

Odplyňování vakuových systémů

1. Vliv adsorbovaného plynu

Jestliže už známe principy adsorpce a desorpce, pak ihned pochopíme, že úloha povrchových procesů bude ve vakuových aparaturách velmi důležitá, zejména při požadavcích na vysokou čistotu povrchů a při velmi nízkém tlaku, tj. ve vysokém a ultravysokém vakuu.

I když by byla vakuová komora úplně těsná a vývěvy schopné odstranit (téměř) všechny molekuly z objemu - přesto na vnitřních stěnách a dalších vnitřních plochách může být nahromaděno (adsorbováno) obrovské množství plynu (i pouze v jediné vrstvě bývá počet molekul $4 \cdot 10^{18} - 2,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$), které může desorbovat do objemu komory - a nepříznivě ovlivňovat tlak a složení vnitřní atmosféry a tím také probíhající pracovní procesy.

Uvažme konkrétně vakuovou komoru ve tvaru krychle o hraně 1 m , pak její objem je $V = 1 \text{ m}^3$ a povrch $S = 6 \text{ m}^2$. Protože při atmosférickém tlaku je adsorpční tok je asi $3 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (viz dříve), pak při otevření komory se na jejím vnitřním povrchu velmi rychle ustaví rovnovážný stav – a povrch bude pokryt minimálně jednou vrstvou vzduchu – tj. asi počtem 10^{19} molekul na m^{-2} (ve skutečnosti bude adsorpce vícevrstvá).

Představme si, že po uzavření komory by nějaké vývěva rychle dokázala vyčerpat téměř všechny molekuly plynu z objemu tak, že by vzniklo ultravysoké vakuum, například o tlaku 10^{-10} Pa .

Na vnitřním povrchu komory ale zůstala adsorbovaná vrstva vzduchu a protože adsorpční tok je při nízkém tlaku výrazně menší, vrstva bude postupně desorbovat (až k nějakému novému rovnovážnému stavu).

Předpokládejme, že vývěva je už vypnutá a vypočítejme, jaký vznikne tlak, kdyby se za určitou dobu (např. 1 hod) uvolnilo jen například 10 % adsorbovaných molekul. Pak by byl :

- počet uvolněných molekul $N = 0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{19} \cdot 6 = 1,5 \cdot 10^{19}$
- tomu odpovídající koncentrace v komoře $n = \frac{N}{V} = \frac{1,5 \cdot 10^{19}}{1} = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$
- a příslušný tlak $p = nkT = 1,5 \cdot 10^{19} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 0,062 \text{ Pa}$

Vidíme, že tlak by vzrostl o mnoho řádů desorpční tok má tedy obrovský vliv na vakuový systém a protože desorpce probíhá neustále, tak je zřejmě náš výchozí předpoklad, že se vývěva rychle dostane do ultravakua, zcela nereálný – pokles tlaku plynu ve vakuové komoře až do vysokého vakua a ultravakua bude jistě relativně dlouhý proces.

Proto také nemá smysl jeho přerušování (vypínání vývěvy), dokud se nedostaneme do požadované oblasti nízkého tlaku - čerpací proces by tedy měl být nepřetržitý, zejména proto, aby kromě molekul z objemu plynu byly také současně odčerpávány neustále desorbující molekuly z vnitřních stěn vakuového systému.

Při čerpání vakuového systému (komory) je odstraňován plyn z objemu komory, jeho tlak postupně klesá a **současně probíhá proces desorpce plynu z vnitřních stěn** systému (a ze všech povrchů pevných látek uvnitř) – tento proces nazýváme **odplyňování vakuového systému**.

Délka čerpacího procesu spojeného s odplyňováním systému bude proto záviset na rychlosti desorpce plynu z vnitřních ploch vakuového systému.

2. Rychlost desorpce

Určíme proto nyní, s jakou rychlostí desorbují molekuly plynu z povrchu pevné látky, například celá vytvořená monomolekulární vrstva, za předpokladu velmi nízkého tlaku okolního plynu, tedy při zanedbatelné hodnotě adsorpce.

