

# GOSTOTA KISIKOVIH ATOMOV V PLAZEMSKEM REAKTORJU S POMIČNIM REKOMBINATORJEM

Gregor Primc<sup>1</sup>, Tomaž Gyergyek<sup>2</sup>, Zlatko Kregar<sup>3</sup>, Slobodan Milošević<sup>3</sup>, Alenka Vesel<sup>1</sup>,  
Miran Mozetič<sup>1</sup>

ZNANSTVENI ČLANEK

<sup>1</sup>Institut »Jožef Stefan«, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška cesta 25, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Hrvaška

## POVZETEK

Prikazujemo način za spreminjanje gostote kisikovih atomov v vakuumski posodi, ki je primerna za obdelavo občutljivih organskih materialov, pri katerih želimo spremeniti površinske lastnosti z vezavo kisikovih funkcionalnih skupin. Izvir kisikovih atomov je nizekotlačna plinska plazma, ki jo ustvarimo z radiofrekvenčno razelektritvijo. Gostoto atomov v vakuumski posodi merimo z optično katalitično sondo. Spreminjanje gostote neodvisno od parametrov razelektritve dosežemo z uporabo pomičnega rekombinatorja. Vakuumsko posodo smo izdelali iz borosilikatnega stekla, ki ga odlikuje majhen koeficient površinske rekombinacije atomov. Gostota kisikovih atomov na mestu sonde je odvisna od parametrov razelektritve, kot sta tlak plina in moč generatorja, s pomičnim rekombinatorjem pa jo znižamo na primerno raven glede na zahtevane potrebe. Uporabili smo dva rekombinatorja z različnima koeficientoma za heterogeno površinsko rekombinacijo in ugotovili, da je rekombinator iz aluminija primeren za manjša spreminjanja gostote atomov, rekombinator iz bakra pa za večja, saj lahko pade gostota atomov celo pod detekcijsko mejo naše sonde.

**Ključne besede:** rekombinator, kisikova plazma, gostota, nevtralni atomi

## Density of oxygen atoms in a plasma reactor with a movable recombinator

### ABSTRACT

A method for adjustment of oxygen atom density in a vacuum chamber suitable for modification of surface properties of delicate organic materials by functionalization with oxygen groups is presented. The source of oxygen atoms is low-pressure oxygen plasma sustained by a radiofrequency gaseous discharge. The atom density is measured with an optical catalytic probe. Adjustment of the atom density irrespective from the discharge parameters is achieved using movable recombinators. The density of oxygen atoms in the vacuum chamber at the position of the probe depends on discharge parameters such as the gas pressure and the generator power, while fine adjustment to the levels suitable for particular application is achieved by moving the recombinators. A couple of recombinators made from aluminium and copper were applied. The first one was found suitable for small changes of the atom density, while the recombinator made from copper allowed for almost arbitrary adjustment of the atom density down to the detection limit of the probe.

**Keywords:** recombinator, oxygen plasma, density, neutral atoms

## 1 UVOD

Dandanes se za obdelavo raznovrstnih materialov vedno večji meri uporablja šibko ionizirano, visoko disociirano plinsko plazmo. Plazemsko obdelavo materialov namreč odlikuje izredna kakovost, stabilnost in ekološka neoporečnost. Zelo pogosto se v različnih tehnologijah uporablja ravno kisikova plazma, predvsem kot alternativa okolju neprijaznim mokrim

kemijskim postopkom. Uporablja se predvsem za plazemsko čiščenje [1, 2], aktivacijo organskih materialov [3–5], selektivno jedkanje polimernih kompozitov [6], hladno upepeljevanje [7] bioloških vzorcev ter v medicinskih aplikacijah za sterilizacijo občutljivih materialov [8, 9] in za sintezo nanomaterialov.

Pri obdelavi materialov je zelo pomembno poznanje gostote plazemskih delcev v okolici obdelovanca, saj sta način in intenziteta obdelave močno odvisna od gostote toka delcev na površino obdelovanca. Poleg tega lahko obstajajo v obdelovalni komori gradienti koncentracije različnih plazemskih delcev, torej ni vseeno, kje se naš obdelovanec nahaja. Pogosto se tudi pripeti, da je obdelovanec močan ponor plazemskih delcev, tako da je gostota toka delcev na površino odvisna tudi od razsežnosti in snovnih značilnosti obdelovanca. Da bi razumeli delovanje plazme, moramo torej ugotoviti, kaj se dogaja z atomi in molekulami v plazmi. Izmed vseh delcev imajo v kisikovi plazmi ravno nevtralni kisikovi atomi najpomembnejši vpliv na fizikalne in kemične reakcije na površini obdelovanega materiala [10].

V tem prispevku pojasnimo spreminjanje koncentracije kisikovih atomov pri različnih vrstah ter položajih rekombinatorjev, ob različnih tlakih in močeh vzbujaanja plinske razelektritve. Pomični rekombinatorji omogočajo dosego domala poljubnih gostot atomov v nizekotlačni posodi, neodvisno od razelektritvenih parametrov.

### 1.1 O plazmi

V naravi najdemo plazmo v oblikah, kot so npr. plamen ali strele ob nevihtah, kjer se sprosti dovolj energije, da se okoliški zrak delno ionizira. Plazma prevladuje v zgornjih plasteh atmosfere in v vesolju v zvezdah, kot sončni veter, sončna korona in sončne pege, tudi repi kometov so v stanju plazme, nahaja pa se tudi v medplanetarnem in medzvezdnem prostoru. V vesolju je torej večina snovi v stanju plazme, na Zemlji pa jo moramo navadno umetno ustvariti.

Eden izmed načinov za ustvarjanje plazme je segrevanje plina do temperature, ko bi ionizacija atomov ali molekul dosegla zadosten nivo. Takšno plazmo imenujemo termično ravnovesno, saj je plin v termodina-

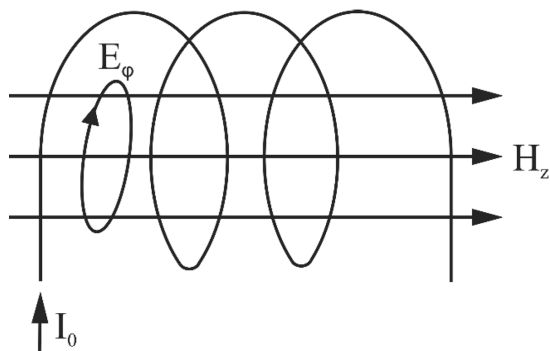
mičnem ravnovesju (koncentracije elektronov, ionov in nevtralnih atomov ter molekul so enolično odvisne od temperature plina, pa tudi kinetična energija termičnega gibanja delcev je enolično odvisna od temperature). Za takšen način ustvarjanja plazme potrebujemo temperaturo višjo od  $10^4$  K, kar pa ni ravno enostavno (nad to temperaturo dosežemo znatno stopnjo ioniziranosti). Termično ravnovesna plazma torej ni najbolj primerna za uporabo v laboratorijih.

Zato uporabljamo različne druge oblike ionizacije, ki omogočajo bistveno višjo gostoto ionov pri dosti nižjih temperaturah. Pomembnejši načini za ionizacijo atomov ali molekul so fotoionizacija, večfotonska ekscitacija in razelektritev v plinu. Slednje smo uporabili v našem eksperimentalnem delu. Plazmo lahko ustvarimo z različnimi vrstami razelektritev: tleča, enosmerna z vročo katodo, visokofrekvenčna – radiofrekvenčna (RF) in mikrovalovna (MV) ali kombinirana.

