

## METODA ZA OCENO STOPNJE NERAVNOVESNOSTI KISIKA PRI NIZKEM TLAKU

**Miran Mozetič**, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana,  
**Karol Požun in Lidija Koller**, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30,  
 1000 Ljubljana,  
**Martin Bizjak**, Iskra – stikala, Savska Loka 4, 4000 Kranj

A method for estimation of the degree of non-equilibrium of oxygen at low pressure

### POVZETEK

Opisujemo preprosto napravo za oceno stopnje neravnovesnosti kisika. Termodinamsko neravnovesno stanje plina dosežemo pri prehodu le-tega skozi šibkoionizirano kisikovo plazmo, ki jo ustvarimo v stekleni vakuumski komori z induktivno vezanim RF generatorjem. V plin namestimo nikljevo katalitično sondo in merimo časovni odvod temperature sonde po vklopu generatorja. Ob predpostavki, da se sonda ogreva predvsem zaradi rekombinacije nevtralnih kisikovih atomov na njeni površini, izračunamo stopnjo neravnovesnosti plina in temperaturo, ki bi jo imel plin s tolikšno koncentracijo vzbujenih delcev v ravnovesnem stanju. Stopnjo neravnovesnosti smo ocenili pri različnih tlakih med 4 in 200 Pa in ugotovili, da je ustrežna ravnovesna temperatura plina reda 10000 K.

### ABSTRACT

A simple tool for estimation of the degree of non-equilibrium of oxygen is described. Thermodynamic non-equilibrium state of the gas is obtained by drifting the gas through a weakly ionized oxygen plasma, which is created in a glass vacuum chamber by an inductively coupled RF generator. A nickel catalytic probe is immersed in gas and its first time derivative after turning on the RF generator is measured. Assuming the probe is heated mainly due to recombination of neutral oxygen atoms on its surface, the degree of non-equilibrium is calculated. The temperature, corresponding to the concentration of excited particles in thermodynamic equilibrium, is calculated as well. The degree of non-equilibrium of gas is estimated at different pressures between 4 and 200 Pa, and the corresponding equilibrium temperature is of the order of 10000 K.

### 1 Uvod

V naravi se plin navadno nahaja v termodinamskem ravnovesju. To pomeni, da zanj veljajo zakoni ravnovesne termodinamike. Delež molekul, ki se nahajajo v različnih vzbujenih stanjih, je enolično odvisen od temperature plina in ga izračunamo iz Boltzmannove porazdelitve:

$$\frac{N_a}{N} = e^{-\frac{W_a}{kT}} \quad (1)$$

kjer je  $N_a$  število delcev v nekem vzbujenem stanju,  $N$  število vseh delcev,  $W_a$  aktivacijska energija,  $k$  Boltzmannova konstanta in  $T$  temperatura, izražena v kelvinih. Aktivacijska energija je odvisna od vrste vzbujenosti. Če nas na primer zanima delež molekul, ki se nahajajo v 4. vibracijskem vzbujenem stanju, je  $W_a$  energijska razlika med osnovnim in 4. vibracijskim vzbujenim stanjem, če pa nas zanima delež enkrat ioniziranih molekul, je  $W_a$  ionizacijska energija molekule. Pri izračunu stopnje disociiranosti molekul je  $W_a$  disociacijska energija in tako naprej. Značilna vrednost aktivacijske energije za vzbujanje rotacijskih stanj molekule kisika je reda velikosti  $10^{-3}$  eV, za vibracijska stanja reda  $10^{-1}$  eV, enoelektronsko vzbujenih stanj

nekaj eV, disociacijska energija molekule kisika je 5,12 eV, ionizacijska pa 12,07 eV /1/. Za večkratno ionizacijo je potrebna energija reda 100 eV. Pri sobni temperaturi (300 K) je povprečna energija molekul pri termičnem gibanju 0,026 eV. V ravnovesnem stanju se torej pretežni del molekul nahaja v nekem rotacijskem vzbujenem stanju, molekul v vibracijskih vzbujenih stanjih je že bolj malo, medtem ko je koncentracija disociiranih, ioniziranih in enoelektronsko vzbujenih stanj zanemarljivo majhna. Z naraščajočo temperaturo deleži različno vzbujenih molekul eksponentno naraščajo, vendar pa je še pri temperaturi 1000 K stopnja disociiranosti molekul krepko pod  $10^{-10}$ . Stopnjo disociiranosti okoli 1% dobimo šele pri plinu s temperaturo 10000 K.

