekende profielen staat in figuur 8.4. Deze invloed is uiterst gering en zeker niet toereikend om de verschillen tussen experiment en model te verklaren.

Een andere belangrijke oorzaak die de verschillen tussen metingen en model kan verklaren is het voorkomen van dissociatieve recombinitie. Hierbij wordt verondersteld dat de in het plasma aanwezige waterstof het recombinitie proces versnelt door de volgende reacties :



De recombinitiecoëfficiënt is voor het eerste proces in de orde  $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$



Figuur 8.4 : Als figuur 8.1 maar nu met  $w_z = 10 + 30 * z$  m/s met  $z$  in m.

en voor de tweede reactie  $10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$  bij een temperatuur van 500 K [AQU65]. Dit zou dus een aanzienlijke bijdrage kunnen leveren. Het probleem is echter dat de temperatuurafhankelijkheid van deze processen slecht bekend is. In het algemeen neemt de reactiewaarschijnlijkheid voor deze processen af bij toenemende temperatuur. Vermoedelijk zijn deze coëfficiënten evenredig met  $T^{-1/2}$ .

Ook de in het plasma aanwezige hoeveelheid waterstof is een onbekende grootte. Uit schattingen volgt dat deze rond de 0.1 % ligt.

Om meer informatie over de belangrijkheid van dit proces te verkrijgen zijn verdere metingen onder verschillende condities noodzakelijk.

## 8.2 Conclusies

Concluderend kan gesteld worden dat het door ons gebruikte model voor de berekening van de profielen van de electronendichtheid de vorm van deze profielen goed verklaart. In absolute waarde echter vertonen de berekende profielen een langzamere afval dan de gemeten profielen. De oorzaken van deze discrepantie kan gezocht worden in te eenvoudige veronderstellingen wat betreft de optredende stroomsnelheden in het plasma. Een methode om hierover meer informatie te verkrijgen is het oplossen van de impulsvergelijking.

Ook het optreden van dissociatieve recombinitieprocessen kan een mogelijke foutenbron zijn. Om hierover uitsluitel te kunnen geven moet er meer informatie verzameld worden over de temperatuurafhankelijkheid van de in deze processen belangrijke reactiecoëfficiënten.

Over de meetmethoden kan gesteld worden dat zowel de  $H_{\beta}$  meting als de  $\eta_{\infty}$  meting betrouwbare resultaten geven die goed met elkaar in overeenstemming zijn. Hierbij kan worden opgemerkt dat na voldoende verificatie van de  $\eta_{\infty}$  methode en na het maken van calibratietabellen kan worden volstaan met het meten van één absolute lijnintensiteit van een goed gekozen argon lijn om een  $n_e$  waarde te verkrijgen.

Tevens blijkt uit de metingen dat de veronderstelling van het nabij-LTE concept voor een ICP geoorloofd is.

