

MERITVE GOSTOTE ATOMOV V ŠIBKOIONIZIRANI KISIKOVI PLAZMI VZDOLŽ ZAPRTE CEVI

Aleksander Drenik¹, Uroš Cvelbar¹, Alenka Vesel¹, Miran Mozetič¹, Zoran Vratnica², Danijela Vujošević²

¹Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Inštitut za zdravje Črne gore, Ljubljanska b. b., Podgorica, Srbija in Črna gora

POVZETEK

Opravljali smo meritve v šibkoionizirani radiofrekvenčni kisikovi plazmi, vzbujeni z generatorjem 27,12 MHz z nazivno močjo 700 W pri tlakih med 25 Pa in 200 Pa. Pri merjenju smo uporabljali nikljevo optično katalitično sondo. Merili smo koncentracijo kisikovih atomov vzdolž stranske cevi komore "post-glow", katere konec je bil zaprt s kovinskim delom, tako da je bila na tem mestu koncentracija atomov enaka nič. Ugotovili smo, da je hitrost padanja koncentracije vzdolž cevi premo sorazmerna z rekombinacijskim koeficientom stene ter obratno sorazmerna s povprečno prosto potjo atomov. Pri zelo majhnem rekombinacijskem koeficientu in majhnem tlaku je gostota skoraj linearna funkcija globine.

ABSTRACT

We measured atom density in weakly ionised radiofrequency oxygen plasma excited by a 27.12 MHz inductively coupled generator with nominal power of 700 W at pressures between 25 Pa and 200 Pa. To measure the atom density we used two nickel foil fiber optic catalytic probes. We measured the atom density along a closed side tube of a post glow chamber. The side tube was closed with a metal part which ensured that the density of atoms at the end of the side tube was zero. We found that the recombination coefficient tube wall has significant impact on the behaviour of the density of atoms along the tube. At a very low recombination coefficient of the wall the density becomes an almost linear function of depth.

1 UVOD

1.1 Šibkoionizirana plazma

Šibkoionizirana kisikova plazma se zadnje čase vedno bolj pojavlja tako v industrijskih aplikacijah (selektivno plazemsko jedkanje, aktivacija površin, plazemsko čiščenje) kot v raziskovalnih (hladno upepeljevanje, plazemska sterilizacija). Zanj je značilna zelo nizka stopnja ionizacije in s tem tudi zanemarljivo majhna gostota nabitih delcev, hkrati pa ima razmeroma visoko stopnjo disociacije (reda velikosti 0,1). Tako je poleg kisikovih molekul najpomembnejša vrsta plazemskih delcev plin nevtralnih kisikovih atomov, ki tudi najmočneje določajo lastnosti in vedenje šibkoionizirane plazme.

Ker je pri ločevanju molekule na posamezna atoma presežen disociacijski potencial, je atomski plin kemično zelo reaktiven, kar je možno s pridom izkoristiti, npr. pri obdelavi površin.

Poleg kemične reaktivnosti imajo atomi še eno pomembno lastnost – na (trdnih) površinah se združujejo oz. rekombinirajo v molekule. Izdatnost rekombinacij določa oblika in zgradba površine, kar opišemo s količino, ki jo imenujemo rekombinacijski koeficient. Definiran je z verjetnostjo, da se bo atom ob trku s površino združil z drugim atomom v mole-

kulo. Značilne vrednosti so reda velikosti 0,1 za kovine, za druge materiale pa znajo biti tudi mnogo manjše, npr. 10^{-4} za steklo.

1.2 Merjenje gostote atomov v plazmi

Za merjenje gostote atomov v plazmi obstaja več metod, kot so npr. ⁽¹⁾:

- NO-titracija
- Masna spektrometrija
- Optična emisijska spektrometrija
- Optična absorpcijska spektrometrija
- Katalitične sonde

Med naštetimi metodami je najbolj natančna optična absorpcijska spektrometrija, vendar je zahtevna za uporabo in kot taka ni vedno uporabna. Katalitične sonde sicer ne dajejo tako natančnih rezultatov kot optična absorpcijska spektrometrija, so pa precej bolj enostavne za uporabo. Medtem ko je mogoče s preostalimi metodami določiti gostoto atomov zgolj do reda velikosti, lahko s katalitičnimi sondami dosežemo do 30-odstotno natančnost.

