

Aleksander Drenik

**VERJETNOST ZA HETEROGENO REKOMBINACIJO
VODIKOVIH IN KISI KOVIH ATOMOV NA
POVRŠINAH FUZIJSKO RELEVANTNIH
MATERIALOV**
Doktorska disertacija

**THE PROBABILITY OF HETEROGENEOUS
RECOMBINATION OF HYDROGEN AND OXYGEN
ATOMS ON THE SURFACES OF FUSION-RELEVANT
MATERIALS**
Doctoral Dissertation

Mentor: doc. dr. Miran Mozetič

november 2009

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL
Ljubljana, Slovenija



Kazalo

Kazalo.....	III
Povzetek	V
Abstract	VII
Seznam kratic	IX
1. Uvod.....	1
2. Heterogena rekombinacija atomov	5
2.1. Definicija opazovanega sistema, vpeljava rekombinacijskega koeficienta	5
2.1.1. Delno disociirana plinska mešanica.....	5
2.1.2. Stik atomov s steno, rekombinacijski koeficient	6
2.1.3. Rekombinacija	6
2.1.4. Rekombinacija na površinah trdnih snovi	8
2.2. Teorija A. Gelba in S. K. Kima	10
2.3. Model za rekombinacije Y. C. Kima in M. Boudarda.....	13
2.3.1. Opis sistema.....	13
2.3.2. Verjetnost za rekombinacijo	15
2.3.3. Koeficienti hitrosti osnovnih procesov	17
2.3.4. Analitična rešitev	22
2.4. Ocena obeh modelov	26
2.5. Načini merjenja gostote atomov	27
2.5.1. Wredejev merilnik	27
2.5.2. Elektronska paramagnetna resonanca	28
2.5.3. Katalitična sonda	29
2.5.4. Optična in ultravijolična emisijska spektroskopija	30
2.5.5. Aktinometrija	31
2.5.6. Lasersko povzročena fluorescenca	32
2.6. Eksperimentalni vidik določanja rekombinacijskega koeficienta.....	33
2.6.1. Kalorimetrični način določanja rekombinacijskega koeficienta	34
2.6.2. Difuzijski način določanja rekombinacijskega koeficienta	34
2.7. Primeri meritev	38
2.7.1. Meritve s kalorimetričnim načinom.....	38
2.7.2. Meritve s prostorsko-difuzijskim načinom	39
2.7.3. Meritve s časovno-difuzijskim načinom.....	41
2.8. Povzetek izmerjenih rekombinacijskih koeficientov	43
3. Eksperiment.....	45
3.1. Uvod.....	45
3.2. Plazma kot vir prostih atomov.....	45
3.2.1. Plazma	45
3.2.2. Šibko ionizirana plazma	46
3.3. Optična katalitična sonda	48
3.3.1. Računski model – temperatura sonde	49
3.3.2. Računski model – gostota prostih atomov	50
3.3.3. Avtomatizirana obdelava signala optičnih katalitičnih sond	55
3.3.4. Odčitavanje visokotemperaturnega signala	56
3.3.5. Odčitavanje podatkov iz signala, obremenjenega s šumom.....	58
3.3.6. Določanje gostote atomov iz prenizkega signala.....	60
3.3.7. Uporabljene sonde	61
3.4. Difuzija atomov po zaprti stranski cevi reaktorja.....	66
3.5. Vzorci	69
3.5.1. Efektivna površina	69
3.6. Meritve	72

3.6.1.	Opis eksperimentalnega sistema	72
3.6.2.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršenega ogljika in volframa za vodikove atome	74
3.6.3.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafitu za vodikove in kisikove atome	75
3.6.4.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršenega ogljika za kisikove atome	76
3.6.5.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona	77
3.6.6.	Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi	78
4.	Rezultati in razprava	81
4.1.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta	81
4.1.1.	Gostote atomov v glavnem delu merilne komore	81
4.1.2.	Gostota atomov v stranski cevi	94
4.2.	Rekombinacijski koeficienti	95
4.2.1.	Prilagajanje modela na eksperimentalno pridobljene rezultate	95
4.2.2.	Določanje rekombinacijskega koeficienta stene	97
4.2.3.	Določanje rekombinacijskega koeficienta zaključne ploščice	104
4.3.	Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi	112
5.	Zaključki	117
6.	Zahvale	119
7.	Literatura in viri	121
8.	Kazalo slik	125
9.	Kazalo tabel	129
10.	Dodatek A - Izpeljava robnega pogoja Smithovega difuzijskega modela	131
11.	Dodatek B – Seznam meritev in rezultatov	133
11.1.	Merjenje rekombinacijskega koeficienta	133
11.1.1.	Gostote atomov v stranski cevi	133
11.1.2.	Gostota atomov v stranski cevi	140
11.2.	Rezultati prilagajanja modela na meritve	147
11.2.1.	Rekombinacijski koeficient napršenega ogljika in volframa za vodikove atome	147
11.2.2.	Rekombinacijski koeficient grafitu za vodikove atome	149
11.2.3.	Rekombinacijski koeficient grafitu za kisikove atome	155
11.2.4.	Rekombinacijski koeficient napršenega ogljika za kisikove atome	163
11.2.5.	Rekombinacijski koeficient niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona	169
11.3.	Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi	170
12.	Dodatek C – Lastne objave	171
12.1.	Članki in drugi sestavni deli	171
12.1.1.	Izvirni znanstveni članek	171
12.1.2.	Pregledni znanstveni članek	172
12.1.3.	Strokovni članek	172
12.1.4.	Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci	172
12.1.5.	Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci	174
12.1.6.	Objavljeni povzetek strokovnega prispevka na konferenci	176

Povzetek

V tej nalogi predstavljam raziskave verjetnosti za heterogeno rekombinaciji kiskovih in vodikovih atomov na površinah različnih vrst ogljikovih materialov. Verjetnost za heterogeno rekombinacijo opišemo s količino imenovano rekombinacijski koeficient, ki je definiran kot verjetnost, da se bo atom iz plinske faze, ki trči ob površino trdne snovi, na njej rekombiniral. Rekombinacijski koeficient je odvisen od sestave površine in vrste atomov, ki se rekombinirajo, pa tudi od morfologije površine, temperature, itd. Teoretični modeli, ki se ukvarjajo z rekombinacijo atomov na površinah trdnih snovi, sicer obstajajo, a je rezultat – verjetnost za rekombinacijo – kompleksna funkcija mnogo parametrov, ki niso vedno dobro poznani in je zanesljiv izračun rekombinacijskega koeficienta možen le za dobro definirane, kristalinične površine. Pri nanosih amorfnega ogljika (a-C in a-C:H), kjer ni dobro definirane kristalinične površine, se ne moremo zanesti na teoretične modele. Edini način določanja rekombinacijskega koeficienta je eksperimentalna meritev.

Pogost način določanja rekombinacijskega koeficienta je t.i. difuzijski način – opazovanje vpliva, ki ga ima določena snov na obnašanje gostote v njeni bližini. Pri svojem delu sem uporabil prostorsko-difuzijski način določanja rekombinacijskega koeficienta, kar pomeni, da sem opazoval prostorsko porazdelitev gostote atomov, ki je bila posledica prisotnosti materiala, čigar rekombinacijski koeficient sem določal. Gostoto atomov sem meril kot funkcijo kraja v stranski cevi merilne komore, v kateri je bila vstavljena snov, katere rekombinacijski koeficient sem določal. Za osnovo računskega modela sem uporabil Smithov difuzijski model.

Za vir kisikovih in vodikovih atomov sem uporabil induktivno sklopljeno radiofrekvenčno razelektritev, ustvarjeno pri tlakih med 30 Pa in 280 Pa v različnih mešanicah argona in vodika ali kisika. Izmerjene gostote prostih kisikovih in vodikovih atomov so segale med $5 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$ in $9 \cdot 10^{21}/\text{m}^3$. Gostoto atomov sem meril z optičnimi katalitičnimi sondami, za katere sem razvil avtomatiziran postopek obdelave podatkov.

Izmeril sem rekombinacijske koeficiente različnih oblik ogljika: grafita in nanosov amorfnega ogljika (a-C in a-C:H). Rekombinacijski koeficient amorfnih oblik ogljika za kisikove in vodikove atome je bil reda velikosti 10^{-3} . Rekombinacijski koeficient grafita je naraščal s hrapavostjo površine. Najnižja vrednost rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome je bila za približno faktor 2 večja od vrednosti rekombinacijskega koeficienta amorfnega ogljika, zato razliko med vrednostima tolmačim z večjo hrapavostjo površine. Vrednosti rekombinacijskega koeficienta grafita za kisikove atome pa je bila za red velikosti večja od vrednosti rekombinacijskega koeficienta amorfnega ogljika, kar tolmačim z vplivom kristaliničnosti materiala na verjetnost za rekombinacijo.

Poleg rekombinacijskih koeficientov ogljika sem pomeril rekombinacijske koeficiente nekaterih drugih materialov, za katere so že objavljeni podatki v literaturi. Na ta način sem potrdil veljavnost moje eksperimentalne metode.

Poleg rekombinacije sem meril tudi hitrost erozije napršenega ogljika. Na podlagi izmernih hitrosti erozije in verjetnosti za heterogeno rekombinacijo sem dokazal, da je rekombinacija bistveno bolj verjeten proces kot oksidacija.

PREDMETNE OZNAKE: heterogena rekombinacija, šibko ionizirana plazma, optična katalitična sonda, meritve gostote prostih atomov, Smithov difuzijski model, grafit, amorfni ogljikovi nanosi

STVARNI VRSTILEC: ANG: 52.80.Pi, 81.65.Mq, 81.65.-b, 82.65.+r

Abstract

This thesis presents studies of probability of heterogeneous recombination of oxygen and hydrogen atoms on surfaces of different types of carbon-based materials. The probability of heterogeneous recombination is described with a quantity called recombination coefficient, which is defined as the probability that an atom which impinges upon a solid surface recombines. The recombination coefficient depends on the composition of the surface and type of impinging atoms, but also on surface morphology, temperature, etc. While there are several theoretical models of recombination of atoms on solid surfaces, the results – probability of recombination – are complex functions dependant on many parameters that are not always well known. Therefore they are applicable only to very well defined, crystalline surfaces. In the case of amorphous carbon deposits (a-C and a-C:H), the surface is not well defined and thus the models are not applicable and the recombination coefficients have to be determined experimentally.

A frequent method of determining the recombination coefficient is the diffusion method in which the subject of the study is the impact of the presence of the studied material to the behaviour of density of neutral atoms in its vicinity. In the scope of the work presented in this thesis the method used to determine the recombination coefficients was the spatial diffusion method which is based on studying the impact of the studied material to the spatial distribution of neutral atom density in its vicinity. The spatial distribution of the neutral atom density was measured in a side vessel of the experimental chamber in which the studied material was inserted. The basis of the mathematical model used in this thesis is the Smith's diffusion model.

The source of oxygen and hydrogen neutral atoms was an inductively coupled radiofrequency discharge created at pressures between 30 Pa and 280 Pa in various mixtures of argon and hydrogen or oxygen. The measured densities of oxygen and hydrogen atoms ranged from $5 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$ in $9 \cdot 10^{21}/\text{m}^3$. The neutral atom densities were measured with fibre optic catalytic probes. An automated method for processing of the recorded data was developed.

