

DOLOČANJE KONCENTRACIJE ATOMARNEGA KISIKA S TITRACIJO

Alenka Vesel, Miran Mozetič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

André Ricard, Centre de Physique des Plasmas et Applications de Toulouse, Université Paul Sabatier Bât. IIR2-118, Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France

Determination of atomic oxygen concentration with titration

ABSTRACT

Determination of the O-atom density by the NO titration method is described. The method is based on the introduction of NO into the oxygen discharge. Oxygen atoms react with NO to produce metastable NO_2^* . From the intensity variation of emission spectrum of NO_2^* versus NO the concentration of O-atom density can be deduced. At our experiments the O-atom density was measured by the NO titration method in Ar- O_2 microwave post-discharge. Plasma was generated with the surfatron MW generator with the frequency of 2.45 GHz and the output power of 60 W. The measurements showed that the density of oxygen atoms in Ar- O_2 discharge at the argon flow of 0.6 l/min (1.3 mbar) and 0.4 l/min (1 mbar) was in the range between 10^{20} and 10^{21} m^{-3} .

POVZETEK

Predstavljamo metodo za določanje koncentracije atomarnega kisika v plazmi z NO-titracijo, ki sloni na reakciji atomarnega kisika z NO, ki ga spuščamo v razelektritveno komoro. Pri tem nastaja metastabilni produkt NO_2^* , ki pri prehodu v osnovno stanje seva svetlobo, ki jo lahko detektiramo. Z merjenjem intenzitete izsevane svetlobe lahko sklepamo na koncentracijo atomarnega kisika v plazmi. Eksperimentalne meritve koncentracije atomarnega kisika v plazmi Ar- O_2 z NO-titracijo so pokazale, da je gostota kisikovih atomov pri toku argona 0,6 l/min ter tlaku 1,3 mbar in 0,4 l/min ter tlaku 1 mbar v območju med 10^{20} in 10^{21} m^{-3} . Plazma je bila generirana z mikrovalovnim generatorjem s frekvenco 2,45 GHz in močjo 60 W.

1 Uvod

Kisikova plazma se pogosto uporablja v mnogih tehnoloških procesih v industriji kot npr. v elektronski, kemični in avtomobilski industriji. Tehnologije, ki temeljijo na uporabi kisikove plazme, so: aktivacija površin, čiščenje, selektivno jedkanje, sežiganje materialov, hladno upepeljevanje bioloških in medicinskih vzorcev, plazemska sterilizacija.../1/ Omenjene tehnologije slonijo na interakciji aktivnih delcev, nastalih v plazmi, s površinami trdnih snovi. Različne vrste tehnologij zahtevajo plazmo z določenimi parametri (tlak, gostota nabitih ali vzbujenih delcev, gostota nevtralnih delcev). Pogosto zahtevamo veliko gostoto nevtralnih kisikovih atomov. Le-ta je odvisna tlaka, velikosti in oblike razelektritvene komore in materiala, iz katerega je komora izdelana. Za določanje gostote atomarnega kisika so bile razvite različne metode. Najbolj pogosto uporabljeni metodi za določanje gostote atomarnega kisika sta s katalitično sondo in z NO-titracijo. Metoda s katalitično sondo, ki jo uporabljamo tudi pri nas, temelji na rekombinaciji atomarnega kisika ($\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$) na površini kovine (sonde) v obliki majhnega diska, ki je povezana s termočlenom. Zaradi energije, ki se sprošča pri rekombinaciji kisikovih atomov, se sonda segreva. Iz časovnega poteka temperature sonde lahko izračunamo gostoto kisikovih atomov /10/:

$$n_o = \frac{4Mc_p}{v\gamma W_D \pi r^2} \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

kjer je n_o gostota kisikovih atomov, M masa sonde, c_p specifična toplota sonde, v povprečna termična hitrost kisikovih atomov, γ rekombinacijski koeficient kisikovih atomov na površini sonde, W_D disociacijska energija molekule kisika, r radij sonde in dT/dt časovni odvod temperature sonde ob vklopu (izklopu) vira atomov. Predstavitev metode z NO-titracijo /3-7/ sledi v nadaljevanju.