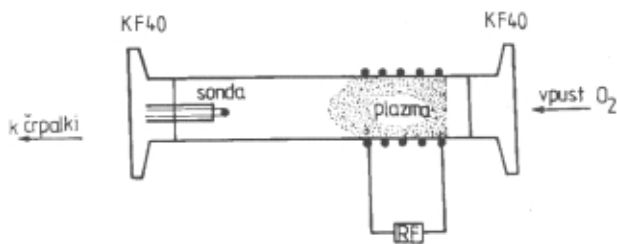
Mnogi tehnološki procesi v sodobni industriji temeljijo na sodelovanju kisikovih atomov s površino trdnih snovi /2,3/. Atomi kisika so namreč kemijsko zelo aktivni, zato jih uporabljajo na primer pri aktivaciji površin polimernih materialov /4,5/. Ker je pri termodinamsko ravnovesnem plinu stopnja disociiranosti znatna šele pri temperaturi nekaj tisoč K, je treba za tovrstno obdelavo uporabiti termodinamsko neravnovesno stanje plina. Za doseg takšnega stanja navadno uporabljamo nizkotlačne razelektritve /6/. Delež molekul v različnih vzbujenih stanjih v tem primeru ni odvisen od temperature plina, ampak od vrste razelektritve, tlaka, prostornine in snovnih lastnosti razelektritvene komore itd. Za doseg visoke stopnje ioniziranosti molekul so najprimernejši nizkotlačni oblok, razelektritev z votlo katodo, ECR mikrovalovna razelektritev, pa tudi različne razelektritve v močnem magnetnem polju. Visoko stopnjo disociiranosti molekul je najlažje doseči v visokofrekvenčnih razelektritvah, visok delež molekul v enoelektronskih vzbujenih stanjih pa lahko dobimo tudi v različnih vrstah tlivne razelektritve.

Za merjenje koncentracije delcev v različnih vzbujenih stanjih so v preteklih letih razvili različne bolj ali manj natančne metode, ki temeljijo na uporabi bolj ali manj dragih naprav. Najcenejša naprava za merjenje stopnje disociiranosti molekul je katalitična sonda. S to napravo na primer dokaj natančno izmerimo stopnjo disociiranosti vodika, o čemer smo že poročali /7/. V nadaljnjem besedilu bomo pokazali, da lahko takšno sondo uporabimo tudi za oceno disociiranosti kisika, ali bolj natančno, za določanje stopnje neravnovesnosti kisika.

### 2 Opis poskusa

Poskuse smo opravili v vakuumskem sistemu, ki je bil načrtovan na Inštitutu za tehnologijo površin in optoelektroniko, izdelan pa na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko v Ljubljani. Sistem črpamo z dvo-stopenjsko rotacijsko črpalko s črpalno hitrostjo  $16 \text{ m}^3/\text{h}$ , tlak pa merimo s kalibriranimi Piranijevimi merilniki. Glavni del sistema je razelektritvena cev

notranjega premera 3,6 cm in dolžine 60 cm. Komora je izdelana iz stekla vrste Schott 8250, ki je na obeh straneh vezan na kovarsko cev enakega premera in dolžine 2 cm. Kovarski cevi sta na drugi strani privarjeni na prirobnici KF 40. Na eni strani cevi je nameščen kovinski sistem za doziranje plinov, drugi del pa je vezan na preostali vakuumski sistem. Na tem delu je nameščen tudi nosilec gibljive sonde. Tisti del razelektritvene komore, na katerega je nameščen sistem za doziranje plinov, smo ovili s tuljavo dolžine 15 cm, ki je priklopljena na RF generator z nazivno močjo 700 W in frekvenco 27,12 MHz. Razelektritvena komora je prikazana na sliki 1. Pri večjih tlakih je plazma omejena le na notranjost tuljave, medtem ko se pri nižjih tlakih raztegne v smeri proti sondi. Neostrota meja je pri tlaku 60 Pa.