Recombination of various types of carbon based materials were measured: recombination coefficients of graphite and amorphous carbon deposits (a-c and a-C:H). The recombination coefficient of amorphous forms of carbon was found to be of the order of magnitude of 10^{-3} for both hydrogen and oxygen atoms. The recombination coefficient of graphite was found to increase with the increase of surface roughness. The lowest value of the recombination coefficient of graphite for hydrogen atoms was by a factor of approximately 2 larger than the recombination coefficient of amorphous carbon. The difference in the values of recombination coefficient is attributed to the differences in surface roughness. The recombination coefficients of graphite for oxygen atoms were found to be an order of magnitude larger than the recombination coefficients of amorphous carbon, which is attributed to the influence of crystallinity.

Recombination coefficients of several other materials were also determined. The method presented in this thesis was verified by comparing the measured values to results reported by other authors.

The erosion of amorphous carbon deposits by oxygen atoms was also studied. Based on the measured probabilities of the oxidative reaction and the heterogenous recombination the latter was found to be a significantly more likely process than oxidation.

KEY WORDS: heterogeneous recombination, weakly ionised plasma, fibre optic catalytic probe, neutral atom density measurements, Smith diffusion model, graphite, amorphous carbon deposits

PACS: ANG: 52.80.Pi, 81.65.Mq, 81.65.-b, 82.65.+r

Seznam kratic

a-C	=	amorfen ogljikov nanos
a-C:H	=	amorfen hidrogeniziran ogljikov nanos
a-W	=	amorfen volframov nanos
ITER	=	(International Thermonuclear Experimental Reactor) mednarodni termonuklearni eksperimentalni reaktor
JET	=	(Joint European Torus) Skupni evropski tokamak
E-R	=	Eley-Rideal
L-H	=	Langmuir-Hinshelwood
EPR	=	elektronska paramagnetna resonanca
OES	=	(Optical Emission Spectroscopy) optična emisijska spektroskopija
LIF	=	(Laser Induced Fluorescence) lasersko povzročena fluorescenca
TALIF	=	(Two Photon Laser Inducer Fluorescence) dvofotonska lasersko povzročena fluorescenca
IR	=	Infrardeče (valovanje)

1. Uvod

Equation Section 1

Tehnološki napredek in razvoj človeških civilizacij nasploh je bil od nekdaj neločljivo povezan z energijo, z dostopnostjo in tehnologijo izrabe energetskega virov. Energija je bila potrebna za pripravo hrane (ogelj za termično obdelavo, voda in veter sta poganjala mline), za ogrevanje in razsvetljevanje bivalnih prostorov, za obdelavo materialov (taljenje kovin in stekla, žganje glin, keramike), za osnovne higienske aplikacije (razkuževanje z visoko temperaturo) in tako naprej. Z industrijsko revolucijo in z izumom parnega stroja pa je postalo človeštvo še bolj odvisno od dostopnosti energetskega virov, saj je raba energije prodrla v domala vse vidike življenja. Od tedaj je do danes poraba energije strmo narasla. Trend naraščanja se po napovedih Agencije za informacije o energiji (*Energy Information Agency*) v prihodnosti ne bo ustavil, nasprotno, v naslednjih 50 letih pričakujemo porast prebivalstva na 10 milijard, povprečna poraba energije na Zemljana pa naj bi se povečala s sedanjih 2,3 kW na približno 3 kW [1]. Z naraščajočimi energijskimi potrebami narašča tudi pomembnost vprašanja energijskih virov, s katerimi bodo te potrebe pokrite.

Fosilna goriva so na prvi pogled zelo privlačen vir energije, saj se jih na razmeroma enostaven način lahko tako pridobiva kot tudi koristi, zaradi visoke gostote uskladiščene energije pa so tudi zelo primerna za prevoz oz. pretvorbo v energijo daleč od mesta črpanja. Vendar pa so njihove zaloge omejene, pri njihovem izkoriščanju pa se v ozračje sprošča ogljikov dioksid, kar prispeva k segrevanju ozračja [2, 3]. Zaloge obnovljivih virov energije sicer niso omejene in uporaba obnovljivih virov ne povzroča emisij CO₂, vendar pa samo z njimi ne bo mogoče pokriti vseh energijskih potreb [4]. Zato bo v prihodnosti zelo pomembna vloga jedrske energije. Jedrske elektrarne v okolje posegajo bistveno manj kot elektrarne, ki izkoriščajo obnovljive vire, vendar pa je njihovo delovanje povezano z radioaktivnim gorivom in odpadki. Trenutno pridobivamo energijo zgolj iz cepitve jeder, ob čemer nastajajo dolgoživi radioaktivni odpadki, v fazi razvoja pa so fuzijske elektrarne, pri katerih gorivo ne bo vsebovalo radioaktivnih elementov, morebitni odpadki pa bodo imeli razmeroma kratko razpolovno dobo.

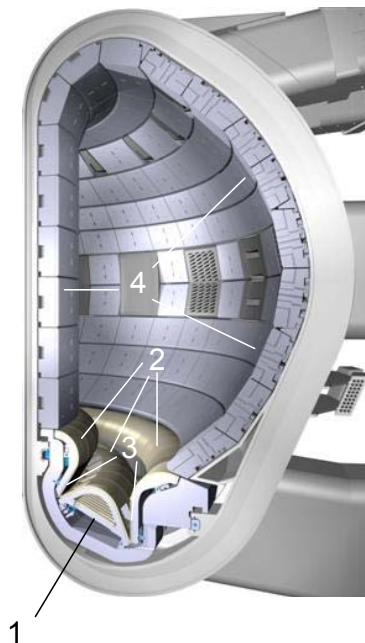
Fuzijska reakcija se imenuje takšna jedrska reakcija, v kateri pride do zlitja dveh lažjih jeder v eno, težje jedro, pri čemer se sprosti oz. absorbira nekaj energije, odvisno od razlike vezavne energije produktov in reaktantov. Če je nastalo jedro močnejše vezano kot reaktanta, torej če je vezavna energija nastalega jedra večja od skupne vezavne energije začetnih jeder, se ob reakciji energija sprošča. Za pridobivanje energije je najprimernejša reakcija, pri kateri se jedri devterija (D) in tritija (T) zlijeta v helijevo, sprosti pa se nevtron (n) z veliko kinetično energijo [5]:



Ta in podobne fuzijske reakcije potekajo v notranjosti zvezd, kjer je temperatura plinske mešanice več milijonov Kelvinov. Na Zemlji take razmerje poustvarjajo v termonuklearnih fuzijskih reaktorjih, kjer je plazma omejena z magnetnim poljem. Fuzijsko reakcijo so že dosegli v evropskem reaktorju Joint European Torus in ameriškem Tokamak Fusion Test

Reactor, trenutno pa je v izgradnji mednarodni termonuklearni eksperimentalni reaktor (ITER). V ITER-ju sicer ne bodo proizvajali elektrike, a bo kljub temu pomemben korak do fuzijske elektrarne. Glavni namen eksperimenta bo dokazati, da je mogoče stabilno, neprekinjeno delovanje termofuzijskega reaktorja.

Kljub temu, da bo v ITER-ju plazma prostorsko omejena z magnetnim poljem, pa bo na določenih mestih za potrebe delovanja reaktorja prišlo do stika med steno reaktorja in plazmo [6]. Na tem mestu bodo toplotne obremenitve stene zelo visoke, reda velikosti 10 MW/m^2 [7]. Standardni vakuumski materiali, ki so bili v rabi pri prvih tokamakih, takim razmeram ne morejo biti kos, ampak bodo za notranjo steno toplotno najbolj obremenjenih mest uporabljeni posebni materiali. Najboljše termične lastnosti med njimi bo imel kompozitni material iz ogljikovih vlaken (CFC) [6], vendar pa je tak material močno občutljiv na kemijsko erozijo. Presek reaktorske komore ITER-ja je prikazan na sliki 1, z označenim območjem divertorja (1) in mesti, kjer bodo komponente iz ogljika (3).



Slika 1: Presek ITER-jeve reaktorske komore: 1 – območje divertorja, 2 – divertorske plošče iz volframa, 3 – divertorske plošče iz ogljika, 4 – berilijeve plošče [8]

Vodikovi atomi iz plazme reagirajo z ogljikovimi atomi iz stene, tvorijo komplekse CH_x , ki nato desorbirajo s stene. Sproščene molekule lahko zaidejo v plazmo, kjer doživijo ionizacijo in disociacijo, ali pa se še pred tem naložijo nazaj na stene. Na mestih, ki so v stiku s plazmo, termonuklearna plazma naložene ogljikovodikove plasti ponovno odstrani, na mestih, ki so izven dosega plazme, pa se kompleksi CH_x neovirano nalagajo [9]. Tako pride do nastanka amorfnih hidrogeniziranih ogljikovih sonanosov (a-C:H). Vsebnost vodika v takih nanosih doseže vrednosti do 40 %. V primeru, ko bo reaktor obratoval z mešanico devterija in tritija, bo nalaganje a-C:H pomenilo kopičenje radioaktivnega tritija, zaradi česar bo naraščala radioaktivnost samega reaktorja. Sodeč po rezultatih eksperimentov, ki so jih izvedli v TEXTOR-ju [10] in po bilanci goriva pri delovanju JET-a [11], po koncu obratovalne kampanje s podobno konfiguracijo materialov notranje stene, kot je načrtovana za ITER (Be, W, C), bo nalaganje a-C:H glavni in nedopustno velik prispevek k zajemanju goriva. Brez odstranjevanja a-C:H bo ITER dosegel dovoljeno mejo radioaktivnosti oz. zgornjo mejo zajetega tritija že približno po enem mesecu neprekinjenega delovanja [12].

Med predlaganimi metodami za odstranjevanje tritija iz ITER-ja je tudi oksidacija a-C:H s prostimi kisikovimi atomi [13]. Proste kisikove atome bi ustvarjali v ločenem plazemskem reaktorju in jih nato prečrpali v reaktorsko komoro ITER-ja. Učinkovitost metode bo močno odvisna od učinkovitosti prenosa atomov na »onesnažena« mesta, ta pa bo odvisna od učinkovitosti širjenja atomov po zaprtem prostoru. Atome v plinski mešanici bi bilo možno ob uporabi črpalk z dovolj velikimi črpalnimi hitrostmi prečrpali v reaktor brez hujših izgub, po notranjosti reaktorja pa bi se širili večinoma z difuzijo. Zlasti pri slednji je za širjenje atomov po prostoru odločilen stik s steno. Atom, ki prileti v steno posode, se od nje odbije z neko končno verjetnostjo, ki je odvisna od možnih reakcij, ki lahko potečejo na površini. Reakcija, ki ima največji, ali pa vsaj zelo velik vpliv na verjetnost za to, da atom »preživi« stik s površino, tj. se od nje nespremenjen odbije, je rekombinacija.

Na površini se atom lahko namreč sreča z drugim atomom, s katerim se združita v molekulo. V primeru kisika gre za reakcijo:



Na verjetnost za rekombinacijo vpliva mnogo faktorjev, predvsem vrsta atomov in kemijska sestava površine, prav tako pa so pomembne morfologija površine, temperatura, itd. Skupni vpliv vseh faktorjev izrazimo v količini, imenovani *rekombinacijski koeficient*, ki označuje verjetnost, da se bo atom, ki je priletel na površino, na njej rekombiniral.

Namen pričujoče naloge je raziskati verjetnost za rekombinacijo kisikovih atomov na površinah t. i. fuzijsko relevantnih materialov, torej materialov, ki jih lahko pričakujemo v notranjosti ITER-ja, predvsem pa od pokritosti površin s sonanosi a-C:H. S pridobljenim znanjem bo mogoče natančneje predvideti širjenje kisikovih atomov po notranjosti reaktorske komore ITER-ja, s tem pa tudi napovedati učinkovitost čistilne tehnike.