1.3 Katalitične sonde

V golem bistvu je katalitična sonda majhen kos kovine, ki ga potopimo v plazmo ⁽²⁾. Izkorišča ekso-termnost rekombinacijske reakcije



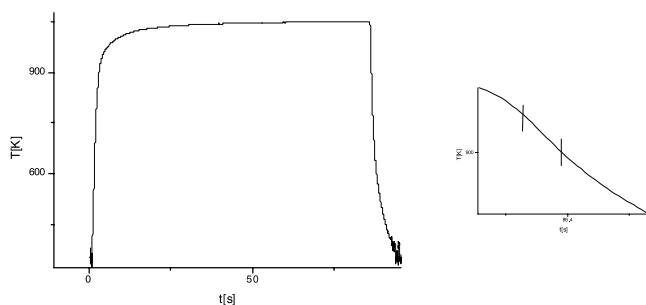
Kovina deluje kot katalizator za rekombinacije in tudi prevzema vso toploto, ki se sprosti ob rekombinacijah. Bolj kot so le-te pogoste, bolj se sonda greje. Z opazovanjem temperature sonde lahko določimo gostoto atomov v plazmi.

Grelno moč, ki se sprošča ob rekombinacijah, lahko zapišemo kot:

$$P = \frac{1}{4} n \bar{v} S \gamma W_{\text{dis}} \quad (1.2)$$

kjer je n številska gostota atomov v plazmi, \bar{v} njihova povprečna hitrost, S ploščina sonde, γ njen rekombinacijski koeficient, W_{dis} pa disociacijska energija, ki se sprosti, ko se en par atomov združi v molekulo.

Toploto, ki jo sonda oddaja v okolico, je v splošnem težko izračunati, saj se to dogaja prek več procesov (sevanje sonde, prevajanje toplote skozi okoliški plin, prevajanje toplote po ohišju sonde ...) in



Slika 1: Določanje gostote atomov z opazovanjem temperature sonde. Na desni strani je prikazana povečava dela časovnega poteka temperature, kjer je ohlajanje najhitrejše.

je odvisna od veliko parametrov, od katerih niso vsi vedno dobro poznani. Lahko pa moč ohlajanja sonde sorazmerno dobro ocenimo na preprost način. Ko se temperatura sonde ustali, pomeni, da je moč hlajenja natanko enaka moči gretja zaradi rekombinacij na površini sonde. Če tedaj sunkovito ustavimo gretje, kar storimo tako, da prenehamo vzbujaati plazmo, lahko iz ohlajanja sonde razberemo moč hlajenja in tako tudi moč gretja:

$$P = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (1.3)$$

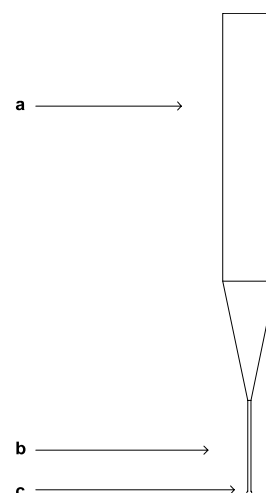
kjer je m masa sonde, c_p njena specifična toplotna kapaciteta, dT/dt pa maksimum časovnega odvoda temperaturne krivulje tik za tem, ko smo nehali vzbujaati plazmo (slika 1). Takrat je, ker je temperatura sonde še skoraj enaka njeni ravnovesni temperaturi, moč hlajenja še približno enaka, kot je bila takrat, ko so sondo grele rekombinacije atomov, in tako tudi približno enaka grelni moči. Iz grelne moči pa zlahka izračunamo gostoto atomov:

$$n = \frac{4P}{\bar{v}S\gamma W_{\text{dis}}} \quad (1.4)$$

oziroma:

$$n = \frac{4mc_p}{\bar{v}S\gamma W_{\text{dis}}} \frac{dT}{dt} \quad (1.5)$$

Zgodnejše različice katalitične sonde so bile diskaste kovinske ploščice, priključene na termočlen. Naprednejša izvedba je optična katalitična sonda FOCP, katere glavni del je na optično vlakno pritrjena majhna steklena kroglica ($\phi \approx 0,3$ mm), okrog katere je ovita tanka kovinska folija (slika 2). Ob delovanju se ta folija segreje na nekaj sto stopinj kelvina in seva elektromagnetno valovanje. Kroglica za to valovanje deluje kot leča in ga usmerja v optično vlakno, to ga pa prenese do fotoelektronskega detektorja⁽³⁾. Ta izvedenka je boljše od prejšnje, ker so njene karakteristične dimenzije manjše in tako povzroči manjše motnje v gostoti okoliškega atomarnega plina, hkrati