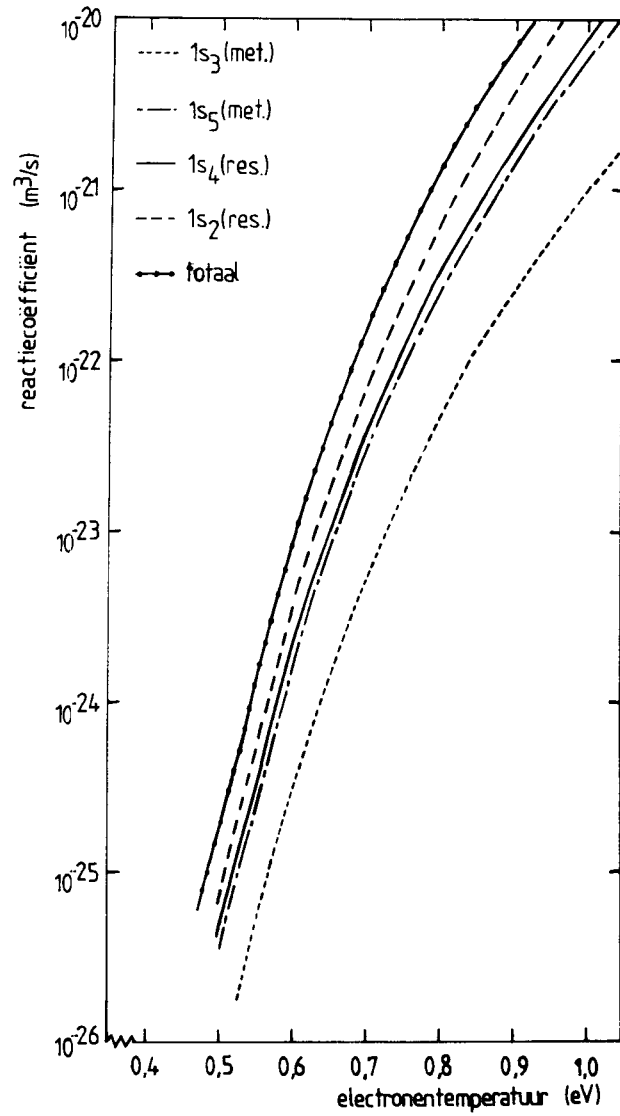
Tenslotte kunnen we eindigen met de conclusie dat de  $n_e$  en de  $b(1)$ , dankzij de goede meetnauwkeurigheid ten opzichte van de spreiding die zij mogen hebben voor de bepaling van andere parameters, goede parameters zijn om te bepalen en om het plasma mee te beschrijven.

Literatuurlijst

- AQU65 : V. Aquilanti, A. Galli, A. Giardini-Guidoni, G.G. Volpi,  
J. Chem. phys., 43 (6), 1969 (1965)
- BAB42 : G.J. Babat, Vestn. Elektrprom., No. 2, p 1, No. 3, p 2, (1942)
- BAR81 : R.M. Barnes, J.L. Genna, Sp. Acta, Vol. 36B, 299 (1981)
- BAT81 : Batenburg, Intern rapport TUE, VDF/NT 81-11
- BLE70 : J.K. van Blerkom, J. Phys. B Atom. Molec. Phys., 3, 932 (1970)
- CHU81 : A. Chutjian, D.C. Cartwright, Phys. Rev. A23 (5), 2178 (1981)
- DIC69 : G.W. Dickenson, V.A. Fassel, Anal. Chem., 41, 1021 (1969)
- ECK71 : H.U. Eckert, J. Appl. Phys., 43, 3108 (1971)
- GRI64 : H.R. Griem, "Plasma spectroscopy", Mc. Graw-Hill Book company,  
1964
- GRI74 : H.R. Griem, "Spectral line broadening by plasmas", Academic  
press, New York and London, 1974
- HAA87 : J.C.M. de Haas, Intern rapport TUE, 1987
- HAS71 : J.B. Hasted, "Physics of atomic collisions", Buttersworths,  
London, 1971
- KAT76 : K. Katsonis, proefschrift, Parijs 1976
- KLU75 : V.S. Klubnikin, Teplofiz. Vys. Temp. 13, 473 (1975), High Temp.  
13, 439 (1975)
- KNO70 : H. Knoepfel, "Pulsed high magnetic fields", North Holland  
publishing company, Amsterdam - London, 1970
- LEE76 : D. Leep, A. Gallegher, Phys. Rev. A13, 148 (1976)
- MUL78 : J.A.M. van der Mullen, Intern rapport TUE, VDF/NT 78-01
- MUL86 : J.A.M. van der Mullen, Proefschrift TUE, 1986
- MUL87 : J.A.M. van der Mullen, I.J.M.M. Raaymakers, A.C.A.P. van  
Lammeren, D.C. Schram, Sp. Acta, wordt gepubliceerd in 1987
- RAA82 : I.J.M.M. Raaymakers, Intern rapport Tue
- REE61 : T.B. Reed, J. of Appl. phys. 32, 821 (1961)
- ROS79 : R.J. Rosado, Intern rapport TUE, VDF/NT 79-19
- STE80 : K. Stephan, H. Helm, T.D. Märk, J. Chem. Phys. 73 (8), 3763  
(1980)