2 NO-titracija

Metoda določanja koncentracije atomarnega kisika v plazmi z NO-titracijo sloni na reakciji atomarnega kisika, nastalega v plazmi, z dušikovim oksidom NO, ki ga spuščamo v razelektritveno komoro. Poteče naslednja reakcija /1-2/:



pri kateri kot reakcijski produkt nastaja metastabilna molekula NO_2^* . Le-ta pri prehodu v osnovno stanje seva svetlobo, ki jo lahko detektiramo s spektrometrom:



Število nastalih metastabilnih produktov NO_2^* je odvisno od gostote atomarnega kisika v plazmi in volumnskega toka $Q(\text{NO})$, ki ga dovajamo v komoro. Sledi, da je intenziteta izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ sorazmerna s koncentracijo atomarnega kisika $[\text{O}]$ in koncentracijo dušikovega oksida $[\text{NO}]$, kar lahko zapišemo v naslednjo zvezo /1/:

$$I(\text{NO}_2^*) = K_1(\lambda) \cdot [\text{O}] \cdot [\text{NO}] \quad (2)$$

kjer je $K_1(\lambda)$ konstanta, ki je odvisna od spektralne občutljivosti spektrometra, energije fotona in od hitrosti potekanja reakcij (a) in (b). Enačbo (2) lahko zapišemo kot:

$$I(\text{NO}_2^*) = r_1 \cdot [\text{NO}] \quad (3)$$

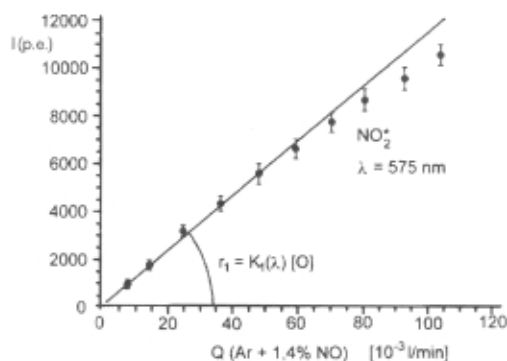
kjer je:

$$r_1 = K_1(\lambda) \cdot [\text{O}] \quad (4)$$

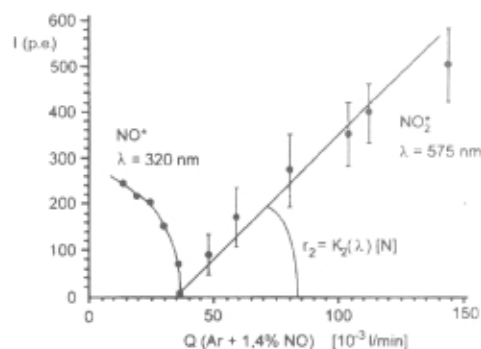
kar kaže, da intenziteta izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ linearno narašča z naraščajočim volumnskim tokom NO z naklonom r_1 . Primer je prikazan na sliki 1.

Iz znanega naklona premice r_1 , ki ga dobimo z merjenjem intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}_2^*)$ v odvisnosti od volumnskega toka NO, lahko izračunamo koncentracijo atomarnega kisika $[\text{O}]$. Konstanto $K_1(\lambda)$ pa moramo določiti s kalibracijo, ki jo ponavadi izvedemo z dušikom.

Pri spuščanju NO v dušikovo plazmo so reakcije, ki potečejo, odvisne od volumnskega toka $Q(\text{NO})$. Pri



Slika 1: Spreminjanje intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}^*_2)$ z naraščajočim tokom $Q(\text{Ar}-1,4\%\text{NO})$ v $\text{Ar}-4\%\text{O}_2$ plazmi pri tlaku 3 mbar, toku Ar 0,521 l/min in moči 130 W

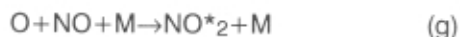
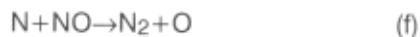