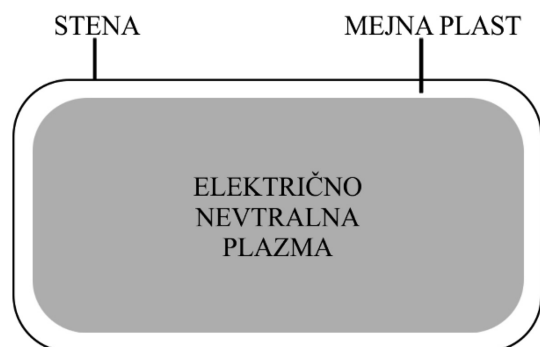
Pri plinski razelektritvi z močnim zunanjim električnim poljem v plinu povzročimo pospešeno gibanje prostih elektronov, ki so v vsakem primeru v plinu v majhnih gostotah, do energije, ki je ustrezna za ionizacijo atomov ali molekul. Zunanje električno polje je lahko enosmerno ali izmenično. Pomembno je le, da se elektroni pospešijo do dovolj visoke energije, ki omogoča ionizacijo. Prenos energije visokofrekvenčnega električnega polja je veliko bolj učinkovit za lahke elektrone kot težke ione, zato je v plazmah, ustvarjenih z visokofrekvenčno razelektritvijo, elektronska temperatura (termična energija elektronov) dosti višja od ionske. Ko pa vir plazme (električno polje) izklopimo, plazma dokaj hitro izgine (v nekaj mikrosekundah) zaradi rekombinacij nabitih delcev v nevtralne molekule plina.

### 1.2 Radiofrekvenčna (RF) razelektritev

Pri RF razelektritvi priključimo radiofrekvenčni generator kapacitivno ali induktivno na vakuumsko komoro. Če je sklopitev kapacitivna pri nizkem tlaku, se delci – večinoma lahki elektroni – pospešujejo med



Slika 1: Tuljava s prikazanim tokom ter električno in magnetno poljsko jakostjo



Slika 2: Mejna plast ločuje plazmo od stene komore in elektrod

ploščama kondenzatorja, pri induktivni sklopitvi pa v induciranem polju tuljave.

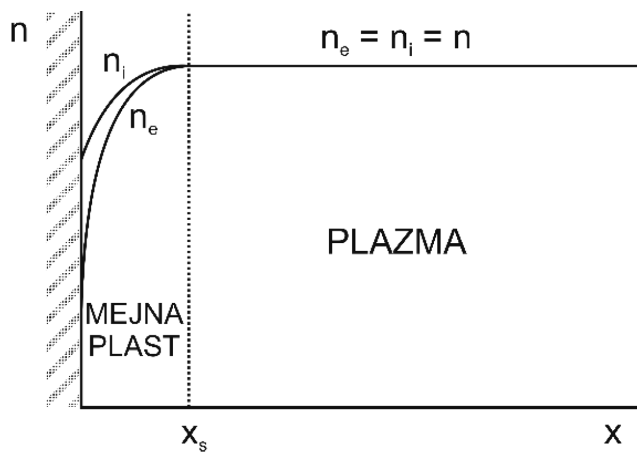
Skozi tuljavo teče visokofrekvenčni izmenični tok, ki v vakuumski komori inducira visokofrekvenčno magnetno polje v smeri osi tuljave (slika 1 – označeno kot  $H_z$ ). Magnetno polje posledično inducira visokofrekvenčno električno polje,  $E_{ind}$  (slika 1 – označeno kot  $E_\phi$ ), ki ima glede na prerez tuljave paralelno smer in se pokorava tretji Maxwellovi enačbi oziroma Faradajevemu zakonu:

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Magnetno polje, ki nastane v tuljavi, je odvisno od toka, inducirano električno polje pa tudi od frekvence generatorja. Za vzdrževanje primerne inducirane električnega polja mora biti frekvenca generatorja dovolj velika, značilno od okoli 0,1 MHz do 100 MHz. Poleg  $E_{ind}$  se zaradi napetostne razlike vzdolž tuljave pojavi dodatno električno polje  $E_0$ . Ravno razmerje teh dveh električnih polj ima pomembno vlogo pri E- in H-načinu razelektritve.

Ko omogočimo dotok plina v plazemski reaktor, začne prvih nekaj elektronov – vedno jih je nekaj v komori – pod vplivom RF električnega polja oscilirati, s čimer pridobijo dovolj energije, da začnejo proces ionizacije atomov in molekul. Z ionizacijo se število elektronov le še povečuje in reaktor se hitro napolni s plazmo, pri kateri sta gostota in temperatura nabitih delcev med drugim odvisni od moči vzbujanja in tlaka v razelektritveni cevi. Med plazmo in elektrodami ter stenami komore ali ob objektih v plazmi, kot npr. sonde ali večji delci prahu, se ustvari mejna plast debeline reda  $\lambda_D$ , ki plazmo ločuje od stene (slika 2). To je dolžina, na kateri potencial pade na  $1/e$  svoje začetne vrednosti. Za hladne plazme je  $\lambda_D$  (Debyjeva dolžina) definirana kot:

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



Slika 3: Le v mejni plasti nevtralnost ne velja, kar povzroči močno električno polje.

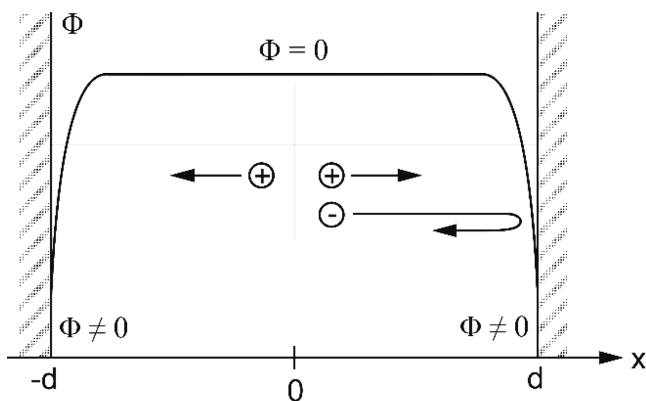
kjer je  $\epsilon_0$  dielektričnost vakuumu,  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T_e$  temperatura elektronov in  $n_e$  gostota elektronov.

Z drugimi besedami je to dolžina, na kateri prihaja do spremembe potenciala med steno in plazmo. Potemtakem se tu pojavi enosmerno električno polje, kar potrjuje enačba:

$$E = -\nabla V \quad (3)$$

V plazmi je potencial konstanten, zaradi česar je električno polje nično.

Za plazmo velja, da je električno nevtralna, kar pomeni, da je število ioniziranih atomov in molekul približno enako številu elektronov ( $n_i \approx n_e$ ). V mejni plasti je gostota ionov večja od gostote elektronov, zaradi česar se nevtralnost poruši, vzpostavi pa se močno električno polje na kratki razdalji (slika 3). Potencial sten plazemskega reaktorja je glede na potencial plazme negativen, kar povzroči odbijanje elektronov (slika 4). To je nadvse pomembno, saj so hitrosti termičnega gibanja elektronov znatno višje od hitrosti ionov, zaradi česar bi elektroni pobegnili iz plazme.



Slika 4: Mejna plast je električna ovira za elektrone.

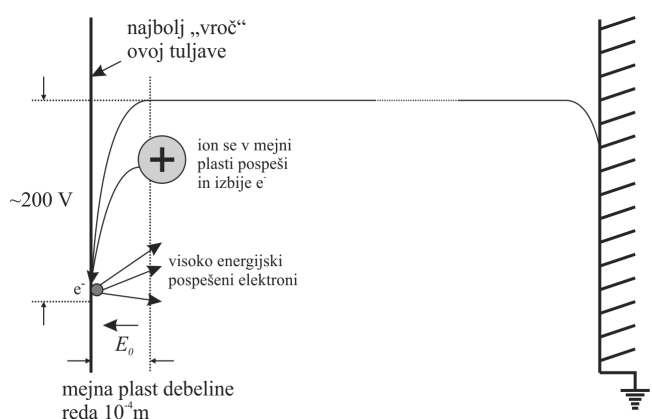
### 1.3 E- in H-način induktivno sklopljene plazme

V plazmi lahko nastane tudi sprememba načina delovanja oziroma sprememba prevladujočega električnega polja. Pri nižjih močeh in/ali visokih tlakih se plazma nahaja v E-načinu. Takrat imamo nizko gostoto elektronov, šibko emisijo svetlobe ter razmeroma visoko temperaturo elektronov. Plazma je šibka in enakomerno porazdeljena v celotni razelektritveni komori. Če se moč v plazemskem sistemu poveča nad neko kritično vrednost, nastane značilno povečanje intenzitete svetlobe in gostote elektronov, elektronska temperatura pa se nekoliko zmanjša; plazma je v H-načinu (pri višjih močeh in/ali nižjih tlakih). V H-načinu je svetloba intenzivnejša in omejena večinoma le na območje vzbujevalne tuljave.