- TAC86 : K. Tachibana, Phys. Rev. A34 (2), 1007 (1986)  
TIM84 : C.J.T. Timmermans, proefschrift TUE, 1984  
VRI80 : L. Vriens, A.H.M. Smeets, Phys. Rev. A22, 940 (1980)  
WIE69 : W.L. Wiese, M.W. Smith, B.M. Miles, "Atomic transition probabilities", Nat. Bur. Stand. (1969)  
WIL83 : B. Willems, Intern rapport TUE, VDF/NT 83-05

**Appendix A** : Excitatiecoëfficiënten voor de 4s-subniveaus van argon



Figuur A1 : De electronen botsingsexcitatiecoëfficiënten voor de 4s subniveaus van argon en de over de subniveaus gemiddelde totale excitatiecoëfficiënt voor het argon 4s-niveau.



**Appendix B** : Parameters BSM voor  $n_e = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  en  $T_e = 0.65 \text{ eV}$

grootheid		waarde
$n_e$	=	$1.2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$
$T_e$	=	$0.65 \text{ eV}$
$n^s(3p)$	=	$2.7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$
$n^s(4s)$	=	$5.0 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$
$n^s(4p)$	=	$1.5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$
$A(2,1)$	=	$1.6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
$A(3,2)$	=	$3.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
$k_{12}$	=	$5.0 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$k_{23}$	=	$4.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$k_{3+}$	=	$3.1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$\Lambda_{21}$	=	$1 \cdot 10^{-5}$