Slika 1. Shema razelektritvene komore

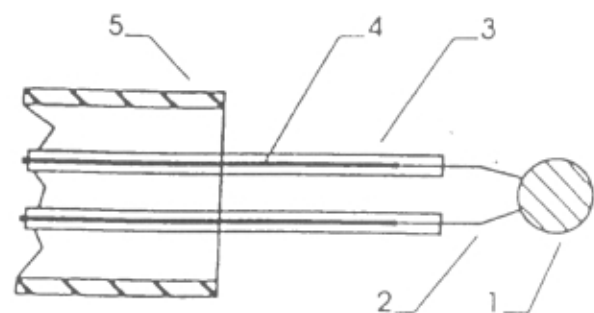
V razelektritveni komori generiramo nizkotlačno kisikovo plazmo. Pri neelastičnih trkih hitrih elektronov z molekulami kisika v plazmi nastajajo različni vzbujeni delci. Njihova gostota v plazmi je odvisna od pogostosti določenih neprožnih trkov in verjetnosti za relaksacijo. Nastale delce lokalni gradient tlaka, ki je posledica stalnega vpuščanja plina na eni strani komore in črpanja na drugi strani, potiska iz plazme proti sondi. Delež različnih vzbujenih stanj kisika na mestu sonde je v splošnem različen od vrednosti znotraj tuljave in je odvisen od njihove "življenjske dobe". Enoelektronsko vzbujeni atomi in molekule ter vibracijsko vzbujene molekule preidejo v osnovno stanje z električnim dipolnim sevanjem, tako da je njihova trajnost manj kot  $10^{-5}$  s. Do sonde torej ne dospe praktično noben delec te vrste.

Električno nabiti delci se pri visokem tlaku lahko rekombinirajo v plinu, pri nizkem pa je verjetnost za ta proces majhna (zato pri višjem tlaku nastane plazma le znotraj tuljave, pri nižjem pa se nekoliko razširi vzdolž cevi). Električno nabiti delci se zato v glavnem rekombinirajo na steni razelektritvene komore. Rekombinacija pozitivnih atomarnih in molekularnih ionov poteka že na površini komore znotraj tuljave. Negativno nabiti ioni pa ne morejo doseči te površine, saj jim dostop preprečuje potencialna razlika med plazmo in steno komore. Negativni ioni lahko torej nadaljujejo pot proti sondi vse dotlej, dokler je absolutna vrednost produkta naboja iona in potenciala plazme večja od njihove kinetične energije. Pri visokem tlaku torej negativni ioni ne morejo prispeti do sonde, pri nizkem pa vsaj del lahko.

Tudi za nevtralne atome kisika, ki nastajajo v plazmi, velja, da se pri nizkem tlaku ne morejo rekombinirati v plinu, ampak zgolj na steni razelektritvene komore. Pri tem je verjetnost za rekombinacijo močno odvisna od lastnosti površine, najbolj od vrste materiala, pa tudi od morfologije in temperature stene. Mnoge vrste stekel

zelo slabo rekombinirajo kisikove atome, zato lahko pričakujemo, da prispe do sonde mnogo nevtralnih atomov kisika, ki nastanejo v plazmi.

Stanje plina na koncu razelektritvene komore merimo z nikljevo katalitično sondo, ki je prikazana na sliki 2. Kot smo že omenili, prispejo do sonde poleg termaliziranih molekul še nevtralni atomi kisika in nevtralne molekule ozona, ki so tudi termalizirani, pri nizkem tlaku pa tudi negativni ioni. Na površini sonde se v splošnem odvijajo različne vrste rekombinacij, ki so po definiciji eksotermni procesi. Sonda se zato ogreje preko temperature okolice. Iz meritve časovne odvisnosti temperature sonde lahko torej ocenimo stopnjo neravnovesnosti plina v njeni okolici.