Tukaj je treba poudariti, da v induktivno sklopljeni plazmi E-načina delovanja ne smemo identificirati s kapacitivno sklopljenim prenosom, H-načina pa z induktivno sklopljenim prenosom RF-moči. Tako kapacitivna kot induktivna komponenta prenosa moči sta vedno pri obeh načinih delovanja. Pri prehodu iz E- v H-način (in obratno) nastane močna sprememba relativnega prispevka teh dveh komponent. V E-načinu, ko prevladuje kapacitivna sklopitev, se tuljava vede kot visokonapetostna ali »vroča« elektroda, medtem ko sta ozemljeni elektrodi, vsaka na svoji strani komore, kar prirobni razelektritvene cevi.

Med steno komore in tuljavo je mejna plast, v kateri se elektroni, ki so tik ob površini, pospešujejo. Najpomembnejši je prvi ovoj tuljave, ki je najbolj vroč oziroma je med njim in steno komore največja potencialna razlika, pogosto reda  $\approx 100$  V.

V plazmi imamo poleg pozitivnih tudi negativne ione, ki pa jih polje v mejni plasti zadržuje v plazmi. Njihov nastanek je odvisen od nizkoenergijskih elektronov. Ko se pozitiven ion iz plazme približa mejni plasti, ga električno polje v njej močno pospeši in z veliko hitrostjo trči v steno ob tuljavi (slika 5). Pri tem izbije elektrone, ki pa jih električno polje na kratki



Slika 5: Prikaz pospeševanja elektronov v E-načinu

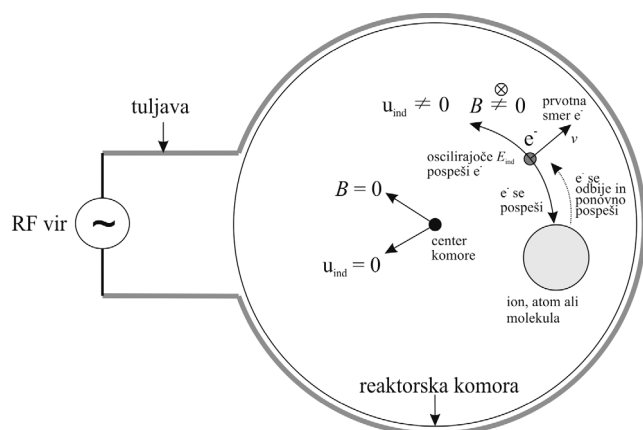
razdalji – reda  $10^{-4}$  m – v mejni plasti močno pospeši in »izstrelji« v plazmo z visoko energijo ( $\approx 200$  eV). Pri teh visokoenergijskih elektronih se energija preko trkov s počasnimi elektroni, pa tudi ioni, atomi in molekulami zmanjša, dokler ni ravno pravšnja za ionizacijo kisikovih atomov. Pogosto pravimo, da se elektroni termalizirajo – pridobijo Maxwellsko porazdelitev po kinetični energiji.

H-način se pojavi, ko je razmerje med  $E_0$  in  $E_{\text{ind}}$  vse večje v prid slednjega oziroma ko prevladuje induktivna sklopitev. V H-načinu je gostota plazme največja tam, kjer je inducirano električno polje najmočnejše – to je območje v tuljavi. Elektroni na svoji poti v plazmi trkajo ob atome in molekule ter se od njih odbijajo (slika 6). V trenutku, ko se elektron odbije, prejme energijo oscilirajočega induciranelega polja, ki ga pospeši. Ta proces se dogaja toliko časa, dokler elektron nima zadostne energije za ionizacijo atoma ali molekule. To je mogoče le, če je povprečna pot elektronov podobna amplitudi nihanja v induciranjem električnem polju. Seveda mora biti tudi povprečna pot elektronov primerna, da imamo veliko verjetnost za trk elektrona in atoma ali molekule.

Prehodi med E- in H-načinom so bili raziskani že z optično emisijsko spektroskopijo. Z Langmuirjevimi sondami so merili gostoto elektronov in njihovo temperaturo s prilagajanjem uskladičvenega člana in merjenjem električnega toka in napetosti na tuljavi. Ugotovljeno je bilo histerezno vedenje plazme. Prehod iz E- v H-način se zgodi pri večji vzbujevalni moči, kot je prehod nazaj iz H- v E-način, kar opisuje histerezna krivulja [11].

#### 1.4 Delci v plazmi

Ionizacija je nujna za obstoj plazme. Izraz »gostota plazme« se navadno navezuje na gostoto elektronov, torej na število prostih elektronov na enoto volumna. Stopnja ionizacije v plazmi je izražena z deležem



Slika 6: Prikazan je prerez reaktorske komore in grafična predstavitev induciranelega električnega polja ter njegovega vpliva na elektrone v H-načinu plazme.

ioniziranih atomov ali molekul (atomi, ki so izgubili ali pridobili elektrone). Tudi delno ioniziran plin, v katerem je le 1 % ioniziranih delcev, ima karakteristične lastnosti plazme. V šibko ioniziranih plazmah je stopnja ioniziranosti lahko tudi zelo nizka, reda  $10^{-5}$  ali manj. Stopnja ioniziranosti  $\alpha$  je definirana kot:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (4)$$

kjer je  $n_i$  gostota ionov,  $n_n$  pa gostota nevtralnih atomov ali molekul.

Kot pri večini plazem drugih molekulskih plinov, so tudi v šibko ionizirani plazmi poleg molekul izvirnega plina še številni drugi plazemski delci. Najpomembnejši so nevtralni atomi, ki nastanejo pri disociaciji molekul izvirnega plina.

Povprečna energija elektronov v šibko ionizirani plazmi, ustvarjeni z RF-razelektrivijo, je od 1 eV do 10 eV, kar ustreza elektronskim temperaturam od 11.500 K do 115.000 K. Temperatura drugih delcev je enaka kar temperaturi izvirnega plina, torej sobni (ali nekoliko povišani) temperaturi, kar ustreza kinetični energiji nekaj 10 meV. Ker prevladujejo delci z nizko oziroma sobno temperaturo, takšne plazme imenujemo hladne plazme.

Kot je bilo že omenjeno, nastane pri vzbujanju plazme z električnim poljem gibanje nabitih delcev v tem polju. Če predpostavimo električno polje z amplitudo  $E_0$  in frekvenco  $\omega$  ( $E = E_0 \cos \omega t$ ) ter gibanje nabitega delca v smeri električnega polja ( $F = m\ddot{x} = eE_0 \cos \omega t$ ), ima ta delec največjo kinetično energijo:

$$W_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \dot{x}_{\text{max}}^2 = \frac{(eE)^2}{2m\omega^2} \quad (5)$$

kjer je  $\dot{x}_{\text{max}} = \frac{eE_0}{m\omega}$ . Amplituda nihanja je  $x = \frac{eE_0}{m\omega^2}$ .

Električno polje ima bistveno večji vpliv na lahke elektrone kot na pozitivne ione, saj je v zgornji enačbi energija obratno sorazmerna masi. Hitrosti in energije elektronov so za nekaj velikostnih razredov višje od hitrosti in energij kisikovih ionov. To velja za različne jakosti električnega polja pri visoko frekvenčni RF-razelektrivji, ki jo v našem primeru ustvarimo z generatorjem frekvence 13,56 MHz. Amplituda nihanja ionov je obratno sorazmerna kvadratu frekvence polja in je precej manjša od njihove povprečne proste poti (povprečna prosta pot ionov in molekul je približno 0,1 mm pri tlaku 100 Pa). Prav tako je hitrost ionov manjša od povprečne hitrosti termičnega gibanja, kar posledično pomeni, da je njihova kinetična energija, ki jo pridobijo od visokofrekvenčnega polja, manjša od povprečne energije termičnega gibanja, ki je pri sobni temperaturi 0,04 eV. Kadar so energije del-

cev manjše od te, lahko gibanje delcev v električnem polju zanemarimo, torej na gibanje ionov zlahka pozabimo. Dobimo le močno pospešene ali »vroče« elektrone, ki lahko ob neprožnih trkih vzbujajo molekule. Elektroni so glavno sredstvo za prenos energije električnega polja do preostalih delcev v plinu. Z uporabo primerne frekvence RF-generatorja tako dobimo že omenjeno hladno plazmo, v kateri imajo visoko temperaturo zgolj elektroni, drugi plazemski delci pa imajo temperaturo izvirnega plina.