2. Heterogena rekombinacija atomov

2.1. Definicija opazovanega sistema, vpeljava rekombinacijskega koeficienta

2.1.1. Delno disociirana plinska mešanica

Equation Section (Next) Opazujmo plin dvoatomnih molekul, $M = A_2$. Tlak plina je p_M^0 , temperatura T_M^0 , v približku idealnega plina je številska gostota molekul:

$$n_M^0 = \frac{p_M^0}{kT_M^0}, \quad (2.1)$$

kjer je k Boltzmannova konstanta. V opazovanem plinu povzročimo delno disociacijo molekul:



Tako dobimo delno disociirano plinsko mešanico, t. j. mešanico molekul in prostih atomov. Stanju plina pred disociacijo rečemo stanje izvirnega plina. Številska gostota prostih atomov v delno disociirani plinski mešanici je n , število nedisociiranih molekul pa n_M . Stopnja disociacije α je delež tistih molekul izvirnega plina, ki so razpadle na posamezne proste atome, n_M^r :

$$\alpha = \frac{n_M^r}{n_M^0} \quad (2.3)$$

Vsota števila molekul, ki so razpadle, in molekul, ki ostanejo nespremenjene tudi po disociaciji, je seveda enaka številu molekul izvirnega plina:

$$n_M^0 = n_M^r + n_M \quad (2.4)$$

in tako:

$$n_M^r = n_M^0 - n_M \quad (2.5)$$

in:

$$\alpha = \frac{n_M^0 - n_M}{n_M^0}. \quad (2.6)$$

Iz vsake razpadle molekule dobimo dva atoma, torej:

$$n = 2n_M^r \quad (2.7)$$

in tako naposled pridemo do izraza za stopnjo disociacije, povezanega s številsko gostoto prostih atomov:

$$\alpha = \frac{n}{2n_M^0}. \quad (2.8)$$

2.1.2. Stik atomov s steno, rekombinacijski koeficient

Opisana plinska mešanica naj bo v stiku s površino trdne snovi. Gostota toka delcev proti površini je sestavljena iz gostote toka molekul j_M in gostote toka atomov j . Posamezni atom, ki trči ob površino, se lahko bodisi neprizadet odbije od nje, bodisi lahko z njo na nek način reagira. V slednjem primeru se lahko adsorbira na površino ali se absorbira v snovi, lahko kemijsko reagira z gradniki površine ali pa z drugim atomom, ki je adsorbiran na površini. V slednjem primeru gre za rekombinacijsko reakcijo oz. krajše rekombinacijo – reakcijo, v kateri se par prostih atomov združi v molekulo:



Verjetnost, da ne pride do nobene od omenjenih reakcij, t.j., da se atom od površine odbije, označimo z R . Tako je gostota toka odbitih atomov:

$$j^R = Rj \quad (2.10)$$

Razliko med gostoto vpadnega in gostoto odbitega toka si lahko predstavljamo kot gostota namišljenega toka atomov, ki izginja v površini:

$$j^- = j - j^R = (1 - R)j \quad (2.11)$$

Privzemimo, da je edina kemijska reakcija, ki se je udeležujejo prosti atomi na površini trdne snovi, rekombinacija. Tedaj vrednost $1 - R$ zapišemo z novo količino:

$$j^- = \gamma j \quad (2.12)$$

Z γ smo označili verjetnost, da se atom, ki trči ob steno, na njej rekombinira. Pogosto se ji reče *rekombinacijski koeficient*.

2.1.3. Rekombinacija

Kot smo omenili že v prejšnjem podpoglavju, je rekombinacija reakcija, v kateri se par atomov združi v molekulo (enako ostalim molekulam izvornega plina):



kjer smo z W_{dis} označili disociacijsko energijo, ki se sprosti ob reakciji. V tabeli 1 so našteje nekatere disociacijske energije za določene dvoatomne molekule.

Tabela 1: Disociacijske energije za nekatere dvoatomne molekule v osnovnem stanju [14]

Molekula	W_{dis} [eV]
H ₂	4,5
O ₂	5,2
N ₂	9,8
Cl ₂	2,5

Rekombinacija se lahko dogaja tako na površinah trdnih snovi (heterogena rekombinacija) kot v plinski fazi (homogena rekombinacija), vendar se zaradi eksotermne narave reakcije par atomov ne more združiti v molekulo brez prisotnosti tretjega telesa. V to se lahko prepričamo s preprostim računom.

Atoma pred združitvijo naj se gibljeta s hitrostma \mathbf{v}_1 in \mathbf{v}_2 . Njuna skupna gibalna količina je $\mathbf{G} = m(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)$. Predpostavimo, da sta oba atoma v osnovnem stanju in je tako njuna notranja energija enaka nič. Vsota njunih kinetičnih energij je:

$$W_{\text{pred}} = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2. \quad (2.14)$$

Gibalna količina se med združitvijo ohrani in hitrost molekule, katere masa je enaka vsoti mas obeh atomov, je tako:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{G}}{2m} = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2}. \quad (2.15)$$

Kinetična energija molekule je:

$$W_{\text{po}} = m \frac{v_1^2 + v_2^2 + 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}{4}. \quad (2.16)$$

Vidimo, da se kinetična energija ohrani le v primeru, ko se sta atoma pred združitvijo gibala v isti smeri z enako hitrostjo (kar se zgodi večinoma takrat, ko sta atoma že združena v molekulo), sicer pa je manjša od vsote posameznih kinetičnih energij atomov. Presežek se mora torej naložiti v notranjo energijo molekule. Ob tem pa ne smemo pozabiti, da se ob združitvi atomov v molekulo sprosti disociacijska energija – energija, ki je potrebna, da molekula razpade na posamezna atoma. Notranja energija molekule, ki nastane pri trku dveh atomov v plinski fazi, je po tem računu najmanj toliko, kot znaša energija praga za njen razpad, kar pomeni, da ni obstojna in razpade nazaj na prosta atoma, če v bližini ni tretjega telesa, ki bi mu lahko predala presežek energije. Reakcija, v kateri nastane stabilna molekula, tako zahteva prisotnost tretjega telesa. Za rekombinacijo v plinski fazi je potreben trk tretjega reda, kar pa je pri tlakih, ki pridejo v poštev (okoli 1 mbar) zelo malo verjeten dogodek [15], zato velja, da rekombinacija poteka izključno na površini trdne snovi, ki prevzame sproščeno energijo.

2.1.4. Rekombinacija na površinah trdnih snovi

Rekombinacija na površini trdnih snovi lahko poteka na dva načina, pri obeh pa je adsorpcija vsaj enega od sodelujočih atomov potreben korak pred rekombinacijo. Definicija adsorpcije je nabiranje atomov ali molekul na površini materiala. Rezultat tega procesa je plast adsorbata na površini adsorbenta. Pri obravnavanju rekombinacije atomov na površinah trdnih snovi bodo adsorbat torej predstavljali atomi (adsorbirani atomi so navadno poimenovani *adatom*), adsorbent pa seveda omenjena površina. Adsorpciji obraten proces je desorpcija, pri katerem adsorbat zapusti adsorbent in uide v plinsko fazo. Termin *sorpcija* je nadpomenka obeh procesov.

Podobno kot površinska napetost je tudi adsorpcija posledica površinske energije. V notranjosti materiala so vsi atomi obkroženi z ustreznimi sosedi in tako so elektroni zunanjih lupin v kemijski vezi (ionski, kovalentni ali kovinski). Drugače je na površini snovi, kjer atomi niso popolnoma obdani s sosedi in lahko zato pritegnejo atome iz obdajajoče plinske faze. Podrobnosti vezave med adsorbentom in adsorbatom so sicer odvisne od vrste v reakciji nastopajočih atomov, a v splošnem je adsorpcija označena kot fizisorpcija ali kemisorpcija.

Pri fizisorpciji med adsorbentom in adsorbatom delujejo šibke van der Waalove vezi. Energija vezi je med 10 in 100 meV. Pri kemisorpciji so v igri kovalentne, ionske ali kovinske vezi, katerih energija je bistveno večja, med 1 in 10 eV. Zato velja, da je za razliko od kemisorpcije fizisorpcija reverzibilen proces, saj je energija vezi primerljiva s termično energijo pri sobni temperaturi in je zato verjetnost za termično desorpcijo precej velika.

Adsorpcijo ponavadi opišemo z izotermami, t.j. količino adsorbata na adsorbentu kot funkcijo tlaka adsorbata (oz. koncentracije, če govorimo o stiku med trdno snovjo in kapljevino) pri konstantni temperaturi. Temelje na tem področju je postavil Langmuir, čigar izoterma je še dandanes v uporabi za izračun pokritosti adsorbenta.

Langmuirjeva izoterma temelji na štirih predpostavkah:

da je površina adsorbenta uniformna in da med posameznimi adsorpcijskimi mesti ni razlike;

- da adsorbirani delci med seboj ne interagirajo;
- da se vsi delci adsorbirajo prek enakega mehanizma in
- da se pri adsorpciji ustvari le ena monoplast, t.j. da se delci adsorbata adsorbirajo le na prosti površini adsorbenta.

Te predpostavke so sicer le redko uresničene, a kljub temu je Langmuirjeva izoterma sestavni del mnogo modelov adsorpcije in se nasploh pojavlja pri površinski kinetiki in termodinamiki.

Adsorpcija (in desorpcija) potekata skozi naslednji mehanizem:



kjer je A atom iz plinske faze, S prosto adsorpcijsko mesto in AS zapolnjeno adsorpcijsko mesto oz. adsorbirani atom. Površinska pokritost θ je definirana kot delež zapolnjenih adsorpcijskih mest. Ravnotežna konstanta mehanizma je:

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)p}, \quad (2.18)$$

kjer je p parcialni tlak atomov v plinski fazi. Tako dobimo izraz za pokritost površine z adsorbatom iz plina:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2.19)$$

Pri majhnih parcialnih tlakih velja $\theta \approx Kp$, pri velikih tlakih pa $\theta \approx 1$.

Večina avtorjev [16-26] se strinja, da rekombinacija poteka po dveh možnih kanalih oz. mehanizmih. Pri obeh v reakciji sodeluje vsaj en atom, ki se je pred tem akomodiral (je površini oddal toliko energije, da njegova energija ustreza termični energiji pri temperaturi površine) in adsorbiral na površini. Pri Eley-Ridealovem (E-R) mehanizmu rekombinacije vpadni atom iz plinske faze trči neposredno ob adsorbirani atom na steni in se z njim združi v molekulo. Pri Langmuir-Hinshelwoodovem (L-H) mehanizmu pa molekula nastane, ko med procesom difuzije po površini srečata dva adsorbirana atoma.

Nekateri avtorji [27] pa govorijo še o tretjem procesu, t.i. rekombinaciji vročih atomov, ki je nekaj med mehanizmoma E-R in L-H. Pri tem gre tako kot pri mehanizmu E-R za reakcijo med akomodiranim, adsorbiranim atomom na površini in »vročim« t.j. neakomodiranim atomom iz plinske faze. Vendar pa slednji ne trči takoj ob adsorbirani atom, temveč podobno kot pri mehanizmu L-H difundira po površini, dokler ne najde partnerja za reakcijo, t.j. adsorbiran atom. Za razliko od mehanizma L-H pa se rekombinacija zgodi še preden se uspe vpadni atom akomodirati.