Slika 2: Optična katalitična sonda FOCP; a) ohišje iz aluminija, b) optično vlakno, c) steklena kroglica, ovita v nikljevo folijo

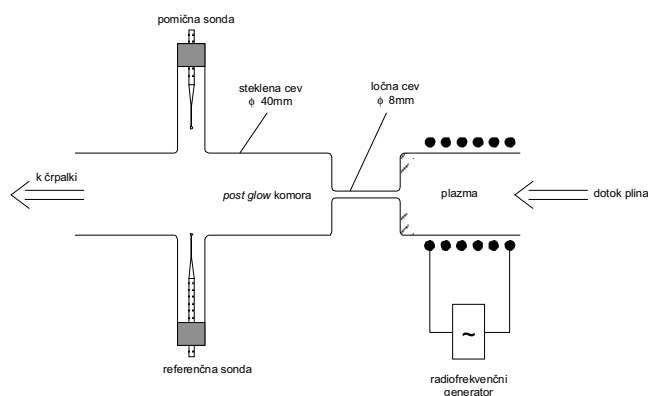
pa je njen signal, ker je optičen, manj občutljiv za elektromagnetne motnje⁽⁴⁾.

2 EKSPERIMENT

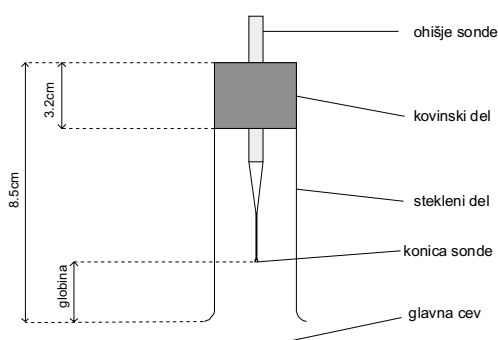
Za meritve smo uporabili plazemski reaktor, katerega osrednji del je bila približno 1 m dolga okrogla steklena cev z zunanjim premerom 4 cm. Njen del *post-glow* se je pravokotno razvejal na dve stranski cevi zunanjšega premera 3 cm in dolžine 8,5 cm, v katerih sta bili postavljeni sondi (slika 3).

Sistem smo izčrpavali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko z največjim pretokom 28 m³/h. V sistem smo dovajali kisik skozi igelni dozirni ventil. Plazmo smo vzbujaali z induktivno sklopljenim radiofrekvenčnim generatorjem z nazivno močjo 700 W in delovno frekvenco 27,12 MHz.

Za merjenje gostote kisikovih atomov smo uporabili dve sondi FOCP z nikljevo folijo. Ena od sond je bila ves čas v notranjosti glavne cevi, medtem ko smo drugo sondo pomikali vzdolž glavne osi stranske cevi in tako pomerili gostoto atomov v stranski cevi kot funkcijo globine (slika 4). Stranska cev, po kateri

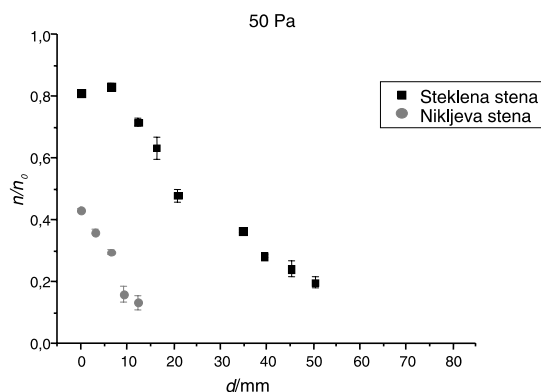


Slika 3: Skica "post-glow"-komore z dvema stranskima cevema. V zgornji je postavljena pomična sonda, v spodnji referenčna.