Elektroni s svojo zvišano energijo trkajo ob druge delce v plazmi in pri tem z neelastičnimi trki ustvarjajo nove plazemske delce. Pri elastičnem trku elektrona z molekulo ali atomom je delež kinetične energije, ki jo lahko prenese elektron na molekulo ali atom, zaradi ohranitve skupne energije in gibalne količine zanemarljiv. Pri neprožnem trku pa lahko prenese elektron na molekulo bistveno večji del svoje energije. Mogočih neprožnih trkov je veliko, pomembnejši neelastični trki pa so:

- proces ionizacije – kot ključen element za vzdrževanje plazme – se mora dogajati dovolj pogosto, da se plazma vzdržuje:  $e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O_2^+$ ;
- disociacija je proces, ki sicer ni bistven za sam obstoj plazme, ima pa svojo "težo" v šibko ioniziranih plazmah, saj je pomembna pri nastanku nevtralnih kisikovih atomov:  $e^- + O_2 \rightarrow e^- + 2O$ ;
- ekscitacija je proces, pri katerem elektron, ki tarčo zadane, nima dovolj energije, da bi povzročil ionizacijo ali disociacijo, jo pa lahko vseeno spravi v vzbujeno energijsko stanje:  $e^- + O \rightarrow e^- + O^*$ .

Ni nujno, da se vsi ti procesi dogajajo vsak zase. Mogoči sta hkratna ionizacija in disociacija ali pa ekscitacija, ki spremlja oba procesa, vendar to na razpadne produkte nima pomembnega vpliva.

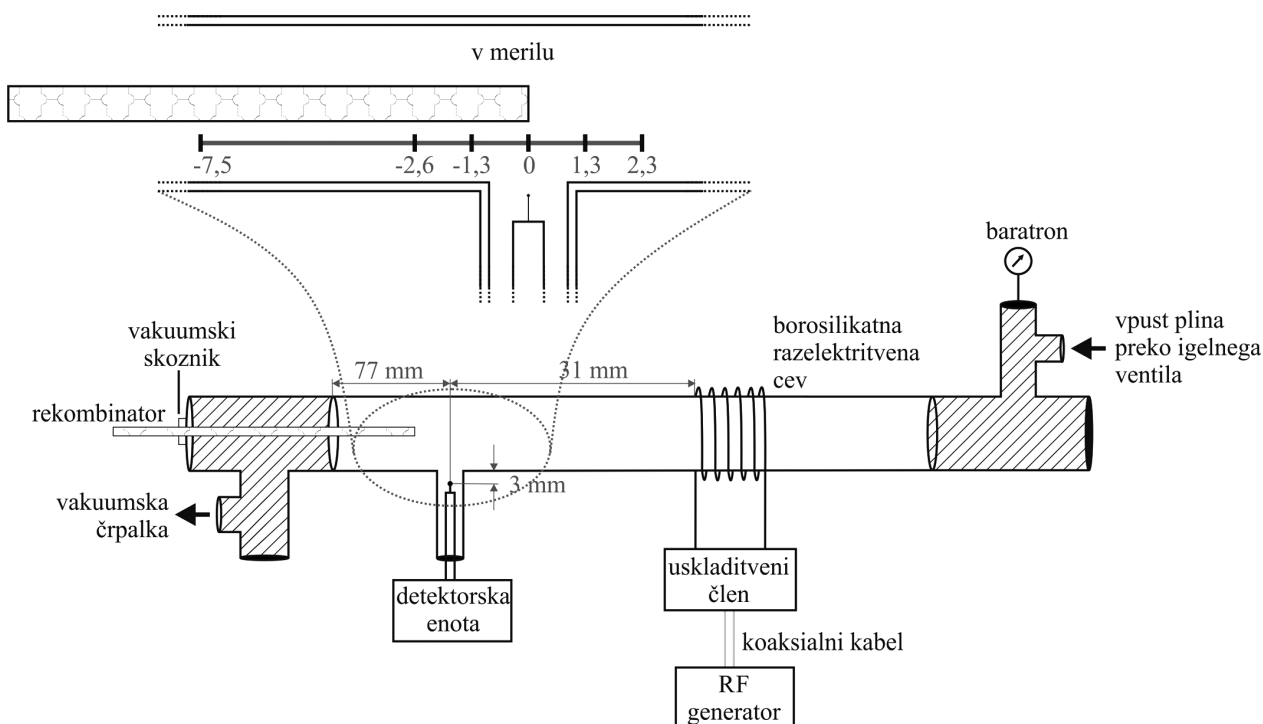
Nastajanje novih plazemskih delcev vzporedno spremlja tudi njihova izguba. Čeprav je vakuumsko izčrpavanje v plazemskih sistemih nujno, saj želeni tlak v plazemski komori dosežemo z vakuumom in primernim pritiskom dovajanja plina, pa je izguba delcev pri izčrpavanju navadno zanemarljiva v primerjavi z nevtralizacijo delcev na površinah (delec se nevtralizira na površini preden ga črpalka izčrpa). Električno nabite delce izgubljam zaradi difuzije na površino, kjer se z veliko verjetnostjo nevtralizirajo, nevtralne atome pa v procesu imenovanem rekombinacija, kjer se atomi združijo nazaj v molekulo:  $O + O \rightarrow O_2$ . Ta reakcija pri nizkih tlakih poteka le na površini vakuumske komore.

Možnosti za rekombinacijo atomov v molekule je več, med njimi imata največjo verjetno naslednji [12]:

Na površini sta vezana dva atoma, nedaleč drug od drugega. Po površini migrirata eden proti drugemu in se združita v molekulo, ki zapusti površino.

Atom, ki prileti na površino, zadane ob atom, ki je vezan na površino. Združita se v molekulo, ki pa ne čuti istega privlačnega potenciala, zato zapusti površino.

Na prvi in drugi proces močno vplivajo lastnosti površine. Odvisnost od površine opišemo z rekombinacijskim koeficientom  $\gamma$ , ki je definiran kot verjetnost, da se atom ob trku s površino rekombinira



Slika 7: Shema plazemskega sistema

v molekulo. Samo za občutek naj navedemo nekaj rekombinacijskih koeficientov za različne materiale, ki so prikazani v **tabeli 1**.

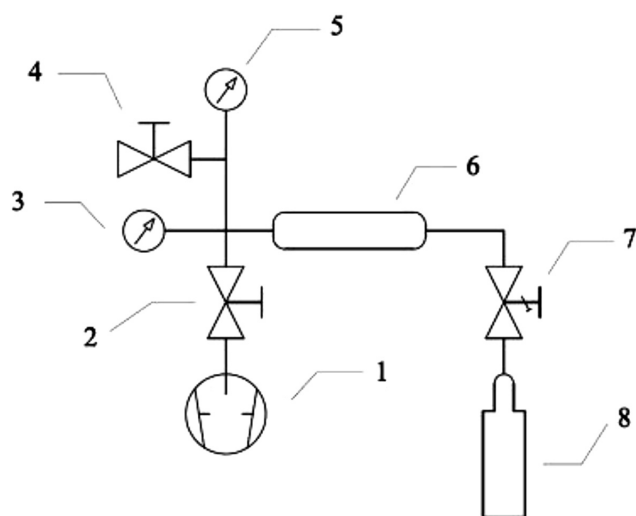
**Tabela 1:** Rekombinacijski koeficienti različnih materialov za kisikovo plazmo [13, 14]