Strogo gledano bi morali omeniti še en mehanizem, pri katerem pa ne nastopajo adsorbirani atomi, temveč molekula nastane iz dveh atomov iz plinske faze, ki istočasno trčita ob isto mesto na površini. Atomi površine tako prevzamejo vlogo tretjega delca pri trku treh teles v plinski fazi. Vendar pa je to pri tlakih, ki so v uporabi, razmeroma malo verjeten dogodek. Njegovo pogostost lahko ocenimo, če izračunamo verjetnost, da se vsaj dva atoma znajdetata na majhnem delu površine v dovolj majhnem časovnem intervalu. Ustrezno majhna površina naj bo reda velikosti ploskve osnovne kristalne celice, torej 10^{-19} m^2 . Časovni interval τ , v katerem se mora najti drugi atom na tej površini, potem ko je nanjo že priletel prvi, ocenimo s časom, ki ga rabi atom, da preleti razdaljo, ki ustreza karakteristični dimenziji kristalne celice. Povprečna hitrost atomov v plinu je:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (2.20)$$

kar je za kisikove atome pri sobni temperaturi okrog 600 m/s . To pomeni, da bo časovni interval τ reda velikosti 10^{-12} s . Gostota toka atomov na površino je $j = 1/4 n \bar{v}$, kjer je n številska gostota atomov in je tipično reda velikosti $10^{21} / \text{m}^3$. Tako je gostota toka atomov reda velikosti $10^{23} / \text{m}^2 \text{ s}$. Povprečno število atomov, ki priletijo na enoto površine v danem časovnem intervalu, je:

$$\bar{N} = jS\tau = 10^{23} / \text{m}^2 \text{ s} \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 10^{-12} \text{ s} = 10^{-8}. \quad (2.21)$$

Verjetnost za obravnavani dogodek izrazimo z verjetnostma, da se v omenjenih pogojih bodisi znajde en atom bodisi se ne znajde noben atom:

$$P(N \geq 2) = 1 - P(N = 0) - P(N = 1) \quad (2.22)$$

Posamezne verjetnosti izračunamo po Poissonovi verjetnostni porazdelitvi:

$$P(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}, \quad (2.23)$$

kar nam da:

$$P(N \geq 2) = 1 - \exp(-10^{-8}) - 10^{-8} \exp(-10^{-8}) \quad (2.24)$$

To je pa praktično enako nič.

2.2. Teorija A. Gelba in S. K. Kima

Eden prvih poskusov celovitega teoretičnega opisa rekombinacije sta A. Gelb in S. H. Kim predstavila leta 1971 [16]. Avtorja modela predpostavljata, da se rekombinacija zgodi pri trku atoma iz plinske faze z adsorbiranim atomom, torej po Eley-Ridealovem mehanizmu. Prispevek Langmuir-Hinshelwoodovega mehanizma zanemarita.

Naj bo površina pokrita z aktivnimi mesti zgolj enega, j -tega tipa. Potem je hitrost reakcije, izražena kot število atomov R_j na površinsko enoto:

$$R_j = 2M_j\theta_j Z_j, \quad (2.25)$$

kjer je M_j število aktivnih mest j -tega tipa na površinsko enoto, θ_j pokritost mest j -tega tipa in Z_j tok atomov iz plinske faze na posamezen atom. Pokritost Q_j se izrazi iz Langmuirjeve adsorpcijske izoterme:

$$\theta_j = \frac{\lambda Q_j}{1 + \lambda Q_j}, \quad (2.26)$$

kjer je λ absolutna aktivnost, Q_j pa particijska funkcija za atom, ki je lokaliziran na mestu j -tega tipa. Glede na to, da je gostota prostih atomov v plinu v večini eksperimentalnih sistemov nizka (do okrog 10^{21} m^{-3}), je za λ približek idealnega plina ustrezen. Za particijsko funkcijo avtorja navedeta približek tridimenzionalnega harmoničnega oscilatorja. Tako pridemo do nabora enačb:

$$\lambda = n\Lambda^2, \quad (2.27)$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (2.28)$$

$$Q_j = q_j \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right), \quad (2.29)$$

$$q_j = \frac{\left(1 - \exp\left(-\frac{E_j^0}{3kT}\right)\right)^3}{\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{3kT}\right)\right)^3}, \quad (2.30)$$

kjer je n številna gostota prostih atomov v plinski fazi, Λ je termična de Brogliejeva valovna dolžina, h je Planckova konstanta, m masa atoma, T temperatura, E_j^0 je aktivacijska energija adsorpcije, ν_j pa povprečna frekvenca harmoničnega oscilatorja. Za dano gostoto atomov n je pokritost aktivnih mest θ_j monotona funkcija temperature. To sledi iz tega, da sta tako λ kot

Q_j monotono padajoči funkciji T . V nizkotemperaturni limiti naraste produkt λQ_j čez vse meje, tako da se pokritost približa 1:

$$\lim_{\lambda Q_j \rightarrow \infty} \theta_j = 1. \quad (2.31)$$

Reaktivni tok atomov Z_j se izrazi kot:

$$Z_j = gn \int f(\mathbf{v}) \sigma_j(\mathbf{v}) v_z d\mathbf{v}^3, \quad (2.32)$$

kjer je $f(\mathbf{v})$ Maxwelllova hitrostna porazdelitev, $\sigma(\mathbf{v})$ presek za reakcijo, v_z komponenta hitrosti, ki je pravokotna na površino, g pa statistični faktor, s katerim upoštevamo elektronsko degeneriranost atoma A v prostem in adsorbiranem stanju ter molekule A_2 . Za reakcijski presek je uporabljen približek trdih sfer:

$$\sigma_j(v) = \begin{cases} 0 & ; \frac{mv_z^2}{2} < E_j^* \\ \sigma_{0j} & ; \frac{mv_z^2}{2} > E_j^* \end{cases}, \quad (2.33)$$

kjer je E_j^* aktivacijska energija. Integriranje enačbe (2.32) potem da izraz:

$$Z_j = Z_0 g \sigma_j \exp\left(-\frac{E_j^*}{kT}\right), \quad (2.34)$$

kjer je $Z_0 = n(kT/h) \Lambda$ frekvenca trkov atomov iz plinske faze na enoto površine zida. Očitno je Z_j/Z_0 monotono naraščajoča funkcija temperature. Verjetnost za rekombinacijo je razmerje med R_j in Z_0 :

$$\gamma_j = \frac{R_j}{Z_0} = 2M_j \theta_j \frac{Z_j}{Z_0}. \quad (2.35)$$

Pri nizkih temperaturah, ko je $\theta_j \approx 1$ postane rekombinacijski koeficient:

$$\gamma_j \approx \gamma_j \geq 2M_j \frac{Z_j}{Z_0} = 2gM_j \sigma_{0j} \exp\left(-\frac{E_j^*}{kT}\right). \quad (2.36)$$

Rekombinacijski koeficient je monotono naraščajoča funkcija temperature in neodvisen od n . Tako je R_j linearno odvisen od n . Pri visokih temperaturah, ko je $\theta_j \ll 1$ in $E_j^*/kT \ll 1$ pa je:

$$\gamma_j \approx \gamma_j \geq 2gM_j \sigma_{0j} \lambda Q_j = 2gM_j \sigma_{0j} n \Lambda^3 q_j \exp\left(\frac{E_j^0}{kT}\right), \quad (2.37)$$

ki je monotono padajoča funkcija temperature in premo sorazmerna z gostoto atomov. Ustrezno je R_j kvadratno sorazmeren z n .

Iz obnašanja γ_j v obeh temperaturnih ekstremih avtorja modela sklepata, da ima γ_j maksimum pri vmesni temperaturi T_j . Tedaj enačbi (2.36) in (2.37) zapišemo tako:

$$\begin{aligned} \gamma_j &\approx \gamma_j^< & ; & T < T_j, \\ \gamma_j &\approx \gamma_j^> & ; & T > T_j. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Položaj in širina maksimuma γ_j sta odvisna od n in energijskih parametrov E_j^0 in E_j^* . Videti je mogoče, da velja:

$$\frac{\partial T_j}{\partial n} > 0, \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial T_j}{\partial E_j^0} > 0, \quad (2.40)$$

in:

$$\frac{\partial T_j}{\partial E_j^*} < 0, \quad (2.41)$$

enako pa se obnaša tudi širina maksimuma.

Avtorja posebno pozornost posvetita posebnim primerom, kjer so n in E_j^0/E_j^* tako veliki, da se temperaturno območje, kjer velja $\theta_j \approx 1$, prekriva s tistim, kjer velja $\exp(-E_j^*/kT) \approx 1$. Tedaj namesto maksimuma rekombinacijski koeficient v okolici prehodne temperature rekombinacijski koeficient dobi platojsko vrednost:

$$\gamma_j = 2gM_j\sigma_{0j}, \quad (2.42)$$

ki ni odvisna od gostote atomov in temperature stene.

V primeru, ko je površina sestavljena iz več kot enega tipa adsorpcijskih mest, je verjetnost za rekombinacijo vsota posameznih verjetnosti:

$$\gamma = \sum_j \gamma_j. \quad (2.43)$$

Avtorja v članku obravnavata primer, v katerem je površina pokrita z adsorpcijskimi mesti dveh tipov, ki se bistveno razlikujeta v energijskih parametrih, E_1^0 , E_2^0 , E_1^* , E_2^* . Tedaj sta maksimuma T_1 in T_2 posameznih rekombinacijskih koeficientov γ_1 in γ_2 razločno ločena. Ustrezno ima skupni rekombinacijski koeficient γ , ki je vsota obeh delnih rekombinacijskih koeficientov dva razločna maksimuma pri približno T_1 in T_2 ter en minimum pri T_m , ki leži med obema maksimuma:

$$T_1 > T_m > T_2. \quad (2.44)$$

Tako obstajajo štirje ločeni temperaturni režimi, ločeni s T_1 , T_m in T_2 . Izhajajoč iz izraza (2.35) so prevladujoči prispevki k rekombinacijskemu koeficientu pri vsakem temperaturnem območju:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad T > T_1 \quad \gamma &\approx \gamma_1^> = 2gM_1\sigma_{01}\lambda Q_1 \propto n \\ \text{(b)} \quad T_1 > T > T_m \quad \gamma &\approx \gamma_1^< = 2M_1 \frac{Z_1}{Z_0} \\ \text{(c)} \quad T_m > T > T_2 \quad \gamma &\approx \gamma_2^> = 2gM_2\sigma_{02}\lambda Q_2 \propto n \\ \text{(č)} \quad T_2 > T \quad \gamma &\approx \gamma_2^< = 2M_2 \frac{Z_2}{Z_0} \end{aligned} \quad (2.45)$$

V tem primeru kinetični red rekombinacije alternira med prvim in drugim. V režimu a) in c) je rekombinacija reakcija drugega reda, v režimu b) in č) pa reakcija prvega reda.

2.3. Model za rekombinacije Y. C. Kima in M. Boudarda

V tem poglavju sledi opis modela, ki sta ga predstavila Y. C. Kim in M. Boudard [23], za osnovo pa ga je v svojih teoretskih delih vzel tudi V. Guerra, ki je rekombinacijski koeficient računal s pomočjo simulacij Monte Carlo [17, 18, 20].

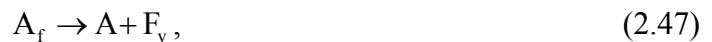
2.3.1. Opis sistema

Površina naj bo popolnoma pokrita z adsorpcijskimi mesti, ki atome zadržijo bodisi reverzibilno bodisi ireverzibilno. Adsorpcijo na reverzibilnih mestih povezujemo s fizisorpcijo, kjer je vez med atomom in podlago posledica Van der Waalsovih sil. Zaradi razmeroma šibkih vezi lahko fizisorbirani atomi difundirajo po površini oz. se lahko desorbirajo nazaj v plinsko fazo. Ireverzibilno adsorpcijo pa povezujemo s kemisorpcijo, kjer se pojavi prava kemijska vez med atomom in podlago. Model predpostavlja, da lahko kemisorbirani atom zapusti površino le, če pride do rekombinacije, t.j. kot sestavni del molekule.