**Appendix C** : Computerprogramma voor het oplossen van de continuïteits-  
vergelijking voor ionen in de uitstroom

```
100 %PROGRAMMA AVL/DSICP/CONTINU; BEREKENT STROOMAFWAARTSE ONTWIKKELING VAN
200 %EEN PLASMA (PLASMASPUIT PETER VAESSEN) MBV CONTINUITEITS-VERGELIJKING
300 %GEBASEERD OP JDH/DSICP-PROGRAMMA VAN JOS DE HAAS DICK SCHENKELAARS
400 %AANGEPAST DOOR ANDRE VAN LAMMEREN (LAATSTE MAAL OP 870615)
500 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
600 BEGIN
700 DEFINE NAAM = "AVL/DSICP/CONTINU"#;
800 INTEGER P, PL, N, Q, A, B, NMAX, YYMDD; STRING TIJD;
900 REAL H, K, H2, DNDZ, PP, T, AE, RE, WZ, HH, C0, C1, C2, C3, C4, C5;
1000 REAL C6, T1, T2, T3, T4, T5, T6, TNORM, KNORM, DO, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8;
1100 REAL R, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, PMAX, ESC, DB1, N1S, INT;
1200 REAL ARRAY F, S, DFN, DDFN, D, DDR[0:120];
1300 REAL ARRAY Y[1:5, 0:120];
1400 FILE OUT(KIND=REMOTE, MAXRECSIZE=22);
1500 FILE PRE(KIND=PREVIEWER);
1600 $INCLUDE "NUMLIB/ALGOL/DECLARATION ON APPL"
1700 $INCLUDE "(TNNDAT30)BIBLIOTHEEK/PLOTPROCS/HEADINGS"
1800 $INCLUDE "NUMLIB/ALGOL/ZEROINAB ON APPL"
1900 $INCLUDE "INFO"
2000 INFO(NAAM, TRUE, OUT, YYMDD, TIJD);
2100 TNORM:=6963; KNORM:=9.16@-24; ESC:=0 ; DB1:=-1.6 ;
2200 C6:=-1.883@-4; C5:=1.978@-3; C4:=-9.505@-3; C3:=5.323@-2;
2300 C2:=-3.97@-1; C1:=2.912; C0:=-5.026@-3;
2400 D0:=-2.059@-2; D1:=6.797@-2; D2:=-1.488@-1; D3:=1.642@-1;
2500 D4:=-8.886@-2; D5:= 2.734@-2; D6:=-4.749@-3; D7:=4.255@-4; D8:=-1.527@-5;
2600 H:=4@-4 ; K:=4@-5; HH:=2*H; H2:=H*H; PL:=1;
2700 A:=1000; B:=11000; AE:=10; RE:=0.002; Q:=182816;
2800 WRITE(OUT, <"DE UITKOMST VAN HET BEGINWAARDEPROBLEEM VOOR DE ">);
2900 WRITE(OUT, <"ELECTRONEN-CONTINUITEITSVERGELIJKING IS ALS VOLGT:>");
3000 WRITE(OUT, <"H=", E10.3, " K=", E10.3, H, K);
3100 NMAX:=20 ; PMAX:=401; WZ:=10 ;
3200 FOR N:=0 STEP 1 UNTIL NMAX DO
3300 BEGIN
3400 R:=N*H*1@3;
3500 R2:=R*R; R3:=R*R2; R4:=R*R3; R5:=R*R4; R6:=R*R5; R7:=R*R6; R8:=R*R7;
3600 F[N]:=1.0@21*EXP(DO+D1*R+D2*R2+D3*R3+D4*R4+D5*R5+D6*R6+D7*R7+D8*R8);
3700 END;
3800 F[NMAX]:=0;
3900 P:=0;
4000 WRITE(OUT, <12E10.3>, P, F[0], F[2], F[4], F[6], F[8], F[10], F[12], F[14],
4100 F[16], F[18], F[20]);
4200 FOR P:=1 STEP 1 UNTIL PMAX DO
4300 BEGIN
4400 N:=0;
4500 % WRITE(OUT, <"NE (R=0) = ", 1E10.3, F[0]);
4600 IF NOT ZEROINAB((1-2*1.38@-28*F[0]*T)*2.1@50*SQRT(T)*EXP(-Q/T)
4700 -F[0]*F[0], T, A, B, AE, RE)
4800 THEN BEGIN WRITE(OUT, <"FOUTE T WAARDE; N = ", I5, " P = ", I5, N, P);