Slika 2. Nikljeva katalitična sonda.

1 - nikljeva ploščica premera 2 mm in debeline 0,2 mm, 2 - žici termočlena chromel alumel premera 0,125 mm, 3 - steklena cev premera 1,5 mm in debeline stene okoli 0,1 mm, 4 - kovarski nosilec premera 1 mm, 5 - steklena cev premera 7 mm

Časovni potek temperature plina po vklopu RF generatorja smo merili v vakuumskem sistemu pri različnih tlakih med 4 in 200 Pa. Končni tlak je bil vselej 0,8 Pa. Barva plazme pri končnem tlaku je pokazala, da je večji del residualne atmosfere vodna para. Pri vsakem izbranem tlaku smo opravili po tri zaporedne meritve, da bi dobili informacijo o ponovljivosti meritev. Časovna odvisnost temperature sonde pri treh različnih tlakih je prikazana na slikah 3, 4 in 5.

### 3 Rezultati

Iz meritev temperature sonde prvo minuto po vklopu RF generatorja izluščimo dve pomembni veličini: ravnovesno temperaturo sonde in prvi odvod temperature sonde takoj po vklopu RF generatorja. Ravnovesna temperatura sonde v odvisnosti od tlaka je prikazana na sliki 6. Pri nizkem tlaku ravnovesna temperatura sonde narašča z naraščajočim tlakom, doseže največjo vrednost 580 K pri tlaku 80 Pa, potem pa naglo pade. Pri ravnovesni temperaturi je ogrevanje sonde enako ohlajanju. Ker so mehanizmi ohlajanja sonde znani (sevanje, toplotna prevodnost plina, odvajanje toplote po žicah termočlena), bi lahko iz ravnovesne temperature izračunali energijski tok na sondo, ki je posledica neravnovesnega stanja plina. Vendar pa je račun zapleten, vsebuje pa tudi več slabo poznanih konstant, zato se mu na tem mestu izognemo.

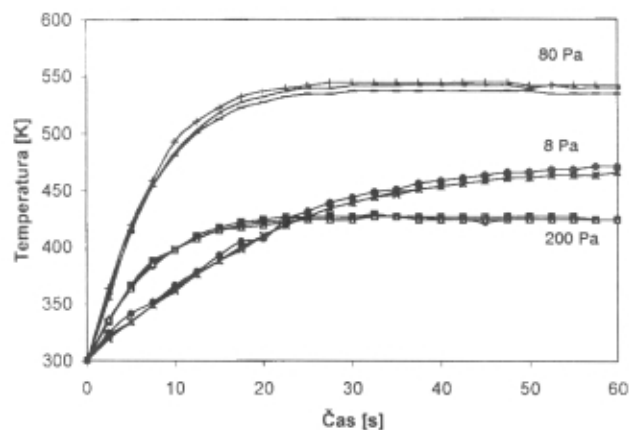
Stopnjo neravnovesnosti plina rajši ocenimo iz meritve odvoda temperature sonde po vklopu RF generatorja. Ker je prvih nekaj sekund temperaturna razlika med sondo in okolico še majhna, lahko ohlajanje zanemarimo. Ker je energijski tok na sondo konstanten, temperatura sonde spočetka narašča linearno, kar lahko opazimo tudi na sliki 3. Vrednosti odvoda temperature sonde po vklopu RF generatorja pri različnih tlakih so zbrane na sliki 5. Tudi v tem primeru je signal na sondi močno odvisen od tlaka. Pri nizkih tlakih odvod temperature sonde po času najprej narašča z naraščajočim tlakom, doseže največjo vrednost 25 K/s pri tlaku okoli 90 Pa, z nadaljnjim naraščanjem tlaka pa naglo pade.