Material	$\gamma$
nikelj	0,27
aluminij	0,0018–0,01
borosilikatno steklo	$1,6 \cdot 10^{-6}$ – $10^{-2}$
kremenovo steklo	$3,1 \cdot 10^{-5}$ – $3,2 \cdot 10^{-4}$
teflon	$7,5 \cdot 10^{-5}$

Izguba delcev lahko poteka tudi v plinski fazi s trki tretjega reda, a je verjetnost za tovrstne trke pri tlakih, ki smo jih uporabljali (od 10 Pa do nekaj 100 Pa), zanemarljiva. Posledično potekajo rekombinacije skoraj izključno le na stenah plazemskega reaktorja. Ravno zato je reaktorska cev najpogosteje izdelana iz materiala z nizko verjetnostjo za površinsko rekombinacijo atomov, saj stremimo k čim manjšim izgubam nevtralnih atomov. S tem dosežemo visoko gostoto nevtralnih atomov ob razmeroma nizki gostoti ionov. Kot smo že omenili, je namreč verjetnost za nevtralizacijo ionov na površini domala neodvisna od vrste materiala in je blizu 1.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Uporabili smo eksperimentalni plazemski reaktor, v katerem smo plazmo vzbujali z radiofrekvenčno razelektritvijo. V šibko ionizirani plazmi smo z optično katalitično sondo merili gostoto nevtralnih atomov ob prisotnosti različnih rekombinatorjev.



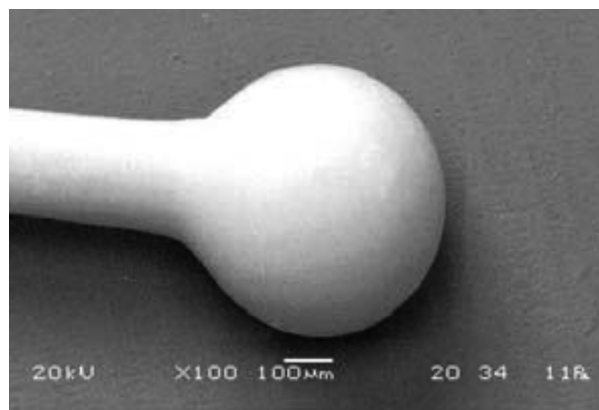
**Slika 8:** Shema vakuumskega sistema, v katerem smo merili karakteristiko kisikove plazme: 1 – dvostopenjska rotacijska črpalka, 2 – ventil, 3 – optična katalitična sonda, 4 – ventil za vpust zraka, 5 – merilnik tlaka (baratron), 6 – razelektritvena cev, 7 – precizni igelni dozirni ventil, 8 – jeklenka s kisikom

Za plazemski sistem (**slika 7**) smo uporabili cev iz borosilikatnega stekla, zunanjšega premera 4 cm, dolžine približno 80 cm, z dodatno stransko cevjo, kjer smo opravljali tudi meritve. Stranska cev je bila od levega konca glavne cevi oddaljena približno 7,7 cm oziroma 31 cm od prvega ovoja tuljave na desni strani. Sonda je bila od ustja glavne cevi oddaljena 3 mm, kar se je izkazalo kot optimalna oddaljenost, ki je omogočala zadostno količino meritev brez šuma in brez premočnega signala (nasičenje detektorja). Vakuumska shema sistema je prikazana na **sliki 8**. Plazemski sistem sta sestavljala še dvostopenjska rotacijska vakuumska črpalka znamke Edwards s črpalno hitrostjo plina 80 m<sup>3</sup>/h ter za merjenje tlaka merilnik MKS Baratron.

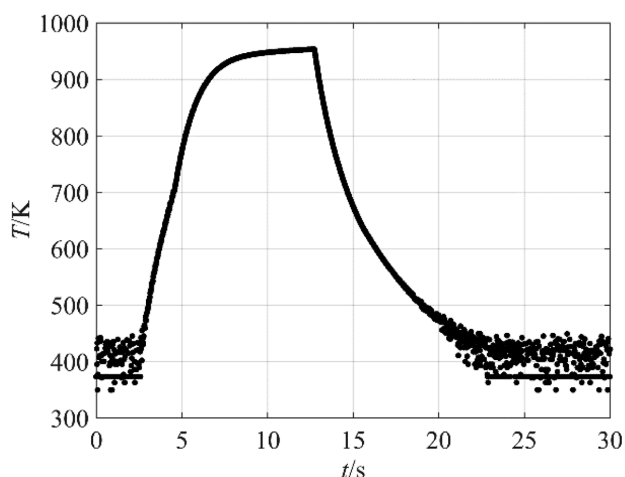
Plazmo smo vzbujali z radiofrekvenčnim elektromagnetnim poljem, ki izvira iz RF tokovne tuljave, zato takšno plazmo imenujemo induktivno sklopljena plazma (ICP) [11]. Uporabili smo industrijski radiofrekvenčni generator pri standardni frekvenci 13,56 MHz.

Za meritve gostote kisikovih atomov smo uporabili izboljšano različico katalitične sonde, imenovano optična katalitična sonda (FOCP) [15]. FOCP ima na optično vlakno pritrjeno majhno stekleno kroglico premera približno 0,45 mm (**slika 9**), okrog nje je ovita tanka nikljeva folija, ki v kisikovi plazmi na površini tvori tanko plast stabilnega nikljevega oksida debeline nekaj nanometrov. Pri povišani temperaturi konica sonde seva kakor Planckovo črno telo. Del tega sevanja po optičnem vlaknu prenesemo do polprevodniškega detektorja, ki je občutljiv za bližnjo IR-svetlobo (do 1,5 μm). Prednost optičnega signala je, da je neobčutljiv za elektromagnetne motnje (ki jih pri vzbujanju plazme ni malo), ki bi se sicer pojavile na prenosni podatkovni liniji, npr. RS232.

V osnovi deluje katalitična sonda po principu izkoriščanja eksotermičnosti površinske rekombinacije kisikovih atomov:



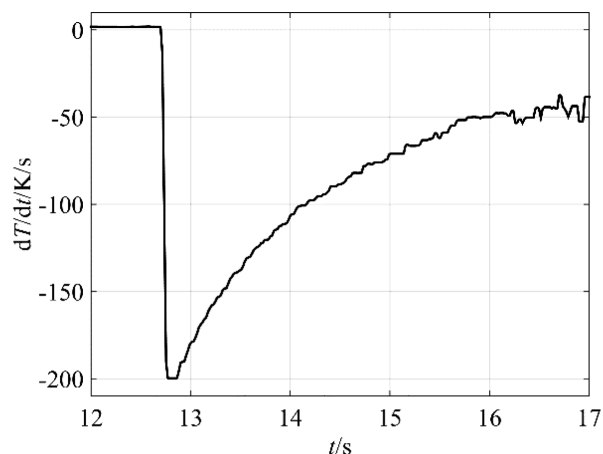
**Slika 9:** Posnetek povečave konice optičnega vlakna, na katero nanese katalitični material.