Naj bo A atom v plinski fazi, A_f in A_s fizisorbirani in kemisorbirani atom, F_v prazno fizisorpcijsko mesto in S_v prazno kemisorpcijsko mesto. Osnovni procesi na površini so fizisorpcija:



desorpcija s fizisorpcijskih mest:



kemisorpcija:



Eley-Ridealova (E-R) rekombinacija:



difuzija fizisorbiranih atomov na kemisorpcijska mesta:



in Langmuir-Hinshelwoodova (L-H) rekombinacija:



Reakcije, ki jih model predpostavlja, so torej fizisorpcija (2.46), desorpcija s fizisorpcijskih mest (2.47), kemisorpcija (2.48), E-R rekombinacija (2.49), površinska difuzija atoma s fizisorpcijskega na kemisorpcijsko mesto (2.50) in L-H rekombinacija (2.51).

Delna zasedenost adsorpcijskih mest

Število atomov v plinski fazi označimo z $[A]$. V dani prostornini naj bo konstantno, prav tako naj se s časom ne spreminja tok atomov A na površino. Podobno kot smo označili število

atomov v plinski fazi, označimo z $[\tilde{A}_f]$ in $[\tilde{A}_s]$ število fizisorbiranih in kemisorbiranih atomov na površini, s $[\tilde{F}_v]$ in $[\tilde{S}_v]$ pa število prostih fizisorpcijskih in kemisorpcijskih mest na površini. Tako je $[\tilde{F}] = [\tilde{F}_v] + [\tilde{A}_f]$ število vseh fizisorpcijskih mest in $[\tilde{S}] = [\tilde{S}_v] + [\tilde{A}_s]$ število vseh kemisorpcijskih mest. Model predpostavlja, da sta $[\tilde{F}_v]$ in $[\tilde{S}_v]$ lastnosti površine in tudi znani števili.

Časovni potek števila fizisorbiranih in kemisorbiranih mest na površini zaradi delovanja opisanih procesov (2.46) - (2.51) izračunamo iz diferencialnih enačb:

$$\frac{d}{dt}[\tilde{A}_f] = [\tilde{A}][\tilde{F}_v]\tilde{k}_1 - [\tilde{A}_f]\tilde{k}_2 - [\tilde{A}_f][\tilde{S}_v]\tilde{k}_5 - [\tilde{A}_f][\tilde{A}_s]\tilde{k}_6 \quad (2.52)$$

in:

$$\frac{d}{dt}[\tilde{A}_s] = [\tilde{A}][\tilde{S}_v]\tilde{k}_3 - [\tilde{A}][\tilde{A}_s]\tilde{k}_4 + [\tilde{A}_f][\tilde{S}_v]\tilde{k}_5 - [\tilde{A}_f][\tilde{A}_s]\tilde{k}_6, \quad (2.53)$$

kjer je \tilde{k}_1 hitrost adsorpcije na atom in na fizisorpcijsko mesto, \tilde{k}_2 je hitrost desorpcije na desorpcijsko mesto, \tilde{k}_3 je hitrost adsorpcije na atom na kemisorpcijsko mesto, \tilde{k}_4 je hitrost E-R rekombinacije na kemisorpcijsko mesto, \tilde{k}_5 je hitrost polnjenja kemisorpcijskih mest zaradi površinske difuzije atomov na fizisorbiran atom in na kemisorpcijsko mesto in \tilde{k}_6 je hitrost L-H rekombinacije na fizisorbiran atom na kemisorpcijsko mesto.

Za potrebe nadaljnjega računa definirajmo število adsorpcijskih mest in adsorbiranih atomov na površinsko enoto, število atomov v plinski fazi pa na prostorninsko enoto. Naj bo posoda cilindrična cev polmera R_t in dolžine L . Potem bodo na novo definirane količine:

$$[A_f] = \frac{[\tilde{A}_f]}{2\pi R_t L}, \quad [A_s] = \frac{[\tilde{A}_s]}{2\pi R_t L}, \quad (2.54)$$

$$[F_v] = \frac{[\tilde{F}_v]}{2\pi R_t L}, \quad [S_v] = \frac{[\tilde{S}_v]}{2\pi R_t L}, \quad (2.55)$$

$$[A] = \frac{[\tilde{A}]}{\pi R_t^2 L} \quad (2.56)$$

in $[F] = [F_v] + [A_f]$ ter $[S] = [S_v] + [A_s]$. Upoštevajoč nove definicije postaneta enačbi (2.52) in (2.53) tedaj:

$$\frac{d}{dt}[A_f] = [A][F_v]k_1 - [A]k_2 + [A_f][S_v]k_5 - [A_f][A_s]k_6 \quad (2.57)$$

in:

$$\frac{d}{dt}[A_s] = [A][S_v]k_3 - [A][A_s]k_4 + [A_f][S_v]k_5 - [A_f][A_s]k_6, \quad (2.58)$$

kjer so novi koeficienti hitrosti:

$$\begin{aligned}
k_1 &= (\pi R_i^2 L) \tilde{k}_1, \\
k_2 &= \tilde{k}_2, \\
k_3 &= (\pi R_i^2 L) \tilde{k}_3, \\
k_4 &= (\pi R_i^2 L) \tilde{k}_4, \\
k_5 &= (2\pi R_i L) \tilde{k}_5, \\
k_6 &= (2\pi R_i L) \tilde{k}_6.
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Merske enote koeficientov k_1 , k_3 in k_4 so m^3s^{-1} , k_5 in k_6 m^2s^{-1} in k_2 s^{-1} . Zavoljo preglednosti vpeljimo namesto koeficientov k_i hitrosti reakcij, ki so vse izražene v s^{-1} :

$$\begin{aligned}
r_1 &= [\text{A}]k_1, \\
r_2 &= k_2, \\
r_3 &= [\text{A}]k_3, \\
r_4 &= [\text{A}]k_4, \\
r_5 &= [\text{F}]k_5, \\
r_6 &= [\text{F}]k_6.
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Nato definirajmo še zasedenost adsorpcijskih mest:

$$\theta_f = \frac{[\text{A}_f]}{[\text{F}]} \quad \text{in} \quad \theta_s = \frac{[\text{A}_s]}{[\text{S}]} \tag{2.61}$$

Enačbi (2.57) in (2.58) delimo s [F] in [S]:

$$\frac{d\theta_f}{dt} = (1-\theta_f)r_1 - \theta_f r_2 - \theta_f (1-\theta_s) \frac{[\text{S}]}{[\text{F}]} r_5 - \theta_f \theta_s \frac{[\text{S}]}{[\text{F}]} r_6 \tag{2.62}$$

in:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = (1-\theta_s)r_3 - \theta_s r_4 + \theta_f (1-\theta_s) \frac{[\text{S}]}{[\text{F}]} r_5 - \theta_f \theta_s r_6 \tag{2.63}$$

2.3.2. Verjetnost za rekombinacijo

Hitrost izgubljanja atomov ob steni je:

$$\left. \frac{d[\tilde{\text{A}}]}{dt} \right|_{\text{stena}} = -([\tilde{\text{A}}][\tilde{\text{F}}_v] \tilde{k}_1 - [\tilde{\text{A}}_f] \tilde{k}_2 + [\tilde{\text{A}}][\tilde{\text{S}}_v] \tilde{k}_3 + [\tilde{\text{A}}][\tilde{\text{A}}_s] \tilde{k}_4) \tag{2.64}$$

Upoštevajoč nove definicije količin in koeficientov dobimo:

$$\left. \frac{d[\text{A}]}{dt} \right|_{\text{stena}} = -\frac{2}{R_i} ([\text{A}][\text{F}_v] k_1 - [\text{A}_f] k_2 + [\text{A}][\text{S}_v] k_3 + [\text{A}][\text{A}_s] k_4) \tag{2.65}$$

Člene v zgornjem izrazu povzamemo z rekombinacijskim koeficientom γ :

$$\left. \frac{d[A]}{dt} \right|_{\text{stena}} = -\frac{\bar{v}_A \gamma}{2R_t} [A], \quad (2.66)$$

kjer je $\bar{v}_A = \sqrt{8kT/\pi M_A}$ termična hitrost atomov, M_A masa atomov, T pa temperatura plina. Faktor $2/R_t$, ki se pojavlja pred izrazom na desni, je razmerje med površino in prostornino posode. Efektivni rekombinacijski koeficient za stene, ki niso idealno gladke, dobimo tako, da rekombinacijski koeficient pomnožimo s faktorjem hrapavosti stene ξ , ki je razmerje med dejansko površino in geometrijsko vrednostjo $2\pi R_t L$, torej $\gamma = \xi \gamma$.

Upoštevajoč, da je tok atomov na steno:

$$\phi_A = \frac{1}{4} \bar{v}_A [A] \quad (2.67)$$

in izraze za hitrosti reakcij, dobimo izraz za rekombinacijski koeficient:

$$\gamma = \frac{1}{\phi_A} ([F_v] r_1 - [A_f] r_2 + [S_v] r_3 + [A_s] r_4). \quad (2.68)$$

Ta izraz lahko poenostavimo, če upoštevamo, da sta v stacionarnem stanju zasedenosti \mathcal{G}_f in \mathcal{G}_s konstantni. Tako iz izrazov (2.57) in (2.58) dobimo:

$$[F_v] r_1 - [A_f] r_2 = [A_f] [S_v] k_5 + [A_f] [A_s] k_6 \quad (2.69)$$

in

$$[S_v] r_3 = [A_s] r_4 - [A_f] [S_v] k_5 + [A_f] [A_s] k_6. \quad (2.70)$$

Iz (2.68) potem dobimo:

$$\gamma = \frac{2[A_s](r_4 + \theta_f r_6)}{\phi_A} = \gamma^{\text{E-R}} + \gamma^{\text{L-H}}. \quad (2.71)$$

Tako v rekombinacijskem koeficientu dobimo ločena prispevka za rekombinaciji E-R in L-H:

$$\gamma^{\text{E-R}} = \frac{2[A_s] r_4}{\phi_A} \quad (2.72)$$

in:

$$\gamma^{\text{L-H}} = \frac{2[A_s] \theta_f r_6}{\phi_A}. \quad (2.73)$$

Omenjeni izrazi sicer veljajo le za primere, ko je rekombinacijski koeficient mnogo manjši od 1, sicer je predpostavka, da sta tok atomov na površino in zasedenosti adsorpcijskih mest konstantni, v nasprotju s predpostavko, da je konstantno tudi število atomov v sistemu (tej zadregi se sicer izognemo, če pri namesto zaprtega obravnavamo pretočni sistem).

Izraza (2.66) lahko izpeljemo tudi iz definicije rekombinacijskega koeficienta:

$$\gamma = 1 - \frac{\phi_{\text{ex}}}{\phi_{\text{in}}}, \quad (2.74)$$

kjer smo s ϕ_{in} označili tok atomov, ki teče proti steni in s ϕ_{ex} tok atomov, ki se odbije od stene. Tok atomov, ki površino zapuščajo zaradi desorpcije, je $[A_f] k_2$, preostali prispevek pa

predstavljajo atomi, ki se ob s stiku s steno ne absorbirajo oz. rekombinirajo. Površinska gostota fizisorbiranih atomov je $[F_v][A]k_1$, kemisorbiranih atomov $[S_v][A]k_3$ in površinska gostota rekombinajočih atomov je $[A][A_s]k_4$. Odbiti tok atomov je vsota teh izrazov in tako je izraz za rekombinacijski koeficient:

$$\gamma = \frac{-[F_v][A]k_1 + [A_f]k_2 - [S_v][A]k_3 - [A][A_s]k_4}{\phi_A}. \quad (2.75)$$

2.3.3. Koeficienti hitrosti osnovnih procesov

Za izračun rekombinacijskega koeficienta je treba poznati vrednosti koeficientov k_i , ki nastopajo v izrazu zanj, oz. je treba poznati lastnosti elementarnih procesov, ki jih koeficienti označujejo.