Použijeme známý vztah pro desorpční tok:

$$j_{des} = \frac{n_s}{\tau_o} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Za uvedeného předpokladu způsobí desorpční tok číselně stejně veliký úbytek povrchové koncentrace za jednotku času, tedy :

$$\frac{dn_s}{dt} = -\frac{n_s}{\tau_o} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

V rovnici lze separovat proměnné :

$$\frac{dn_s}{n_s} = -\frac{1}{\tau_o} e^{-\frac{Q}{RT}} dt$$

Jestliže využijeme definice střední doby pobytu molekuly na stěně:

$$\tau = \tau_o \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

Pak lze pravou stranu jednoduše upravit :

$$\frac{dn_s}{n_s} = -\frac{1}{\tau_o} e^{-\frac{Q}{RT}} dt = -\frac{1}{\tau_o \cdot e^{\frac{Q}{RT}}} dt = -\frac{1}{\tau} dt$$

K řešení separované rovnice se používá určitý integrál, přitom stanovíme okrajové podmínky : V počátečním čase $t = 0$ je počáteční povrchová koncentrace molekul n_{s1} a v konečném libovolném čase t je konečná povrchová koncentrace n_s :

$$\int_{n_{s1}}^{n_s} \frac{dn_s}{n_s} = -\int_0^t \frac{1}{\tau} dt$$

Řešení je:

$$\ln \frac{n_s}{n_{s1}} = -\frac{1}{\tau} \cdot t$$

A osamostatníme konečnou povrchovou koncentraci :

$$n_s = n_{s1} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

časový pokles povrchové koncentrace

Koncentrace povrchové vrstvy molekul plynu tedy klesá v důsledku desorpce podle exponenciely, k nule se blíží jen v limitě. Nemá tedy smysl otázka, za jak dlouho desorbuje vrstva s určitou koncentrací, ale můžeme počítat, kdy bude dosaženo určité nenulové výsledné koncentrace. Podle předchozích rovnic bude tato doba :

$$t = \tau \cdot \ln \frac{n_{s1}}{n_s} = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \cdot \ln \frac{n_{s1}}{n_s}$$

Můžeme také zavést veličinu :

$$f = \frac{n_s}{n_{s1}}$$

relativní pokles koncentrace

Potom lze psát :

$$t = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \cdot \ln \frac{1}{f}$$

doba potřebná k desorpci monovrstvy

Doba potřebná k desorpci závisí tedy na druhu plynu a povrchu a je zásadně důležité, že proces desorpce může být výrazně urychlen zvýšením teploty povrchu.

3. Odplyňování vakuové aparatury

Jestliže z předchozích rovnic již víme, jak klesá koncentrace povrchových molekul, můžeme tuto koncentraci zpětně dosadit do výchozí rovnice pro desorpční tok z povrchu :

$$j_{des} = \frac{n_s}{\tau_0} e^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{n_{s1}}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Jak je vidět, desorpční tok je přímo úměrný povrchové koncentraci n_s a stejně jako ona klesá exponenciálně s časem - a obecně závisí na teplotě T , druhu plynu a materiálu povrchu (Q , τ_0), také na jeho opracování a čistotě.

Rovnice platí zcela obecně, pro vakuovou praxi je však nejdůležitější desorpční tok ze stěn vakuového systému (a povrchů pevných látek uvnitř), který byl před čerpáním otevřen a na jehož

povrchu tak vznikla výchozí rovnovážná koncentrace n_s odpovídající atmosférickému tlaku vzduchu, při standardní teplotě 20 °C .

Vliv čistoty povrchu dokumentují následující údaje:

U běžných konstrukčních kovů je desorpční tok na počátku čerpání (tj. odpovídající povrchové koncentraci při atmosférickém tlaku) asi $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar.l.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Pro zoxidovaný povrch je ale i 10× větší a naopak u velmi čistého povrchu může být až 10× menší.

Příklady dalších materiálů používaných ve vakuové technice jsou v tabulce :

Materiál	Desorpční tok $\text{mbar.l.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Konstrukční kovy, sklo	$1 \cdot 10^{-3}$
Keramika, teflon,plexi, viton	$1 \cdot 10^{-2}$
Polyamid, neopren, perbunan	$1 \cdot 10^{-1}$
Silikonová guma	$1 \cdot 10^0$

Jak dále z rovnice vidíme, desorpční tok klesá přímo úměrně s povrchovou koncentrací plynu na stěnách, tedy také, jak jsme již konstatovali, podle stejné exponenciely - a k nule se rovněž blíží jen v limitě. V tabulce je uveden příklad jeho časového poklesu pro kovové vakuové systémy:

doba od počátku čerpání [hod]	0	1	10	100
desorpční tok z povrchu [$\text{mbar.l.s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}