**Slika 10:** Primer časovnega poteka temperature optične katalitične sonde pri merjenju gostote kisikovih atomov v kisikovi plazmi



Pri tej reakciji se sprosti energija, ki je v dobrem približku enaka vezavni energiji kisikove molekule, torej 5,2 eV. Kovina deluje kot katalizator za rekombinacije ter tudi prevzema večji del toplote, ki se sprosti ob rekombinacijah na površini sonde. Ko kisikov atom trči ob površino katalitičnega materiala (v našem primeru nikljev oksid), se združi s kisikom, ki je na površini NiO ter jo zapusti kot molekula  $\text{O}_2$ . Večji del sproščene energije prevzame katalizator v obliki povišane temperature, preostalo energijo pa



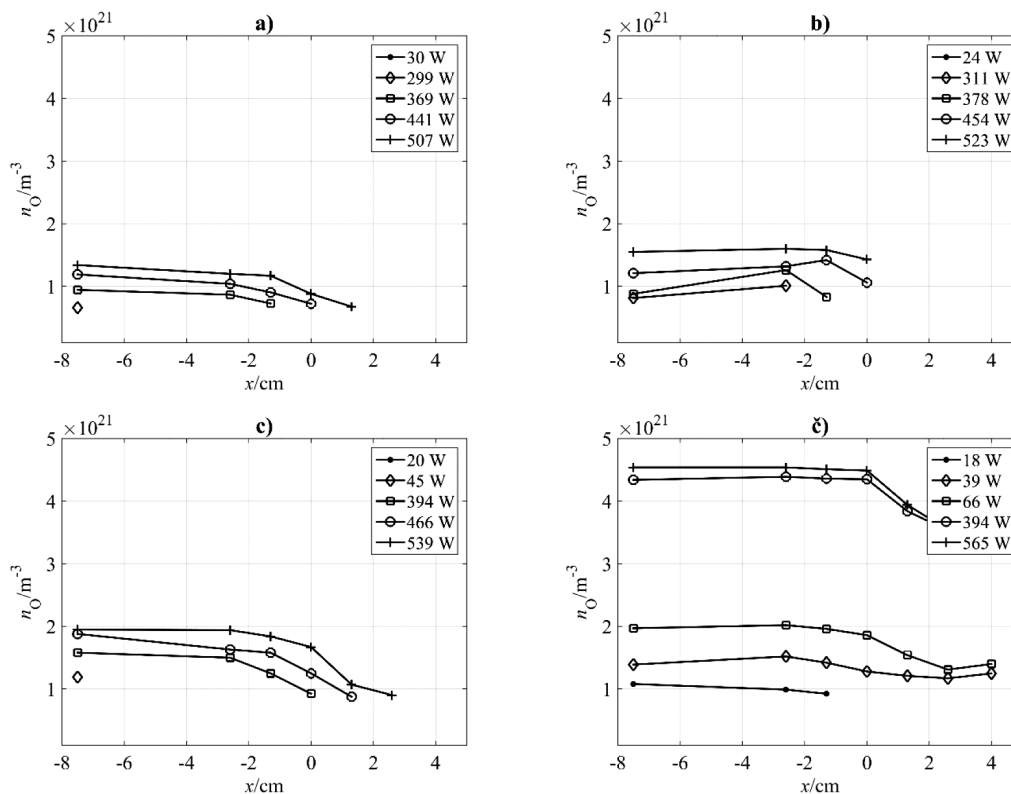
**Slika 11:** Primer časovnega odvoda poteka temperature optične katalitične sonde pri merjenju gostote kisikovih atomov v kisikovi plazmi

odnesejo molekule v obliki visokih vibracijsko-rotacijsko vzbujenih stanj [16]. Čim bolj so rekombinacije pogoste, tem bolj se sonda greje. Posredno lahko z opazovanjem temperature določimo gostoto atomov v plazmi.

Ob rekombinacijah se sprošča grelna moč:

$$P_{\text{hot}} = \frac{1}{4} n v_{\text{avg}} S \gamma \frac{W_{\text{dis}}}{2} \quad (7)$$

kjer je  $n$  številna gostota atomov v plazmi,  $v_{\text{avg}}$  povprečna velikost hitrosti termičnega gibanja atomov v plazmi,  $S$  ploščina sonde,  $\gamma$  rekombinacijski koeficient



**Slika 12:** Gostote kisikovih atomov pri tlakih a) 50 Pa, b) 70 Pa, c) 90 Pa, č) 120 Pa in aluminijastem rekombinatorju

katalitičnega materiala sonde,  $W_{\text{dis}}$  pa energija, ki se sprosti, ko se en par atomov (v našem primeru kisikovih) združi v molekulo. Sonda oddaja toploto v okolico po več procesih, kot so: sevanje sonde, prevajanje toplote po ohišju sonde, prevajanje toplote skozi okoliški plin ... Kot lahko ugotovimo, je ohlajanje sonde težko pripisati samo enem procesu in je odvisno od številnih parametrov, izmed katerih nam niso vedno vsi na voljo. Lahko pa uberemo nasprotno pot in med seboj primerjamo moč ohlajanja ter moč gretja. Ko sonda doseže neko ravnovesno temperaturo (slika 10), pri kateri sta moč hlajenja in gretja natanko enaki, sunkovito zaustavimo gretje oziroma prenehamo vzbujanje plazme. Iz poteka ohlajanja sonde tik po izklopu lahko razberemo moč hlajenja in s tem tudi moč gretja, dokler je bila plazma vklopljena:

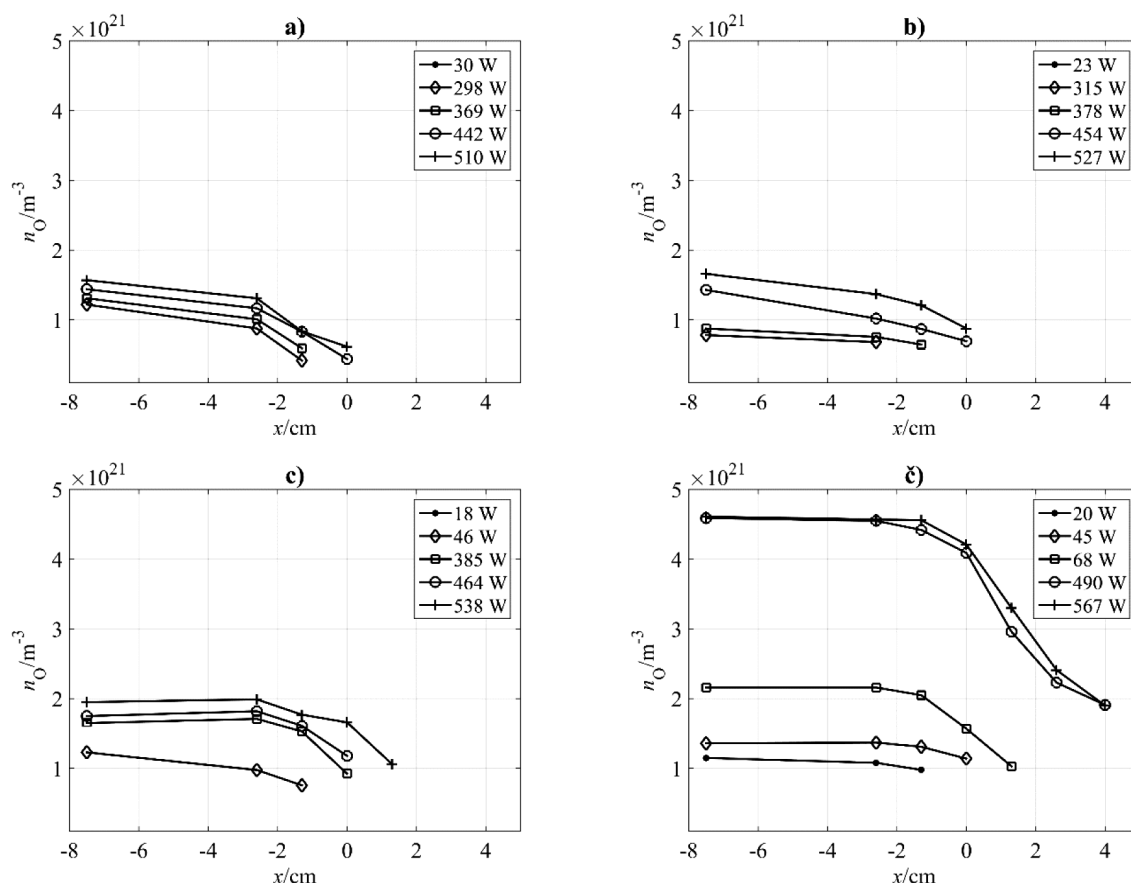
$$P_{\text{cold}} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

kjer je  $m$  masa katalitične folije sonde,  $c_p$  specifična toplotna kapaciteta sonde,  $dT/dt$  pa maksimum absolutne vrednosti časovnega odvoda temperaturne krivulje tik za tem, ko smo izklopili vzbujanje plazme (slika 11). Ker je po izklopu vzbujanja temperatura sonde še vedno skoraj enaka ravnovesni temperaturi, je moč hlajenja še približno enaka moči gretja, ko se je

sonda grela zaradi rekombinacij atomov na njeni površini. Iz te moči izračunamo gostoto atomov:

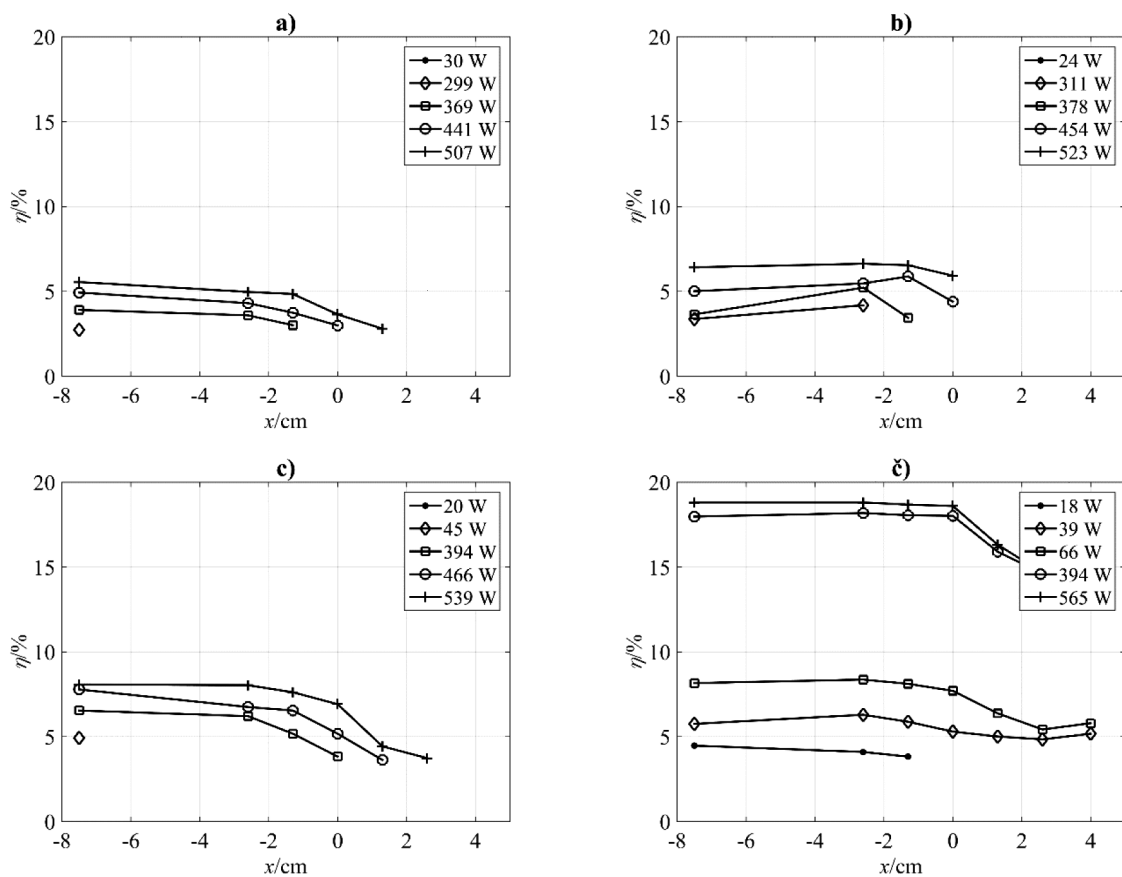
$$n = -\frac{8mc_p}{v_{\text{avg}} S \gamma W_{\text{dis}}} \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

Gostoto kisikovih atomov v vakuumski komori smo izmerili pri različnih nazivnih močeh RF-generatorja, različnih tlakih in najpomembnejše, ob različnih položajih rekombinatorja. Uporabili smo pet različnih moči RF-generatorja (v grobem 200–600 W s korakom 100 W), pri štirih različnih tlakih (50 Pa, 70 Pa, 90 Pa in 120 Pa) ob sedmih različnih položajih rekombinatorja (–7,5 cm, –2,6 cm, –1,3 cm, 0 cm, 1,3 cm, 2,6 cm in 4 cm), relativno glede na sredino stranske cevi oziroma konico merilne sonde. Seveda so bile dejanske moči odvisne od prilagoditve generatorja in so se razlikovale od nazivnih vrednosti, določenih na generatorju. Za rekombinator smo uporabili dva materiala: baker in aluminij. Pri konstantnem tlaku smo spreminjali položaj rekombinatorja glede na središče stranske cevi, kjer se je nahajala sonda. Pri danem tlaku in položaju rekombinatorja pa smo spreminjali še moči, ki smo jih malenkostno priredili glede na uporabljen tlak ter E- in H-način plazme. Ravno zaradi omenjene histerezne krivulje med E- in H-načinom [11] so se pojavili skoki v močeh. V grobem smo moči povečevali v korakih po 100 W.

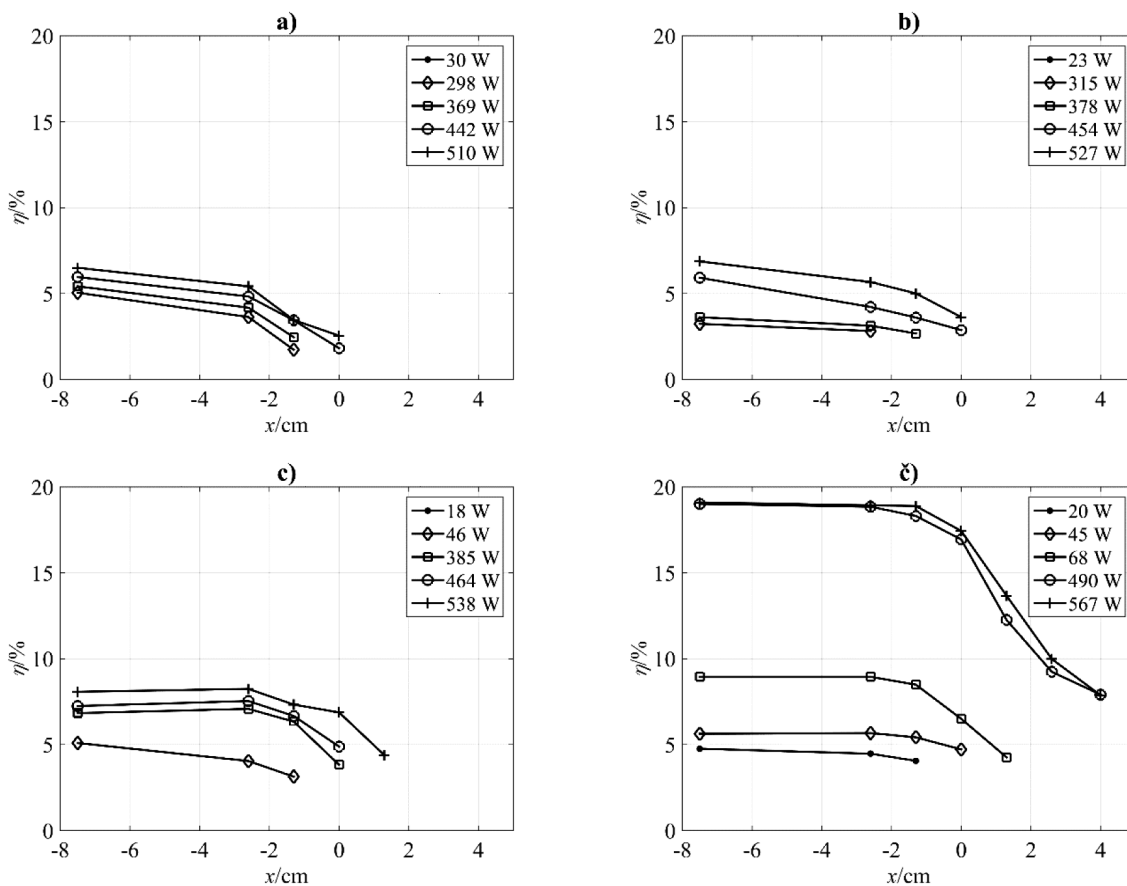


Slika 13: Gostote kisikovih atomov pri tlakih a) 50 Pa, b) 70 Pa, c) 90 Pa, č) 120 Pa in bakrenem rekombinatorju





Slika 14: Stopnja disociiranosti pri tlakah a) 50 Pa, b) 70 Pa, c) 90 Pa, č) 120 Pa in aluminijastem rekombinatorju



Slika 15: Stopnja disociiranosti pri tlakah a) 50 Pa, b) 70 Pa, c) 90 Pa, č) 120 Pa in bakrenem rekombinatorju

### 3 REZULTATI

Na **slikah 12** in **13** so prikazani grafi gostot nevtralnih kisikovih atomov, na **slikah 14** in **15** pa grafi stopenj disociiranosti pri različnih tlakih procesnega plina (kisik), različnih močeh radiofrekvenčnega generatorja ter različnih položajih aluminijastega in bakrenega rekombinatorja.