Slika 2: Spreminjanje intenzitete izsevane svetlobe $I(\text{NO}^*_2)$ z naraščajočim tokom $Q(\text{Ar}-1,4\%\text{NO})$ v $\text{Ar}-4\%\text{N}_2$ plazmi pri tlaku 3 mbar, toku Ar 0,520 l/min in moči 130 W

majhnem volumskem toku $Q(\text{NO}) < Q(\text{N})$ potečejo reakcije /3/,/11/:



pri velikem volumskem toku $Q(\text{NO}) > Q(\text{N})$ pa potečejo naslednje reakcije:



Pri majhnem volumskem toku NO nastaja torej NO^* , ki seva modro, pri velikem pa NO^*_2 , ki seva zeleno /13/,/14/. Do prehoda iz enega v drugo področje (extinction point) pride, ko sta volumska tokova NO in N enaka: $Q(\text{NO}) = Q(\text{N})$. Tedaj sta koncentraciji $[\text{N}]$ in $[\text{NO}]$ enaki /3/,/4/:

$$[\text{N}] = [\text{NO}]_{\text{ext}} \quad (5)$$

V prehodnem področju se vsi dušikovi atomi v plazmi porabijo pri reakciji z NO in sevanje plina ugasne (slika 2). Prehod emisije NO^* (modra barva) v NO^*_2 (zeleno barva) omogoča določitev gostote atomov dušika, ki jo določimo iz naslednje relacije /9/,/12/:

$$\frac{n(\text{N})}{n(\text{N}_2)} = \frac{[\text{N}]}{[\text{N}_2]} = \frac{[\text{NO}]_{\text{ext}}}{[\text{N}_2]} = \frac{y}{x} \cdot \frac{Q(\text{Ar} - y \cdot \% \text{NO})}{Q(\text{Ar} - x \cdot \% \text{N}_2)} = \eta \quad (6)$$

kjer je $Q(\text{Ar}-y\%\text{NO})$ volumski tok mešanice $\text{Ar}-\text{NO}$ ter y delež NO v Ar in $Q(\text{Ar}-x\%\text{N}_2)$ volumski tok $\text{Ar}-\text{N}_2$ ter x delež N_2 v Ar . Gostota dušikovih atomov sledi iz enačbe:

$$n(\text{N}) = \eta \cdot n(\text{N}_2) = \eta \cdot \frac{p}{kT} \quad (7)$$

Za volumske tokove $S[\text{NO}] > S[\text{NO}]_{\text{ext}}$ gostota NO^*_2 in s tem tudi intenziteta svetlobe linearno narašča z $[\text{NO}]$

z naklonom r_2 . Podobno kot v primeru kisikove plazme (enačba (2)) sledi tudi za dušikovo plazmo, da je intenziteta izsevane svetlobe:

$$I(\text{NO}^*_2) = K_2(\lambda) \cdot [\text{N}] \cdot [\text{NO}] = r_2 \cdot [\text{NO}] \quad (8)$$

kjer je

$$r_2 = K_2(\lambda) \cdot [\text{N}] \quad (9)$$

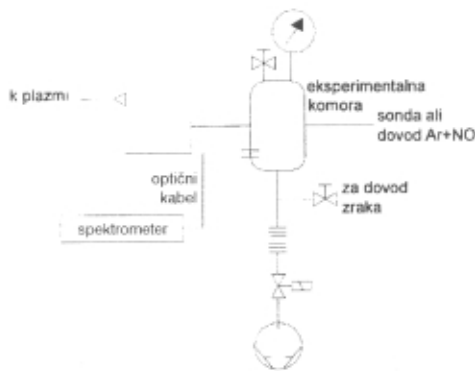
Konstanti $K_1(\lambda)$ in $K_2(\lambda)$ lahko vzamemo za približno enaki /3/. Iz enačb (4) in (9) sledi, da je gostota oziroma koncentracija atomov kisika enaka:

$$[\text{O}] = [\text{N}] \frac{r_1}{r_2} \quad (10)$$

3 Eksperimentalno delo

Z omenjeno metodo NO -titracije smo merili gostoto nevtralnih kisikovih atomov v mešanici argonove in kisikove plazme, vzbujane z mikrovalovnim generatorjem s frekvenco 2450 MHz in močjo 60 W (slika 4). Meritve so potekale pri različnih deležih kisika v $\text{Ar}-\text{O}_2$ plazmi. Delež kisika v $\text{Ar}-\text{O}_2$ plazmi smo spreminjali s preciznim dozirnim ventilom v območju od 2 % do 50%. Eksperimenti so potekali v vakuumskem sistemu, prikazanem na sliki 3. Glavni del sistema je bila eksperimentalna komora iz pyrex-stekla premera 15 cm in višine 20 cm, ki je bila črpana z rotacijsko črpalko s hitrostjo 48 m^3/h . Razelektrivna cev s premerom 6 mm je bila izdelana iz kremenovega stekla in povezana z reakcijsko komoro preko cevi premera 2 cm in dolžine 20 cm, izdelane iz pyrex-stekla.

Gostoto atomarnih kisikovih atomov v reakcijski komori smo merili pri različnih tlakih v območju od 0,8 do 1,4 mbar. Tlak smo merili v eksperimentalni komori z absolutnim vakuummetrom. V reakcijsko komoro smo preko dozirnega ventila z merilnikom toka dovajali mešanico plina Ar z 2% NO in merili intenziteto sevanja plazme. Tok $\text{Ar}-\text{NO}$ smo spreminjali v območju od 0 do 1,5 l/min. Sevanje smo detektirali z optičnimi vlakni, ki so bili povezani s spektrometrom Jobin-Yvon 270M, opremljenim s 1024x256 UV CCD-detektorjem (z dvema uklonskima mrežicama 1200/mm v rdečem delu spektra in 2400/mm v modrem delu spektra). Sevanje smo merili pri valovnih dolžinah 320 in 575 nm.



Slika 3: Shema eksperimentalnega sistema

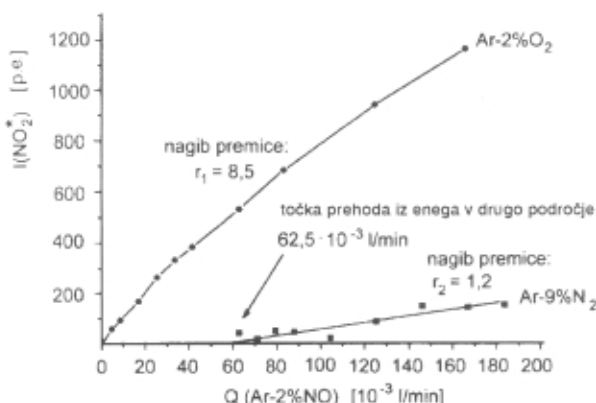


Slika 4: Izvir plazme

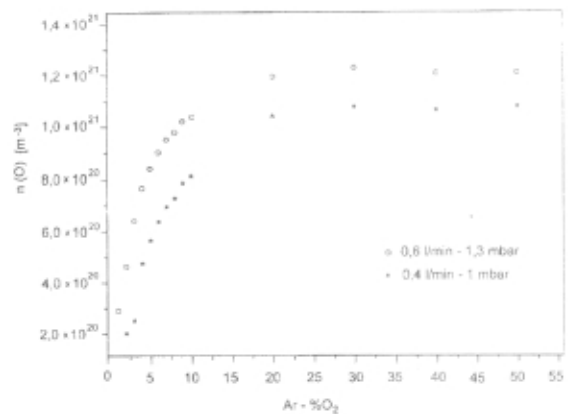
4 Rezultati in diskusija

Z NO-titracijo smo merili gostoto atomov kisika v mešanici Ar- in O-plazme v odvisnosti od deleža kisika v Ar. Delež kisika smo spreminjali od 2% do 50%. Tok Ar, ki smo ga spuščali v eksperimentalno komoro, je bil v enem primeru 0,6 l/min, v drugem pa 0,4 l/min.

Primer spreminjanja intenzitete sevanja NO_2^* z naraščajočim tokom mešanice Ar-2%NO v Ar-O₂-plazmi z deležem kisika 2% je prikazan na sliki 5. Intenziteta izsevane svetlobe je naraščala z naklonom $r_1 = 8,5$. Kalibracija je bila narejena z mešanico Ar z 9% N₂. Iz točke, kjer je $[\text{N}] = [\text{NO}]_{\text{ext}} = 0,0625 \text{ l/min}$ sledi, da je bila gostota dušikovih atomov enaka $9,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, intenziteta izsevane svetlobe pa je naraščala z naklonom $r_2 = 1,2$. Za gostoto kisikovih atomov po enačbi (10) sledi, da je bila $6,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.