4900 P:=PMAX;
5000 END;
5100 % WRITE(OUT, <"TEMPERATUUR = ", 1E10.3, T);
5200 D[0]:=7.62@-10*T**1.64/(1-F[0]*1.38@-28*T);
5300 N1S:=7.25@27/T-2*F[0];
5350 % DB1:=3.6@7/(1.22@-13*F[0])+0.7;
5400 T1:=(T-TNORM)/1000; T2:=T1*T1; T3:=T1*T2; T4:=T1*T3; T5:=T1*T4; T6:=T1*T5;
5500 S[0]:=N1S*KNORM*EXP(C6*T6+C5*T5+C4*T4+C3*T3+C2*T2+C1*T1+C0)*DB1;
5600 S[0]:=(S[0]-F[0]*ESC*2.47@-18/T**.333)*F[0];
5700 FOR N:=1 STEP 1 UNTIL (NMAX-0) DO
```

```

5800 BEGIN
5900 IF NOT ZEROINAB((1-2*1.38@-28*F[N]*T)*2.1@50*SQRT(T)*EXP(-Q/T)
6000 -F[N]*F[N],T,A,B,AE,RE)
6100 THEN BEGIN WRITE(OUT,<"FOUTE T WAARDE; N = ",I5," P = ",I5>,N,P);
6200 P:=PMAX;N:=NMAX;
6300 END;
6400 D[N]:=7.62@-10*T**1.64/(1-F[N]*1.38@-28*T);
6500 N1S:=7.25@27/T-2*F[N];
6550 % DB1:=3.6@7/(1.22@-13*F[N]+0.7);
6600 T1:=(T-INORM)/1000;T2:=T1*T1;T3:=T1*T2;T4:=T1*T3;T5:=T1*T4;T6:=T1*T5;
6700 S[N]:=N1S*KNORM*EXP(C6*T6+C5*T5+C4*T4+C3*T3+C2*T2+C1*T1+C0)*DB1;
6800 S[N]:=(S[N]-F[N]*ESC*2.47@-18/T**0.333)*F[N];
6900
7000 END;
7100 S[NMAX]:=0; D[NMAX]:=0;
7200 % BEPALING RADIALE AFGELEIDEN
7300 DDFN[0]:=2*(F[1]-F[0])/H2;
7400 FOR N:=1 STEP 1 UNTIL NMAX-1 DO
7500 BEGIN
7600 DFN[N]:=(F[N+1]-F[N-1])/HH;
7700 DDFN[N]:=(F[N+1]-2*F[N]+F[N-1])/H2;
7800 DDR[N]:=(D[N+1]-D[N-1])/HH;
7900 END;
8000 DFN[NMAX]:=(3*F[NMAX]-4*F[NMAX-1]+F[NMAX-2])/HH;
8100 DDFN[NMAX]:=(2*F[NMAX]-5*F[NMAX-1]+4*F[NMAX-2]-F[NMAX-3])/H2;
8200 DDR[NMAX]:=(3*D[NMAX]-4*D[NMAX-1]+D[NMAX-2])/HH;
8300 % BEREKENING NIEUWE DICHTHEDEN
8350 WZ:=10+30*K*P;
8400 DNDZ:=(D[0]*(2*DDFN[0])-30*F[0]+S[0])/WZ;
8500 F[0]:=F[0]+K*DNDZ;
8600 FOR N:=1 STEP 1 UNTIL (NMAX-2) DO
8700 BEGIN
8800 R:=N*H;
8900 DNDZ:=(D[N]*(DFN[N]/R+DDFN[N])+DDR[N]*DFN[N]-30*F[N]+S[N])/WZ;
9000 F[N]:=F[N]+K*DNDZ;
9100 END;
9200 N:=NMAX-1;R:=N*H;
9300 DNDZ:=(D[N]*(-DFN[N]/R+DDFN[N])+DDR[N]*DFN[N]-30*F[N]+S[N])/WZ;
9400 F[N]:=F[N]+K*DNDZ;
9500 IF P MOD 100=0 THEN
9600 WRITE(OUT,<12E10.3>,P*K*1000,F[0],F[2],F[4],F[6],F[8],
9700 F[10],F[12],F[14],F[16],F[18],F[20]);
9800 IF (P-1) MOD 100=0 THEN
9900 BEGIN
10000 FOR N:=0 STEP 1 UNTIL NMAX DO Y[PL,N]:=F[N];
10100 PL:=PL+1;
10200 INT:=0;
10300 FOR N:=0 STEP 1 UNTIL (NMAX-1) DO
10400 INT:=H*H*(N*F[N]+(N+1)*F[N+1])/2+INT;
10450 INT:=INT*6.28;
10500 WRITE (OUT,<"AANTAL ELECTRONEN (M-1)",E10.3>,INT);
10600 END
10700 END;
10800 MULTIPLOT(PRE,1,OUT,N,0,NMAX,H*N,H*N,H*N,H*N,H*N,Y[1,N],Y[2,N],Y[3,N],
10900 Y[4,N],Y[5,N],30,30,30,30,30,0,H*NMAX,8,"R (M)",0,1.2@21,6,"NE (M-3)"
11000 ,18,0,16,NAAM CAT STRING (YYMMDD,7) CAT " " CAT TIJD,TRUE,FALSE,
11100 FALSE);
11200 END.

```