Gostota adsorpcijskih mest

Model obravnava fizisorpcijska in kemisorpcijska mesta s polmerom a . Predpostavlja tudi, da je površina popolnoma pokrita z adsorpcijskimi mesti. Razdalja med dvema sosednjima adsorpcijskima mestoma je torej $2a$. Tako velja:

$$([F] + [S])\pi a^2 = 1. \quad (2.76)$$

Načeloma je kemisorpcijskih mest bistveno manj kot fizisorpcijskih [23]. Naj bo $2b$ razdalja med dvema kemisorpcijskima mestoma. Tako je delež površine pokrit s kemisorpcijskimi mesti:

$$\varphi = \frac{[S]}{[F] + [S]} \square \frac{a^2}{b^2} \quad (2.77)$$

Fizisorpcija

Naj bo $k_1^{0'}$ verjetnost za lepljenje na fizisorpcijska mesta, t.j. verjetnost, da se atom, ki prileti na prazno fizisorpcijsko mesto, adsorbira na njem. To lahko zapišemo kot:

$$k_1^{0'} = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_f}{RT_w}\right) \quad (2.78)$$

kjer je k_1^0 sterični faktor, E_f aktivacijska energija za fizisorpcijo, R plinska konstanta, T_w pa temperatura plina zelo blizu površine, za katero predpostavimo, da je enaka temperaturi stene. Model poleg tega predpostavi tudi, da sta $k_1^0 = 0$ in $E_f = 0$, tako da je $k_1^{0'} = 1$.

Verjetnost, da se bo atom, ki prileti na steno, adsorbiral na fizisorpcijskem mestu k_1' , je tako enaka deležu fizisorpcijskih mest na površini:

$$k_1' = k_1^{0'}(1 - \varphi) \quad (2.79)$$

kjer je $1-\varphi = [F]/([F]+[S])$. Ta verjetnost je tudi enaka gostoti toka atomov na površino v primeru, ko so vsa fizisorpcijska mesta prosta:

$$k_1' = \frac{[A][F]k_1}{\phi_A} \quad (2.80)$$

Hitrost reakcije r_1 je tako:

$$r_1 = [N]k_1 = \frac{k_1^0 \phi_A}{[F]} \quad (2.81)$$

Termična desorpcija

Hitrost termične desorpcije označuje koeficient k_2 :

$$r_2 = k_2 = \tau_d^{-1} = \nu_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT_w}\right) \quad (2.82)$$

kjer je ν_d frekvenčni faktor nihanja atomov v smeri pravokotno na steno, E_d pa aktivacijska energija za desorpcijo.

Kemisorpcija

Izračun hitrosti kemisorpcije r_3 , je podoben kot za fizisorpcijo r_1 . Naj bo torej k_3' verjetnost, da se bo vpadni atom kemisorbiral na prazni površini in naj bo $k_3^{0'}$ verjetnost za lepljenje na kemisorpcijska mesta:

$$k_3^{0'} = k_3^0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT_w}\right), \quad (2.83)$$

kjer je E_s aktivacijska energija za kemisorpcijo. Tako kot pri fizisorpciji model privzame $k_3^0 = 0$ in $E_s = 0$, tako da je $k_3^{0'} = 1$. Koeficient k_3' je gostota toka atomov na površino, ki se kemisorbira v primeru, ko so vsa kemisorpcijska mesta prosta:

$$k_3' = \frac{[N][S]k_3}{\phi_A}. \quad (2.84)$$

To pa je enako deležu, ki ga med vsemi adsorpcijskimi mesti predstavljajo kemisorpcijska mesta:

$$k_3' = k_3^{0'} \varphi, \quad (2.85)$$

in končno:

$$r_3 = [A]k_3 = \frac{k_3' \phi_A}{[S]}. \quad (2.86)$$

Rekombinacija E-R

Naj bo k'_4 verjetnost, da atom iz plinske faze prileti na že zasedeno kemisorpcijsko mesto. Tedaj je hitrost E-R rekombinacij na kemisorpcijsko mesto kar hitrost adsorpcije na kemisorpcijskih mestih, pomnožena z verjetnostjo k'_4 :

$$r_4 = [A]k_4 = r_3k'_4 \quad (2.87)$$

Hkrati pa velja:

$$k'_4 = k_4^0 \exp\left(-\frac{E_r}{RT_w}\right), \quad (2.88)$$

kjer je k_4^0 sterični faktor, E_r pa aktivacijska energija za rekombinacijo.

Površinska difuzija

Fizisorbirani atom se lahko izgubi s termalno desorpcijo, difundirajo na kemisorpcijsko mesto ali L-H rekombinacijo (ki je sicer eden od možnih poddogodkov difuzije na kemisorpcijsko mesto). Prvi mehanizem se dogaja s hitrostjo k_2 na fizisorbirani atom, drugi s hitrostjo $[\tilde{S}_v]k'_5 = [S_v]k_5$ na fizisorbirani atom, tretji pa s hitrostjo $k_6[A_s]$. Verjetnost, da fizisorbirani atom med difuzijo po površini posledično doseže kemisorpcijsko mesto, je tako:

$$k'_5 = \frac{k_5[S_v]}{k_2 + k_5[S_v] + k_6[A_s]} = k_5[S_v]\tau_A, \quad (2.89)$$

kjer je:

$$\tau_A = (k_2 + k_5[S_v] + k_6[A_s])^{-1} \quad (2.90)$$

življenjski čas fizisorbiranega atoma na površini. Koeficient k'_5 je odvisen od stanja stene. Če so npr. vsa kemisorpcijska mesta zasedena, je $[S_v] = 0$ in tako $k'_5 = 0$. V obratnem primeru, ko so vsa kemisorpcijska mesta prosta ($[A_s] = 0$), hkrati pa tudi ni termične desorpcije, ($k_2 = 0$), je $k'_5 = 1$, kar pomeni, da bo vsak fizisorbirani atom lahko dosegel kemisorpcijsko mesto. Pri temperaturah stene $T_w \geq 300$ K pa je življenjski čas atoma na površini v veliki meri odvisen od termalne desorpcije.

Naj bo τ_D povprečni čas med skoki atoma od enega do sosednjega fizisorpcijskega mesta. Difuzijski koeficient je potem:

$$D_s = \frac{l^2}{4\tau_D}, \quad (2.91)$$

kjer je $l = 2a$ razdalja med dvema fizisorpcijskima mestoma. Če atom v določenem časovnem intervalu t zaradi difuzije N -krat preskoči na sosednja mesta, se od začetka poti do konca premakne za:

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (2.92)$$

Če je dolžina vsakega skoka l , je povprečna razdalja, ki jo atom opravi v času t :

$$\Lambda_D^2 = \langle |\Delta \mathbf{r}^2| \rangle = \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle = N r_i^2 = \frac{t}{\tau_D} r_i^2 = \frac{t}{\tau_D} l^2. \quad (2.93)$$

Tako je torej $\Lambda_D^2 = (t/\tau_D l^2) = 4D_s t$ in:

$$\Lambda_D = \sqrt{4D_s t} \quad (2.94)$$

Povprečni čas med posameznimi skoki je:

$$\tau_D = v_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D}{RT_w}\right), \quad (2.95)$$

kjer je v_D frekvenca, s katero fizisorbirani atom niha vzporedno s površino, E_D pa je potencialna prepreka za difuzijo. Upoštevajoč le termalno desorpcijo kot način izgube fizisorbiranega atoma, je povprečna razdalja, ki jo ta prepotuje na površini:

$$\Lambda_D = \sqrt{4D_s \tau_d}, \quad (2.96)$$

kjer je:

$$D_s = a^2 v_D \exp\left(-\frac{E_D}{RT_w}\right). \quad (2.97)$$

Verjetnost za kemisorpcijo je tako odvisna od tega, kako velika je razdalja med kemisorpcijskim mestom in fizisorpcijskim mestom, na katerega je priletel atom iz plinske faze. Okrog kemisorpcijskih mest, ki so med seboj oddaljene za $2b$, nastanejo efektivna zbirna območja premera $2\Lambda_D$. Verjetnost, da do fizisorpcije pride v bližini kemisorpcijskega mesta, je:

$$k' = \begin{cases} 1 & ; \quad \Lambda_D > b \\ \frac{\Lambda_D^2 - a^2}{b^2 - a^2} & ; \quad a \leq \Lambda_D \leq b, \\ 0 & ; \quad \Lambda_D < a \end{cases} \quad (2.98)$$

kjer je $\pi(\Lambda_D^2 - a^2)$ fizisorpcijska površina v zbirnem območju, $\pi(b^2 - a^2)$ pa celotna fizisorpcijska površina. V primeru, ko je $\Lambda_D \leq b$, doseže kemisorpcijsko mesto le četrtnina tistih atomov, ki se fizisorbirajo v zbirnem območju, glede na to, da je neusmerjeni difuzijski tok v dano smer $j = n\bar{v}/4$, kjer je j gostota toka delcev, n številska gostota delcev in \bar{v} povprečna hitrost delcev. Tako je torej verjetnost, da fizisorbirani atom prispe do kemisorpcijskega mesta za primer $a \leq \Lambda_D \leq b$:

$$k'_D = \frac{1}{4} k' = \frac{1}{4} \frac{\Lambda_D^2 - a^2}{b^2 - a^2}. \quad (2.99)$$

Ko zamenjamo Λ_D , D_s in τ_d ter upoštevamo $\frac{a^2}{b^2 - a^2} = \frac{[S]}{[F]}$, dobimo:

$$k'_D = \frac{[S]}{[F]} \left[\frac{v_D}{v_d} \exp\left(\frac{E_d - E_D}{RT_w}\right) - \frac{1}{4} \right]. \quad (2.100)$$

Verjetnost, da fizisorbirani atom prispe na prazno kemisorpcijsko mesto, je:

$$k'_S = k'_D \frac{[S_v]}{[S]}, \quad (2.101)$$

kjer je:

$$k'_D = \begin{cases} 1 & ; \quad \Lambda_D > b \\ \frac{[S]}{[F]} \left[\frac{v_D}{v_d} \exp\left(\frac{E_d - E_D}{RT_w}\right) - \frac{1}{4} \right] & ; \quad a \leq \Lambda_D \leq b. \\ 0 & ; \quad \Lambda_D < a \end{cases} \quad (2.102)$$

Upoštevajoč (2.89) dobimo:

$$k'_S = \frac{k'_S}{[S_v] \tau_A} = \frac{k'_D}{\tau_A [S]}, \quad (2.103)$$

od tod pa še hitrost:

$$r'_S = [F] k'_S = \frac{k'_D [F]}{\tau_A [S]}. \quad (2.104)$$

Rekombinacija L-H

Kot pri prejšnjem podpoglavju je verjetnost, da fizisorbirani atom doseže kemisorpcijsko mesto in se tam rekombinira:

$$k'_6 = \frac{k_6 [A_s]}{k_2 + k_5 [S_v] + k_6 [A_s]} = k_6 [A_s] \tau_A \quad (2.105)$$

V primeru, ko so vsa kemisorpcijska mesta prosta, $[S_v] = 0$, in ko ni desorpcije, $k_2 = 0$, postane $k'_6 = 1$, t.j. fizisorbirani atom vedno doseže kemisorpcijsko mesto in se potem tam rekombinira. Še več, če ni desorpcije, potem je vsota $k'_5 + k'_6 = (k_5 [S_v] + k_6 [A_s]) \tau_A = 1$, kar pomeni, da se bo fizisorbirani atom bodisi adsorbiral na kemisorpcijskem mestu, bodisi se bo rekombiniral prek L-H procesa.