Slika 5: Spreminjanje intenzitete sevanja NO_2^* v odvisnosti od toka Ar-2% NO, dovedenega v mikrovalovno plazmo iz Ar-9%N₂ ($p = 3,5 \text{ mbar}$, $Q = 1,1 \text{ l/min}$) in Ar-2%O₂ ($p = 3,2 \text{ mbar}$, $Q = 1,2 \text{ l/min}$). Moč je bila 60 W. V teh razmerah je bila gostota dušikovih atomov $n(\text{N}) = 9,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ in gostota kisikovih atomov $n(\text{O}) = 6,7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$.



Slika 6: Gostota atomarnih kisikovih atomov v Ar-O₂-plazmi v odvisnosti od deleža kisika v Ar-O₂-plazmi. Ena skupina meritev je bila narejena pri toku Ar 0,6 l/min in tlaku 1,3 mbar, druga pri toku Ar 0,4 l/min in tlaku 1 mbar. Moč je bila 60 W.

Rezultati meritev gostote nevtralnih kisikovih atomov pri različnih deležih kisika v Ar-O₂-plazmi so povzeti na sliki 6. Ena skupina meritev je bila narejena pri toku Ar 0,6 l/min in tlaku 1,3 mbar, druga skupina meritev pa pri toku Ar 0,4 l/min in tlaku 1 mbar. Slika 6 prikazuje, da gostota atomov kisika narašča z naraščajočim deležem kisika v Ar in pri vsebnosti 20% doseže konstantno vrednost.

5 Sklep

Z metodo NO-titracije smo merili gostoto atomarnih kisikovih atomov v Ar-O₂-plazmi, vzbujani z MV-generatorjem s frekvenco 2,45 GHz in močjo 60 W. Delež kisika v Ar-O₂-plazmi smo spreminjali v območju med 2 in 50 %. Gostota kisikovih atomov, določenih z NO-titracijo se je pri toku Ar 0,4 l/min ter tlaku 1,3 mbar in toku 0,6 l/min ter tlaku 1 mbar gibala v območju med 10^{20} in 10^{21} m^{-3} . V primeru, ko je bil tok Ar 0,6 l/min, je bila koncentracija kisikovih atomov višja kot pri toku Ar 0,4 l/min.

6 Literatura

- /1/ Campbell I.M., Thrush B.A., Proc. Roy. Soc., A 296 (1967), 201
- /2/ Young R., Sharpless L., J. Chem. Phys., 39 (1963), 1071-1102
- /3/ Czerwiec T., Gavillet J., Belmonte T., Michel H., Ricard A., J. Phys. III, 6 (1996), 1205-1212
- /4/ Gaillard M., Sarrette J-P., Ricard A., Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chem., Praga, 1999
- /5/ Ricard A., De Souza A.R., J. Phys. III, 4 (1994), 2593-2600
- /6/ Ricard A., Deschamps J., Godard J.L., Falk L., Michel H., Mat. Sci. Eng., A139 (1991), 9-14
- /7/ Ricard A., Malvos H., Bordeleau S., Hubert J., J. Phys., 27D (1994), 504-508
- /8/ Mozetič M., Panjan P., Vakuumist, 20(2000)1, 9-11
- /9/ Ricard A., Tétreault J., Hubert J., J. Phys., 24B (1991), 1115-1123
- /10/ Šorli I., Ročak R., J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000)
- /11/ Ricard A., Reactive plasmas, Société Française du Vide, Paris, 1996
- /12/ Ricard A., Besner A., Hubert J., Moisan M., J. Phys., B21 (1988), L579-L583
- /13/ Kaufman F., J. Chem. Phys., 28 (1958), 992
- /14/ Harteck P., Reeves R.R., Mannela G., J. Chem. Phys., 29 (1958), 608-610