Pro další řádový pokles desorpčního toku, by již doba čerpání byla neúměrně dlouhá – avšak rovnice pro dobu desorpce, případně již mnohokrát uvedený vztah pro desorpční tok :

$$j_{des} = \frac{n_s}{\tau_o} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

nám jasně ukazují (exponenciální závislost), že desorpční tok lze výrazně zvýšit a tím také podstatně urychlit proces odplyňování - pouhým zvýšením teploty vakuového systému,. To se v praxi také běžně realizuje ve všech vysokovakuových laboratořích :

Kovové aparatury konstruované pro velmi nízké tlaky (vysoké vakuum, ultravakuum, ...) se odplyňují při **350 – 450 °C** po dobu **několika desítek hodin** za neustálého čerpání. Po následném ochlazení na běžnou teplotu 20 °C se zmenší desorpční tok ze stěn u kovů, skla (a případně keramiky) **o 5-7 řádů**, tedy na hodnotu **(1.10⁻⁸ - 1.10⁻¹⁰) mbar.l.s⁻¹.m⁻²**

U běžných vysokovakuových aparatur pro plazmové depozice jsme ovšem často v situaci, že materiály použité při konstrukci aparatury nevydrží takové teploty (kritické je zejména těsnění přírub - kvalitní elastomery jako je Viton (FPM) vyžadují teploty do 200 °C, perbunan (NBR) jen do 100 °C).

Pak je užitečné i zahřívání vakuové aparatury na snesitelnou nižší teplotu. Je možné přibližně odhadovat, že na každých 100 °C a 1 hodinu čerpání klesne desorpční tok asi **10x**.

Proces odplynění vakuové aparatury je tedy časově i energeticky velmi náročný, proto jsou zřejmá doporučení pro jejich provoz :

- Vakuovou aparaturu otevírat co nejméně
- Optimálně by měla být stále pod vakuem (ultravakuové aparatury se neustále čerpají)
- Při výměně vzorků by otevření aparatury mělo být co nejkratší
- Velmi výhodné je pro výměnu používat přechodovou komůrku – tzv. **Load-Lock** systém

Při experimentech s vysoce čistými povrchy je také velmi důležité vědět, za jak dlouho bude odplyněný povrch znovu znečištěn adsorpcí okolního plynu. Pokusme se proto dále stanovit rychlost růstu povrchové vrstvy.

4. Doba vytvoření monovrstvy

Uvažme, že koncentrace monovrstvy n_{s1} znamená počet molekul na jednotce plochy a že adsorpční tok molekul \dot{j}_{ads} je definován jako počet molekul dopadlých na tuto jednotku plochy za jednotku času.

Potom za předpokladu, že všechny dopadlé částice budou adsorbovány, musí platit pro dobu t_1 potřebnou pro vytvoření monomolekulární vrstvy :

$$n_{s1} = \dot{j}_{ads} \cdot t_1$$

Tedy :

$$t_1 = \frac{n_{s1}}{\dot{j}_{ads}}$$

Když dosadíme známé vztahy :

$$j_{ads} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad n = \frac{p}{kT} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Pak s využitím Avogadrova čísla a znalosti látkového množství dostaneme :

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{4 n_{s1}}{n \bar{v}} = \frac{4 n_{s1}}{\frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}} = \frac{n_{s1}}{p} \sqrt{2\pi m k T} \cdot \left(\frac{N_A}{N_A} \right) = \\ &= \frac{n_{s1}}{p N_A} \sqrt{2\pi \cdot (m N_A) \cdot (k N_A) \cdot T} = \frac{n_{s1}}{p N_A} \sqrt{2\pi M_{mol} \cdot R T} \end{aligned}$$

Tedy :

$$t_1 = \frac{n_{s1}}{p N_A} \sqrt{2\pi M_{mol} \cdot R T} \quad \text{doba vytvoření monovrstvy}$$

Tato doba je nepřímo úměrná tlaku plynu - zachování čistých povrchů po co nejdelší dobu tedy bude vyžadovat užití co nejnižšího tlaku okolního plynu.

Blíže viz následující příklady.