Verjetnost k'_6 se izračuna podobno kot k'_5 . Verjetnost, da atom difundira do zasedenega kemisorpcijskega mesta, je:

$$k'_S = k'_D \frac{[A_s]}{[S]} \quad (2.106)$$

Verjetnost, da atom difundira do zasedenega kemisorpcijskega mesta in se tam rekombinira, pa je:

$$k'_6 = k'_S k'_4 \quad (2.107)$$

pri čemer model predpostavlja, da je verjetnost za sam proces rekombinacije enaka pri obeh mehanizmih rekombinacije. Odvisna je torej zgolj od vezavne energije kemisorpcijskega mesta, ne pa od načina, kako je drugi atom prispel do zasedenega mesta.

Hitrost L-H rekombinacije je torej:

$$r_6 = [F]r_6 = [F] \frac{k_6'}{[A_s] \tau_A} = \frac{k_D' k_4'}{\tau_A} \frac{[F]}{[S]} = k_4' r_5 \quad (2.108)$$

2.3.4. Analitična rešitev

Rekombinacija E-R

Zaradi preprostosti začnimo pri obravnavi sistema, kjer ni površinske difuzije in posledično L-H rekombinacije. Torej, $r_5 = r_6 = 0$. V tem primeru izraza (2.57) in (2.58) nista sklopljena in tako sta sistema fizisorpcijskih in kemisorpcijskih mest med seboj neodvisna. Imata celo enostavni analitični rešitvi:

$$\theta_f(t) = \frac{r_1}{r_1 + r_2} + \left(\theta_{f0} - \frac{r_1}{r_1 + r_2} \right) e^{-(r_1 + r_2)t}, \quad (2.109)$$

$$\theta_s(t) = \frac{r_3}{r_3 + r_4} + \left(\theta_{s0} - \frac{r_3}{r_3 + r_4} \right) \exp^{-(r_3 + r_4)t}, \quad (2.110)$$

kjer sta θ_0 in θ_{s0} deleža pokritosti fizisorpcijskih in kemisorpcijskih mest ob času $t = 0$. Izraza opisujeta časovni razvoj ravnotežij med fizisorpcijo ter desorpcijo in kemisorpcijo ter rekombinacijo.

Ravnovesno stanje zasedenosti adsorpcijskih mest je:

$$\theta_f = \frac{r_1}{r_2 + r_1}, \quad (2.111)$$

$$\theta_s = \frac{r_3}{r_3 + r_4}. \quad (2.112)$$

Verjetnost za rekombinacijo je podana v (2.71). Upoštevajoč (2.85) – (2.88) in (2.112) dobimo:

$$\gamma^{E-R} = \frac{2\phi k_3^0 k_4^0 \exp\left(-\frac{E_r}{RT_w}\right)}{1 + k_4^0 \exp\left(-\frac{E_r}{RT_w}\right)}. \quad (2.113)$$

Verjetnost za E-R rekombinacijo ni odvisna od tlaka in je eksponentno odvisna od T_w^{-1} :

$$\gamma^{E-R} \approx \exp\left(-\frac{E_r}{RT_w}\right). \quad (2.114)$$

Ta približek preneha veljati pri zelo visokih temperaturah stene, ko se γ^{E-R} asimptotično bliža vrednosti 1.

Rekombinacija L-H

Pri obravnavi sistema, kjer poteka tudi L-H mehanizem rekombinacije, moramo upoštevati vse procese (2.46) – (2.51) in predpostaviti, da temperatura stene ni previsoka in je pogoj $k_4' = k_4^0 \exp(-E_r/RT_w) \approx 1$ izpolnjen.

Ravnovesna stanja zasedenosti adsorpcijskih mest so tedaj:

$$\theta_s = \frac{r_3 + \theta_f r_5}{r_3 + r_4 + \theta_f r_5 + \theta_f r_6}. \quad (2.115)$$

Upoštevajoč, da je $r_6 = k_4' r_3$ in $r_4 = k_4' r_3$, dobimo:

$$\theta_f (r_5 + r_6) = \theta_f r_5 (1 + k_4') \approx \theta_f r_5, \quad (2.116)$$

nato:

$$r_3 + r_4 = r_3 (1 + k_4') \approx r_3, \quad (2.117)$$

In naposled:

$$\theta_s \approx \frac{r_3 + \theta_f r_5}{r_3 + \theta_f r_5} = 1. \quad (2.118)$$

Torej, skoraj vsa kemisorpcijska mesta so zasedena. Ravnovesno stanje zasedenosti fizisorpcijskih mest dobimo iz izraza (2.61) in zahteve:

$$\frac{d\theta_f}{dt} = 0. \quad (2.119)$$

Upoštevajoč, da je:

$$\theta_f \theta_s \frac{[S]}{[F]} r_5 - \theta_f \theta_s \frac{[S]}{[F]} = \theta_s \theta_f \frac{[S]}{[F]} r_5 (1 - k_4'), \quad (2.120)$$

kar pa je spet:

$$\theta_s \theta_f \frac{[S]}{[F]} r_5 (1 - k_4') \approx \theta_f \theta_s \frac{[S]}{[F]} r_5, \quad (2.121)$$

lahko zapišemo enačbo (2.119) kot:

$$0 = (1 - \theta_f) r_1 - \theta_f r_2 - \theta_f (1 - \theta_s) \frac{[S]}{[F]} r_5. \quad (2.122)$$

Upoštevamo, da je:

$$r_5 = \frac{k'_D [F]}{\tau_A [S]} \square k'_D r_2 \frac{[F]}{[S]} \quad (2.123)$$

in izraz (2.122) postane:

$$0 \square (1 - \theta_f) r_1 - \theta_f r_2 - \theta_f k'_D r_2 (1 - \theta_s). \quad (2.124)$$

Tu upoštevamo še pogoj $\theta_s \square 1$ in naposled dobimo izraz za ravnovesno stanje zasedenosti fizisorpcijskih mest:

$$\theta_f \square \frac{r_1}{r_1 + r_2}. \quad (2.125)$$

Z izračunanimi vrednostmi θ_f , r_5 in približkom $\tau_A \square r_2^{-1}$ lahko približno ocenimo verjetnost za L-H rekombinacijo (2.73):

$$\gamma^{L-H} \square \frac{2}{\phi_A} \frac{r_1}{r_1 + r_2} r_2 k'_D k'_4 [F]. \quad (2.126)$$

Če upoštevamo izraz za r_1 (2.81), dobimo:

$$\gamma^{L-H} \square 2k'_1 \frac{r_2}{r_1 + r_2} k'_D k'_4. \quad (2.127)$$

To je torej končni izraz za rekombinacijski koeficient L-H rekombinacije, ki pa zahteva poznavanje steričnih faktorjev in aktivacijskih energij osnovnih procesov (2.46) - (2.51). Za dejanske sisteme pa ti parametri niso vedno znani, zato je moč izračunati obnašanje verjetnosti za rekombinacijo le v določenih limitnih primerih.

Rekombinacija L-H pri visokih temperaturah stene

Pri visokih temperaturah stene je termična desorpcija zelo učinkovita in zbirna območja se ne prekrivajo, $k'_D < 1$, kar sovпада z nizko zasedenostjo fizisorpcijskih mest:

$$\theta_f \approx \frac{r_1}{r_1 + r_2} \approx \frac{r_1}{r_2}. \quad (2.128)$$

Ker je $\theta_f \square 1$ namreč velja $r_2 \square r_1$. Iz izraza za verjetnost za rekombinacijo (2.127) dobimo:

$$\gamma^{L-H} \approx 2k'_1 k'_D k'_4 = 2k_1^{0'} (1 - \varphi) k'_D k'_4 \quad (2.129)$$

Upoštevajoč izraza za φ (2.77) in k'_D (2.102) dobimo:

$$\gamma^{L-H} \approx 2k_1^{0'} \varphi \frac{v_D}{v_d} k_4^0 \exp\left(\frac{E_d - E_D - E_r}{RT_w}\right) \quad (2.130)$$

Ker se z nižanjem temperature stene zbirna področja kemisorpcijskih mest širijo, bi bilo pričakovati, da bo L-H rekombinacija bolj učinkovita pri nizkih temperaturah. Vendar to velja le, ko je imenovalec v eksponentu večji od nič, $E_d - E_D - E_r > 0$. Če je aktivacijska energija za rekombinacijo prevelika, pa je temperaturno obnašanje ravno obratno. Takrat je namreč imenovalec manjši od nič, $E_d - E_D - E_r < 0$, in tako je verjetnost za rekombinacijo manjša pri višjih temperaturah stene kljub večanju zbirnih področij kemisorpcijskih mest. V tem primeru

večanje zbirnih mest ne odtehta manjšanja verjetnosti za rekombinacijo k'_4 , ko se dva atoma srečata na kemisorpcijskem mestu.

Primerjavo med učinkovitostjo E-R in L-H mehanizmov za rekombinacijo nazorno pokaže razmerje:

$$\frac{\gamma^{L-H}}{\gamma^{E-R}} \approx \frac{k_1^{0'}}{k_3^{0'}} \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{v_D}{v_d} \exp\left(\frac{E_d - E_D}{RT_w}\right) \quad (2.131)$$

Z naraščanjem temperature postane E-R mehanizem bolj učinkovit.

Naj bo γ_0^{E-R} verjetnost za E-R rekombinacijo v idealnem primeru, ko so vsa adsorpcijska mesta na površini kemisorpcijska mesta. Podobno naj bo γ_0^{L-H} verjetnost za L-H rekombinacijo v primeru, kjer je površina popolnoma prekrita s fizisorpcijskimi mesti (kemisorpcijska mesta, na katerih poteka rekombinacija, so na vrhu fizisorpcijskih mest) in $k'_D = 1$, tako da vsi fizisorbirani atomi prispejo do kemisorpcijskih mest. V limitnem primeru visokih temperatur stene je:

$$\gamma_0^{E-R} \approx 2k'_4 k_3^{0'} \quad (2.132)$$

in:

$$\gamma_0^{L-H} \approx 2k_1^{0'} k'_4. \quad (2.133)$$

Tako dobimo:

$$\gamma = k'_D (1-\varphi) \gamma_0^{L-H} + \varphi \gamma_0^{E-R} \quad (2.134)$$

L-H rekombinacija pri vmesnih temperaturah

Za razpon vmesnih temperatur so značilna dovolj velika zbirna področja kemisorpcijskih mest, da je $k'_D = 1$, hkrati pa je zasedenost fizisorpcijskih mest relativno majhna, tako da je $\theta_f \ll r_1/r_2$, kot v prejšnjem primeru. V tem primeru se γ^{L-H} določi iz (2.129), kjer je $k'_D = 1$, γ^{E-R} pa iz (2.132). Učinkovitost oz. pomembnost obeh procesov spet pokaže razmerje:

$$\frac{\gamma^{L-H}}{\gamma^{E-R}} \ll \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{k_1^{0'}}{k_3^{0'}}. \quad (2.135)$$

V primeru, ko sta verjetnostna koeficienta za lepljenje na fizisorpcijska in kemisorpcijska mesta enaka, postane razmerje obeh rekombinacijskih koeficientov enako razmerju deležema površine, pokrite s fizisorpcijskimi in kemisorpcijskimi mesti:

$$\frac{\gamma^{L-H}}{\gamma^{E-R}} \ll \frac{1-\varphi}{\varphi}. \quad (2.136)$$

Glede na predpostavko, da sta aktivacijski energiji za E-R in L-H procesa enaki, je razmerje $\gamma^{L-H}/\gamma^{E-R}$ enako kar razmerju verjetnosti, da atom prileti na fizisorpcijsko ali kemisorpcijsko mesto. Kot v prejšnjem podpoglavju velja:

$$\gamma \ll (1-\varphi) \gamma_0^{L-H} + \varphi \gamma_0^{E-R} = (1-\varphi) 2k_1^{0'} k'_4 + \varphi 2k_3^{0'} k'_4. \quad (2.137)$$

Ob predpostavki $k_1^{0'} = k_3^{0'}$ se zgornji izraz poenostavi v:

$$\gamma \approx 2k_1^0 k_4' \quad (2.138)$$

V področju vmesnih temperatur tako velja:

$$\gamma \propto k_4' \propto \exp\left(-\frac{E_r}{KT_w}\right) \quad (2.139)$$

Temperaturna odvisnost rekombinacijskega koeficienta je očitno enaka kot za čisto E-R rekombinacijo, kar ni presetljivo, saj vsi fizisorbirani atomi končajo v kemisorpcijskih mestih.