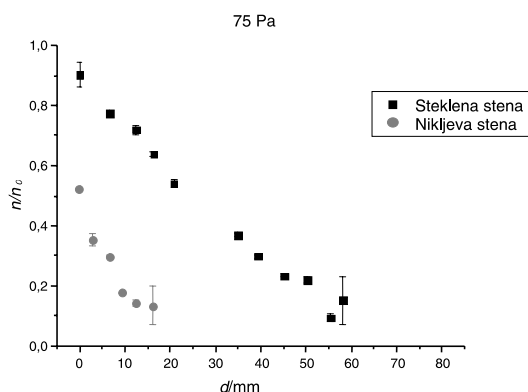


Slika 4: Povečava skice stranske cevi. Cev je dolga 8,5 cm in zaprta s 3,2 cm dolgim kovinskim delom. *Globina* označuje razdaljo med konico sonde in ustjem stranske cevi.

smo pomikali sondo, je bila zaključena s kovinskim delom, ki je poskrbel za to, da je bila na tem mestu gostota kisikovih atomov enaka nič. Ob ustju stranske cevi pa je bila gostota atomov enaka kot v glavni cevi. Odvisnost gostote od globine smo pomerili pri dveh različnih rekombinacijskih koeficientih stene cevi: pri goli stekleni cevi ($\gamma \approx 10^{-4}$) in s tulcem iz nikljeve pločevine ($\gamma = 0,27$), vstavljenim tako, da se je tesno prilegal steni stranske cevi. Merili smo pri tlakih 25 Pa, 50 Pa, 75 Pa, 100 Pa, 125 Pa, 150 Pa, 175 Pa in 200 Pa.



Slika 5: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 50 Pa.



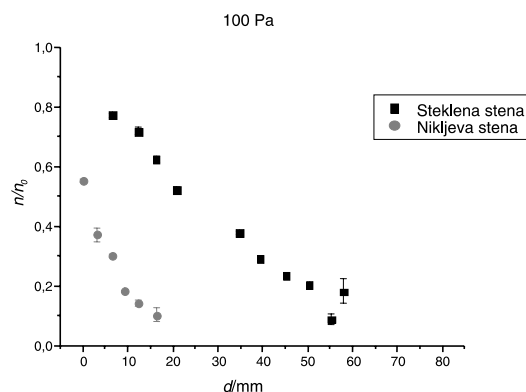
Slika 6: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 75 Pa.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

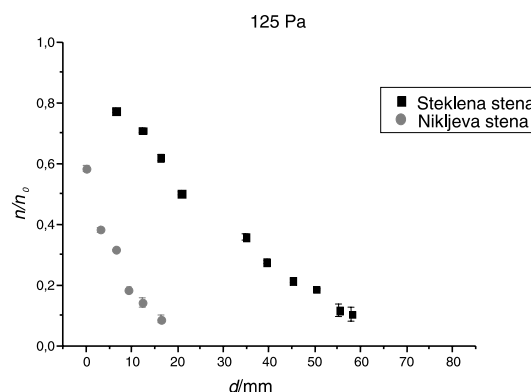
Meritve so pokazale, da koncentracija atomov kisika, izmerjena s sondo, ki je bila vselej na istem mestu, ni zgolj odvisna od tlaka, ampak se je med meritvami naključno spreminjala. Zato kot rezultat meritev rajši navajamo razmerje gostote atomov v stranski cevi in gostote atomov v ustju cevi. Rezultati so prikazani na slikah 5–11.

Ugotovimo lahko, da je vedenje gostote atomov kot funkcije globine v cevi močno odvisno od rekombinacijskega koeficienta stene cevi. Medtem ko da gola steklena cev skoraj linearno odvisnost, pri nikljevi steni pade gostota na nič že na četrtini dolžine cevi. Lahko tudi opazimo, da ima na vedenje gostote vpliv tudi tlak izvirnega plina.