Pri grafih, ki prikazujejo gostoto kisikovih atomov in stopnjo disociiranosti, manjkajo nekatere vrednosti. Teh vrednosti pri določenih tlakih ni bilo mogoče določiti in izračunati, saj so bile v področju šuma sonde. Posledično imajo grafi različno število prikazanih vrednosti gostot glede na položaj rekombinatorja.

### 4 RAZPRAVA

**Slika 10** prikazuje značilen potek temperature katalitične konice, ki kaže na precej visoko temperaturo, ki lahko preseže 900 K. Na prvi pogled se zdijo tolikšne temperature pretirane, saj je plin v okolici sond praktično na sobni temperaturi. Povišano temperaturo sonde si razlagamo z intenzivno rekombinacijo nevtralnih kisikovih atomov na njeni površini. Kot smo že navedli, je plazma bogata s kisikovimi atomi. Na površini steklene razelektrivne cevi se atomi slabo rekombinirajo, saj je rekombinacijski koeficient majhen (glej **tabelo 1**). Izdatna rekombinacija se odvija na površini niklja, ki je katalitičen material pri naši sondi [17]. Pri rekombinaciji se sprosti obilo energije, kar povzroči izdatno segrevanje sonde. Zaradi tega pojava je temperatura, ki jo doseže sonda, krepko višja od temperature okoliškega plina. Kot smo že omenili, je okoliški plin približno na sobni temperaturi.

Ravnovesna temperatura sonde je odvisna od razelektrivne moči in tlaka kisika. Poleg tega je močno odvisna tudi od položaja rekombinatorja. Rekombinator je kot površina, na kateri poteka izdatna rekombinacija atomov kisika. Dokler je rekombinator nameščen daleč od katalitične sonde v smeri pretoka plina, praktično ne vpliva na temperaturo sonde. Očitno je usmerjena hitrost plina, ki je posledica stalnega črpanja razelektrivne cevi, dovolj velika, da nadomesti izgube atomov, ki so posledica rekombinacije na rekombinatorju. Ko pa rekombinator pomaknemo bližje sondi, postane vpliv rekombinacije opazen tudi na mestu sonde. In to kljub temu, da je rekombinator še vedno nameščen levo od položaja sonde, to je v smeri usmerjenega toka plina. Očitno je pri teh razmerah difuzija plinskih molekul in atomov primerljiva z usmerjeno hitrostjo, tako da rekombinator

že vpliva na gostoto atomov kisika v neposredni bližini sonde. Pojav je seveda izrazitejši v primeru, ko pomaknemo rekombinator globlje v cev in je konica že nekoliko desno od položaja sonde. V tem primeru rekombinator povzroči izdatno zmanjšanje gostote atomov v okolici sonde. Gostota, ki jo meri sonda, je pri teh razmerah izredno močno odvisna od položaja sonde. **Sliki 12** in **13** prikazujeta, da rekombinator odlično opravi svojo nalogo – zmanjšanje gostote atomov kisika neodvisno od razelektrivnih parametrov. Ko je rekombinator nameščen globoko v cevi, postane gostota nevtralnih atomov tako majhna, da pade pod mejo šuma optičnega detektorja naše sonde.

Kot je pojasnjeno na **slikah 14** in **15**, je delež disociiranosti kisikovih atomov nekaj odstotkov. Tovrstna stopnja disociiranosti torej zagotavlja ravno pravšnjo obdelavo materialov.

Temperatura sonde daje kvalitativen podatek o gostoti atomov kisika. Kvantitativne podatke lahko določimo z merjenjem časovnega odvoda temperature sonde. Odvodi ne sledijo linearno vedenju temperature sonde zaradi tega, ker je temperatura odvisna ne le od gostote atomov v okolici sonde, ampak tudi od prevladujočega načina ohlajanja sonde. Ohlajanje s toplotno prevodnostjo plina je seveda odvisno od tlaka. Iz odvodov izračunamo gostoto atomov kisika v okolici sonde po formalizmu, ki je opisan v eksperimentalnem delu. Gostote so reda velikosti  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ , kar je značilna vrednost v steklenih razelektrivnih komorah. Tovrstna gostota na primer zadošča za hitro obdelavo organskih materialov s ciljem površinske funkcionalizacije. Organski materiali se zaradi interakcije s kisikovimi atomi ogrevajo, zaradi česar je pogosto potrebno nekoliko zmanjšati njihovo gostoto. Kot je opisano v tem prispevku, lahko to storimo z uporabo gibljivih rekombinatorjev, s katerimi je mogoče izbrati ustrezno vrednost gostote atomov, ne da bi morali spremeniti razelektrivne parametre.

### 5 SKLEPI

Dokazali smo, da lahko z rekombinatorji izberemo primerno gostoto atomov neodvisno od razelektrivnih parametrov, kar je še posebej pomembno pri obdelavi materialov v plazmi. Obdelavo v plazmi spremljata dva procesa. Koristno prestrukturiranje površine vzorca, ki je bil izpostavljen plazmi, in nezaželeno segrevanje vzorca. Ravno zaradi segrevanja je pomembno poznanje gostote kisikovih atomov, saj lahko previsoke koncentracije povzročijo uničenje vzorca.

## 6 LITERATURA

- [1] M. Mozetič, *Vacuum*, **61** (2001) 2/4, 367–371
- [2] M. Mozetič, A. Zalar, *Vacuum*, **71** (2003), 233–236
- [3] A. Vesel, M. Mozetič, A. Zalar, *Vacuum*, **82** (2008) 2, 248–251
- [4] M. Mozetič, Activation of polymer materials with oxygen plasma, MIDEM proceedings of 37<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Optoelectronic Devices and Applications, Bohinj, 2001, 297–301
- [5] A. Vesel, I. Junkar, J. Kovač, M. Mozetič, Activation of PTFE foil by treatment in oxygen and nitrogen plasma, MIDEM proceedings of 43<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Electronic Testing, Bled, 2007, 75–78
- [6] U. Cvelbar, M. Mozetič, M. Klanjšek Gunde, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33** (2005) 2, 236–237
- [7] M. Mozetič, Cold ashing with oxygen plasma, 7<sup>th</sup> European Vacuum Conference and 3<sup>rd</sup> European Topical Conference on Hard Coatings, 2001, 142
- [8] A. Vesel, M. Mozetič, *Vakuumist*, **23** (2003) 4, 9–14
- [9] M. Mozetič, T. Mozetič, P. Panjan, *Vakuumist*, **21** (2001) 3, 11–13
- [10] A. Drenik, U. Cvelbar, A. Vesel, M. Mozetič, Weakly ionized oxygen plasma, MIDEM, **35** (2005), 85–91
- [11] R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetič, *EPL (Europhysics Letters)*, **95** (2011), 55001
- [12] M. Mozetič, Disertacija, Univerza v Mariboru, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, 1997
- [13] B. J. Wood, H. Wise, *J. Phys. Chem.*, **66** (1961), 1049
- [14] B. J. Wood, H. Wise, *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), 1976
- [15] D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, *Rev. Sci. Instrum.*, **72** (2001), 4110–4114
- [16] I. Čadež, C. Schermann, M. Landau, F. Pichou, D. Popovič, R. I. Hall, *Zeitung f. Physik D*, **35** (1993), 328–330
- [17] I. Šorli, R. Ročak, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **18** (2000), 338