Iz odvoda temperature sonde takoj po vklopu RF generatorja izračunamo moč, ki se sprošča na površini sonde zaradi relaksacije neravnovesnega plina v njeni okolici:

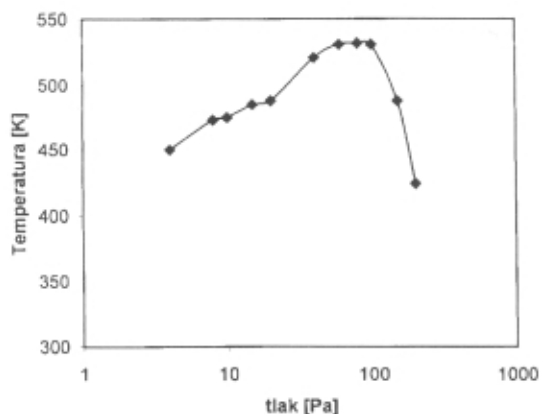
$$P = m c_p dT/dt \quad (2)$$

kjer je  $m$  masa sonde in  $c_p$  specifična toplota materiala, iz katerega je izdelana sonda. Delci, ki dosežejo površino sonde, prinašajo le tej v povprečju energijo:

$$W_x = P/(j 2\pi r^2) \quad (3)$$



Slika 3 Časovni potek temperature nikeljeve sonde pri tlakih 8, 80 in 200 Pa. Prikazane so tri zaporedne meritve.



Slika 4. Ravnotesna temperatura nikeljeve sonde pri različnih tlakih v vakuumskem sistemu

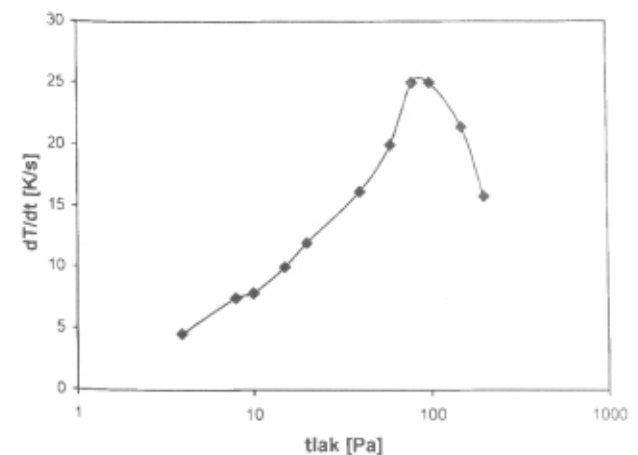
kjer je  $j$  gostota toka delcev na površino in  $2\pi r^2$  površina ploščice. Če se vsak delec na površini sonde idealno relaksira, lahko stopnjo neravnovesnosti izračunamo kot

$$\eta_0 = 1 + W_x/kT \quad (4)$$

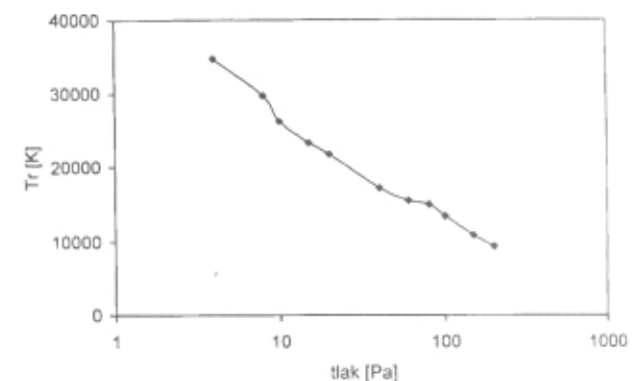
V naravi ni nič idealnega, zato se tudi delci nikoli idealno ne relaksirajo na površini sonde. Verjetnosti za površinsko relaksacijo različnih termodinamsko neravnovesnih delcev, ki lahko dosežejo sondo, v splošnem ne poznamo, prav tako pa tudi ne vemo, kolikšen je delež različnih vrst delcev. Za oceno stanja plina v okolici sonde zato v prvem približku vzamemo, da večji del energije prispeva rekombinacija nevtralnih kisikovih atomov. Proces je v literaturi dobro opisan, izmerjene pa so bile tudi vrednosti rekombinacijskega koeficienta za različne vrste materialov, posebej za površine stekel, kovin in kovinskih oksidov /8/. Za nikelj oksid, ki je prisoten na površini naše sonde, je rekombinacijski koeficient  $\gamma = 0,04$  /9/.