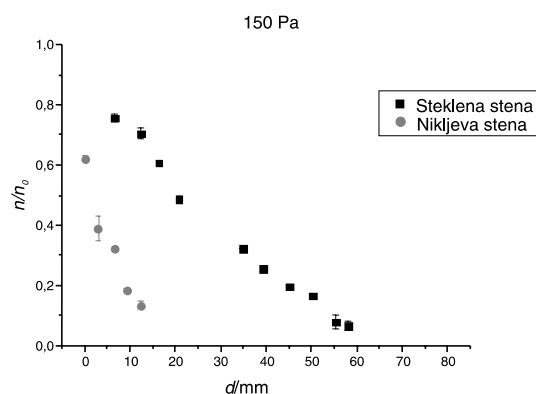
Predpostavljamo, da bi lahko s stensko oblogo iz materiala, ki ima še nižji rekombinacijski koeficient kot steklo, kot je na primer teflon, dosegli popolno linearno odvisnost gostote atomov od globine. To bi omogočilo razširitev delovnega območja optične katalitične sonde na razmeroma preprost način. Z umikanjem sonde na določeno dolžino bi natančno poznali razmerje med neposredno izmerjeno gostoto in tisto v glavnem delu plazemskega sistema. Ideal-



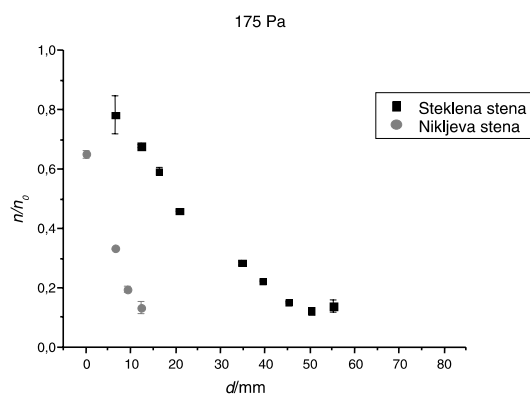
Slika 7: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 100 Pa.



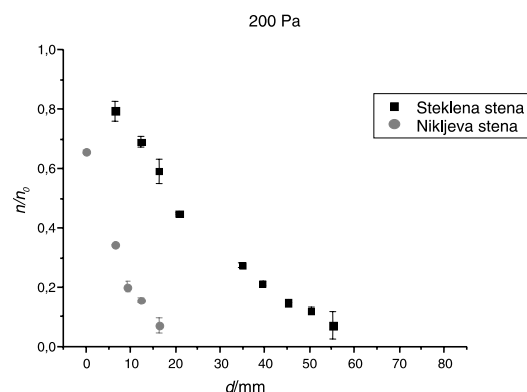
Slika 8: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 125 Pa.



Slika 9: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 150 Pa.



Slika 10: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 175 Pa.



Slika 11: Gostota kisikovih atomov vzdolž stranske cevi kot funkcija globine d pri dveh različnih koeficientih stene pri tlaku 200 Pa.

nemu primeru se precej dobro približamo z golo stekleno cevjo. Koncentracija atomov kisika sicer ni popolnoma linearna, vendar pa je napaka, ki jo povzroča odmik izmerjene krivulje od linearosti, manjša od nenatančnosti metode.

4 SKLEPI

Izmerjena je bila gostota kisikovih atomov v šibko-ionizirani kisikovi plazmi vzdolž zaprte stranske cevi komore *post-glow* pri različnih tlakih in rekombinacijskih koeficientih stene cevi. Izkazalo se je, da ima rekombinacijski koeficient pomemben vpliv na potek gostote vzdolž cevi. Z uporabo stene z ustrežno nizkim rekombinacijskim koeficientom (manjši ali enak 10^{-5}) bi utegnilo biti mogoče doseči popolnoma linearno odvisnost gostote od globine. V vsakem primeru pa opisane meritve kažejo, da lahko opisano konfiguracijo merilne komore izkoristimo za razširitev delovnega območja optične katalitične sonde.

Zahvala

Opisane raziskave je sofinancirala Javna agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije, aplikativni industrijski raziskovalni projekt št. L2 – 6573 in bilateralni projekt št. BI – SLO/SCG – 28.

Literatura

- ¹N. Krstulović, I. Labazan, S. Milošević, U. Cvelbar, A. Vesel, M. Mozetič, *Materiali in tehnologije* 38 (2004) 1–2, 51–54
- ²I. Šorli, R. Ročak, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (2000) 2, 338–342
- ³D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, *Review of Scientific Instruments* 72 (2001) 11, 4110–4114
- ⁴D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 (2002) 1