Příklad 1 (Povrchová koncentrace molekul)

Vypočítejte koncentraci v monomolekulární vrstvě molekul N_2 pro jejich nejtěsnější uspořádání, jestliže známe poloměr molekuly $r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ m. Předpokládejte, že molekula zaujímá plochu šestiúhelníka o straně a .

Řešení :

$$a = 2r \cdot \tan \frac{\pi}{6} = 2r \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Obsah této plochy je potom:

$$S = 6 \frac{1}{2} a \cdot r = 2\sqrt{3} r^2.$$

Po dosazení za poloměr:

$$S = 2\sqrt{3} (1,6 \cdot 10^{-10})^2 = 8,87 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

Plošná koncentrace v monomolekulární vrstvě:

$$n_{s1} = \frac{1}{8,87 \cdot 10^{-20}} = 1,13 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$$

Příklad 2 (Rychlost desorpce)

Na ocelovém povrchu je adsorbována monovrstva dusíkových molekul. Vypočítejte, jak dlouho potrvá, než koncentrace této vrstvy klesne v důsledku desorpce ve vakuu na 10 % (1 %) původní velikosti? Předpokládejte teploty $T = 300 \text{ K}$ (500 K , 600 K) a použijte známé hodnoty :

$$n_{s1} = 10^{19} \text{ m}^{-2}, \quad \tau_0 = 10^{-13} \text{ s}, \quad Q = 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Řešení:

Dosaďte dané veličiny a poměr koncentrací $f = 0,1$ (případně $0,01$) do vzorce pro desorpci:

$$t = \tau \cdot \ln\left(\frac{1}{f}\right) = \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \cdot \ln\left(\frac{1}{f}\right)$$

a výsledky sestavte do tabulky:

Pokles koncentrace [%]	Za čas t [s]		
	$T = 300 \text{ K}$	$T = 500 \text{ K}$	$T = 600 \text{ K}$
10	$9,2 \cdot 10^{16}$	1,5 dne	2,42 min.
1	$1,84 \cdot 10^{17}$	3 dny	4,85 min.

Příklad 3 (Doba vytvoření monovrstvy)

Vypočítejte dobu vytvoření monovrstvy pro vzduch při několika různých tlacích, když $M_{mol} = 29 \text{ kg}$, $T = 300 \text{ K}$, $n_{s1} = 10^{19} \text{ m}^{-2}$.

Řešení:

Použijeme obecný vztah:

$$t_1 = \frac{n_{s1}}{p N_A} \sqrt{2\pi M_{mol} \cdot RT}$$

A určíme velikost konstant:

$$\frac{\sqrt{2\pi R}}{N_A} = \frac{\sqrt{2\pi \cdot 8,314}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,2 \cdot 10^{-23}$$

Budeme-li M_{mol} zadávat v kg a p v mbar pak dosadíme

$$1,2 \cdot 10^{-23} \cdot \sqrt{\frac{1}{1000}} \cdot \frac{1}{10^2} = 3,8 \cdot 10^{-27}$$

Nakonec dostaneme :

$$t_1 = 3,8 \cdot 10^{-27} \frac{n_{s1}}{p} \sqrt{M_{mol} \cdot T}$$

Dále dosadíme zadané hodnoty pro koncentraci vrstvy, pro plyn a teplotu .

$$t_1 = \frac{3,5 \cdot 10^{-6}}{p} \quad [mbar, s]$$

Výsledky do tabulky pro vybrané tlaky:

$p [mbar]$	1	10^{-3}	10^{-7}	10^{-13}
$t_1 [s]$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	35	$3,5 \cdot 10^7$

Tyto výsledky jsou důležité :

Jestliže bychom chtěli provádět měření či experimenty na nějakém velmi čistém povrchu pevné látky bez adsorbovaných molekul plynu a připravili bychom si v ultravakuu takový povrch například dlouhotrvajícím odplyněním nebo i mechanicky odříznutím – pak bychom měli nadále udržovat dostatečně nízký tlak, takový, aby doba měření na čistém povrchu byla mnohonásobně kratší než doba vytvoření monomolekulární vrstvy

V ultravysokém vakuu to je zřejmě možné - při tlaku např. 10^{-11} mbar = 10^{-9} Pa je doba vytvoření monovrstvy asi 10 hodin.