Ob predpostavki, da je verjetnost za relaksacijo katerihkoli neravnovesnih delcev na površini sonde približno enaka verjetnosti za rekombinacijo nevtralnih kisikovih atomov na njej, je torej stopnja neravnovesnosti plina v okolici sonde:

$$\eta = \eta_0 \gamma \quad (5)$$



Slika 5. Časovni odvod temperature nikeljeve sonde takoj po vklopu RF generatorja



Slika 6. Notranja temperatura plina v okolici sonde pri različnih tlakih

Iz zgornjih enačb izpeljemo končni izraz za stopnjo neravnovesnosti:

$$\eta = \gamma \left( 1 + \frac{2mc_p}{v\pi r^2} \right) \left( \frac{dT}{p} \right) \quad (6)$$

Na sliki 6 prikazujemo odvisnost temperature, ki bi jo imel takšen plin v ravnovesnem stanju, od tlaka v vakuumskem sistemu.

#### 4 Diskusija rezultatov

Podatki za stanje kisika po prehodu skozi plazmo, ki jo generiramo v stekleni razelektrivni komori, pokažejo, da se plin v okolici sonde nahaja v termodinamsko izredno neravnovesnem stanju, saj je delež vzbujenih stanj plinskih delcev za dva velikostna reda večji kot bi bil v ravnovesnem. Dejanska temperatura plina je sicer natanko enaka sobni (300 K), temperatura, ki smo jo izračunali iz vedenja sonde, pa je reda velikosti 10000 K. Pri tem se pojavi vprašanje smiselnosti uvajanja dveh temperatur. V ravnovesni termodinamiki je temperatura ena sama in je določena z Boltzmannovo enačbo. V neravnovesnem stanju pa temperatura načelno ni dobro določena veličina. Da bi se izognili zagati, so nekateri avtorji vpeljali dve vrsti temperatur: kinetično in notranjo temperaturo plina. Kinetična je tista, ki jo izračunajo iz povprečne kinetične energije delcev, ki jo imajo zaradi termičnega gibanja, notranja pa tista, ki jo imajo delci zaradi tega, ker se nahajajo v različnih vzbujenih stanjih. Obe temperaturi se lahko med seboj močno razlikujeta, pač odvisno od stopnje neravnovesnosti plina. V limitnem primeru, ko gre stopnja neravnovesnosti proti 1, gre razlika obeh temperatur proti 0. V termodinamskem ravnovesju sta obe temperaturi seveda enaki.

Poseben komentar si zasluži enačba (6). Za verjetnost za relaksacijo delcev na površini sonde smo vzeli kar podatek za rekombinacijski koeficient atomov kisika na oksidirani površini niklja. Če imamo v okolici sonde res samo termodinamsko ravnovesne molekule in dobro termalizirane atome, enačba dobro opisuje dejansko stopnjo neravnovesnosti. Vendar pa moramo v splošnem upoštevati, da imamo lahko v okolici sonde tudi druge vrste delcev. Poskusimo vsaj kvalitativno upoštevati še njihov prispevek k ogrevanju sonde.

Na stenah razelektrivne komore se tvorijo tudi molekule ozona  $O_3$ . Le-te dosežejo tudi površino sonde, kjer lahko reagirajo z atomi kisika:  $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ . Tudi ta reakcija je eksotermna, vendar pa ne poznamo verjetnosti za tovrstno rekombinacijo na oksidirani površini niklja. Ozon pa tudi nastaja na površini sonde:  $O_2 + O \rightarrow O_3$ . Tudi verjetnost za ta proces nam ni poznana. Vsekakor obe reakciji prispevata k ogrevanju sonde. Kolikšno napako smo s tem zagrešili pri oceni stopnje neravnovesnosti plina, bi lahko ocenili le, če bi poznali verjetnosti za obe reakciji.

Pri nizkem tlaku se šibko ionizirana plazma razširi vse do sonde. V tem primeru moramo upoštevati dodatne mehanizme ogrevanja sonde, ki so posledica reakcij

sicer kratkoživih plazemskih delcev na površini sonde. Najpomembnejša je rekombinacija pozitivnih ionov in elektronov. Pri tem lahko sonda prevzame celotno ionizacijsko energijo, verjetnost za rekombinacijo pa je v vsakem primeru velika. Ogrevanje sonde zaradi rekombinacije te vrste bi lahko ocenili, če bi poznali gostoto molekularnih in atomarnih pozitivnih ionov in elektronov. Žal obstoječa eksperimentalna naprava teh meritev ne omogoča.

Znaten prispevek k ogrevanju sonde lahko prispevajo tudi drugi plini v razelektrivni komori. Končni tlak v sistemu je le 0,8 Pa, residualna atmosfera pa vsebuje pretežno molekule vode, pa tudi drugih plinov. Tudi te molekule v plazmi razpadejo in prispevajo k neravnovesnosti plina. Prispevek k ogrevanju sonde zaradi površinske relaksacije teh delcev je očitno največji pri najnižjem tlaku.

#### 5 Sklep

Ocenili smo stopnjo neravnovesnosti kisika v okolici nikljeve katalitične sonde, ki je nameščena na koncu steklene razelektrivne komore. Ugotovili smo, da se plin, ki ga črpamo skozi plazmo, vselej nahaja v termodinamsko neravnovesnem stanju. Njegova notranja temperatura je za okoli dva velikostna reda višja, kot jo ima plin v termodinamskem ravnovesju. Odvisnost notranje temperature plina od tlaka smo ugotovili iz meritev časovnega odvoda temperature sonde takoj po vklopu RF generatorja, s katerim smo vzbujali plazmo. Notranja temperatura je bila izračunana ob predpostavki, da je verjetnost za relaksacijo različnih delcev na površini sonde enaka rekombinacijskemu koeficientu za atome kisika na površini nikljevega oksida. Zaradi nepoznavanja vseh drugih mehanizmov relaksacije, je opisana metoda uporabna le za grobo oceno stopnje neravnovesnosti plina. Natančnost rezultatov narašča z naraščajočim tlakom v sistemu, ker se z zviševanjem tlaka manjša relativni prispevek nam nepoznatih mehanizmov relaksacije.

#### Zahvala

Opisane raziskave je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo RS v okviru nacionalnega raziskovalnega programa.

#### 6 Literatura

- /1/ P. K. Huber, G. Herzberg, Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979
- /2/ I. Šorli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmidt, G. Liebel, Inform. Midem 26, 1996, 35
- /3/ L. I. Belič, M. Mozetič, K. Požun, Fizika A5, 1996, 79
- /4/ I. Šorli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmidt, G. Liebel, G. Reis, Inform. Midem, 26, 1996, 113
- /5/ L. Koller, M. Mozetič, K. Požun, M. Bizjak, S. Vrhovec, Kovine, zlitine, tehnologije, 32, 1998, 255
- /6/ M. Mozetič, M. Drobnič, A. Pregelj, Vakuumist 17, 1, 1997, 17
- /7/ M. Mozetič, M. Drobnič, A. Pregelj, K. Zupan, Vacuum 47, 1996, 943
- /8/ H. Wise; B. J. Wood, Gas and surface reaction collisions, in Advances in atomic and molecular physics, ed. by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967
- /9/ R. A. Hartunian, W. P. Thompson, S. Safran, J. Chem. Phys 43, 1965, 4003