L-H rekombinacije pri nizkih temperaturah

Pri nizkih temperaturah stene velja $k_D' = 1$ in:

$$\gamma^{L-H} \approx \frac{2}{\phi_A} \frac{r_1}{r_1 + r_2} r_2 k_4' [F]. \quad (2.140)$$

Zasedenost fizisorpcijskih mest gre proti 1:

$$g_f \approx \frac{r_1}{r_1 + r_2} \rightarrow 1. \quad (2.141)$$

In zato:

$$\gamma^{L-H} \approx \frac{2}{\phi_A} r_2 k_4' [F] = \frac{2}{\phi_A} [F] k_4^0 v_d \exp\left(-\frac{E_d + E_r}{RT_w}\right). \quad (2.142)$$

Tako je temperaturna odvisnost γ^{L-H} :

$$\gamma^{L-H} \propto \exp\left(-\frac{E_d + E_r}{RT_w}\right). \quad (2.143)$$

Verjetnost za L-H mehanizem se s padanjem temperature manjša hitreje kot verjetnost za E-R mehanizem. Pri zelo nizkih temperaturah je učinkovit zgolj E-R mehanizem rekombinacije (tako kot pri zelo visokih temperaturah). Pri zelo nizkih temperaturah so namreč zasedena praktično vsa fizisorpcijska mesta, zato se vpadni atomi iz plinske faze ne morejo fizisorbirati in L-H mehanizem rekombinacije zastane.

2.4. Ocena obeh modelov

Pri teoriji oz. modelu Y. S. Kima in A. Gelba je največjo pomanjkljivost precej lahko opaziti, saj avtorja predvidita zgolj možnost rekombinacije po Eley-Ridealovem mehanizmu, Langmuir-Hinshelwoodovega pa ne upoštevata. Sicer pa izgleda model precej privlačen, kajti do rezultata se pride na razmeroma preprost način. Vendar pa se pri dejanskem računu zopet spotaknemo ob naslednjo pomanjkljivost – rezultat je odvisen od določenih parametrov površine (gostota adsorpcijskih mest) in interakcije med površino in atomi (adsorpcijska energija). Brez poznavanja zahtevanih količin ne moremo zanesljivo izračunati rekombinacijskega koeficienta.

Model, ki sta ga predstavila Y. C. Kim in M. Boudard, je bolj podroben. Obsega šest osnovnih atomskih procesov na površini trdne snovi, med katerimi sta tako Eley - Ridealov kot tudi Langmuir - Hinshelwoodov mehanizem za rekombinacijo, vendar tudi ta model ne

pokrije vseh možnih dogodkov. Tako model predpostavlja, da pri rekombinaciji lahko sodelujejo le kemisorbirani atomi oz. po en kemisorbiran in en fizisorbiran atom pri mehanizmu L-H in ne upošteva mehanizma E-R rekombinacije s fizisorbiranimi atomi oz mehanizma L-H z dvema fizisorbiranima atomoma. Po besedah Guerre je približek utemeljen na površini keramičnih materialov, medtem ko bi pri kovinah izpuščeni procesi lahko morda igrali pomembnejšo vlogo.

Še bolj očitno kot pri prvem primeru pa je model Y. C. Kima in M. Boudarda občutljiv na vhodne podatke, zato je račun mogoč le za dobro definirane površine. Za amorfne materiale, kakršni so a-C:H, pri katerih površina ni dobro definirana, nobenega od opisanih modelov ne moremo uporabiti za izračun rekombinacijskega koeficienta. A to ne pomeni, da sta modela popolnoma neuporabna, saj služita za nazorno ilustracijo kompleksnosti obnašanja rekombinacijskega koeficienta, njegove odvisnosti od mnogih parametrov in tega, kako težavno ga je napovedati. Zato smo lahko toliko bolj prepričani, da se ne smemo zadovoljiti s približki in poenostavljenimi napovedmi, temveč lahko do prave vrednosti rekombinacijskega koeficienta pridemo zgolj z meritvijo.

2.5. Načini merjenja gostote atomov

Določanje rekombinacijskega koeficienta je bilo od nekdaj povezano z merjenjem gostote atomov. Že zato, ker ima rekombinacijski koeficient dokaj neposreden vpliv na gostoto atomov znotraj reaktorske posode, ni bilo težko opaziti vpliva različnih materialov na obnašanje gostote atomov. Pri skoraj vseh eksperimentih, ki se ukvarjajo z določanjem rekombinacijskega koeficienta materialov, je bila posebna pozornost posvečena načinu merjenja gostote atomov ter njegovim zakonitostim in omejitvam, ki jih pogojuje pri določanju rekombinacijskega koeficienta. V tem delu poglavja so na kratko predstavljeni načini merjenja gostote atomov, ki se najpogosteje pojavljajo v literaturi.

2.5.1. Wredejev merilnik

Wredejev merilnik deluje na principu spremembe tlaka plina zaradi disociacije. V približku idealnega plina je tlak:

$$p = nkT, \quad (2.144)$$

kjer je n številska gostota delcev, k Boltzmannova konstanta in T temperatura. Pri disociaciji stopnje α dvoatomnega plina se številska gostota poveča na:

$$n = 2\alpha n_0 + (1 - \alpha)n_0 = (1 + \alpha)n_0, \quad (2.145)$$

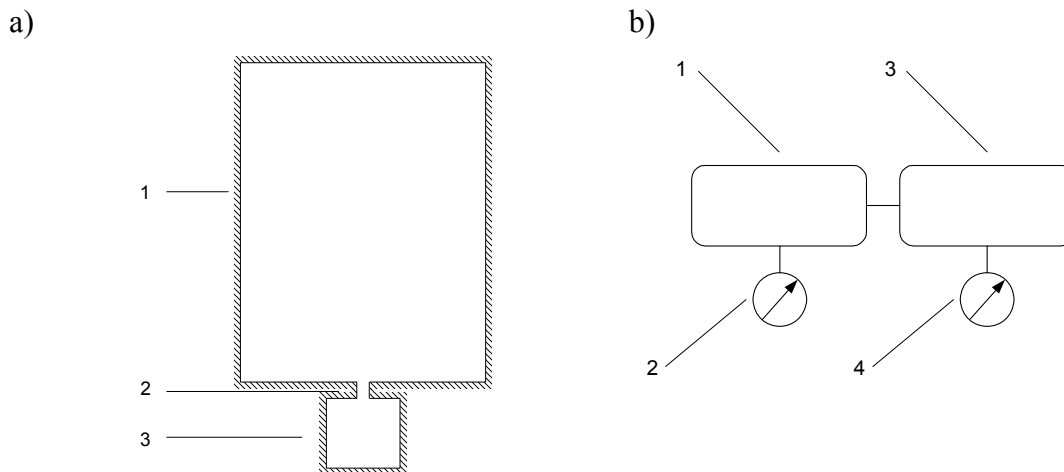
kjer je n_0 gostota molekul v izvornem plinu. Tako se spremeni tudi tlak plina:

$$p = (1 + \alpha)p_0. \quad (2.146)$$

Wredejev merilnik je komora, ki jo od vakuumskega sistema loči zaslonka, kot je prikazano na sliki 2. Skozi njo prehajajo v komoro atomi, kjer se rekombinirajo na stenah. V ravnovesnem stanju je tako stopnja disociacije znotraj komore enaka nič, vzpostavi pa se tudi ravnovesje med masnim pretokom atomov, ki vstopajo v komoro, in molekul, ki jo zapuščajo. Razlika med tlakom v komori in v eksperimentalnem sistemu je:

$$\Delta p = 2\alpha p_0 \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right). \quad (2.147)$$

Pri prvih izvedbah so razliko med tlakoma dobili tako, da so pomerili tlak zunaj in znotraj komore [28, 29], pri izboljšani inačici pa se razlika med tlakoma meri neposredno [30]. To prinese boljšo prostorsko ločljivost, izboljšana inačica pa tudi omogoča časovno ločljivost reda velikosti ene sekunde.



Slika 2: a) shema Wredejevega merilnika: 1 – eksperimentalna komora, 2 – zaslonka, 3 – merilna komora Wredejevega merilnika. b) vakuumška shema Wredejevega merilnika: 1 – eksperimentalna komora, 2 – merilnik tlaka v eksperimentalni komori, 3 – merilna komora Wredejevega merilnika, 4 – merilnik tlaka v komori Wredejevega merilnika

2.5.2. Elektronska paramagnetna resonanca

Elektronska paramagnetna resonanca je nedestruktivna metoda za določanje gostote delcev z enim ali več prostih elektronov. Temelji na Zeemanovem efektu – razcepitvi energije elektronskih stanj v magnetnem polju. Energija med posameznimi energijskimi stanji je:

$$E = g\beta H, \quad (2.148)$$

kjer je g Landéjev g -faktor, β Bohrov magneton, H pa jakost magnetnega polja. Z elektromagnetnim valovanjem ustrezne frekvence je mogoče vzbujati prehode med energijskimi stanji. Resonančna frekvenca je:

$$h\nu = g\beta H, \quad (2.149)$$

kjer je h Planckova konstanta. Ponavadi je jakost magnetnega polja izbrana tako, da so frekvence v mikrovalovnem območju (reda velikosti GHz). Gostota atomov se določi z merjenjem absorpcijskega spektra. Relativno gostoto atomov je mogoče določiti precej preprosto s spremljanjem intenzitete ustreznih vrhov v absorpcijskem spektru, določanje absolutne gostote pa je bolj težavno. Tedaj je rezultat odvisen od parametrov merilnega sistema, ki jih v splošnem primeru ni prav enostavno izračunati. Elektronsko paramagnetno resonanco sta pri atomarnem kisiku prva opazila Rawson in Beringer [31], rekombinacijo atomov pa sta z njo preučevala Krongelb in Strandberg [32].

Meritev z merilnim sistemom, kot sta ga opisala, traja tipično tri sekunde, zato je z njim mogoče opazovati le ravnovesno stanje gostote atomov. Tudi prostorska ločljivost tovrstnih meritev je razmeroma omejena. Absorpcijo se meri v posebni resonančni komori, ki je na

zunanj strani vakuumskega sistema. Izmerjeni signal je torej posledica povprečne gostote znotraj komore. Krongelb in Strandberg sta sicer uporabila relativno majhno komoro (premer osnovne ploskve je bil približno 1 cm), vendar to določa geometrija sistema, ki ni vedno v skladu s potrebami eksperimenta.

2.5.3. Katalitična sonda

Katalitična sonda pri delovanju izkorišča eksotermno naravo rekombinacijske reakcije. Glavni del katalitične sonde je katalitična snov oz. katalitična konica, ki deluje kot katalizator za rekombinacije. Zaradi rekombinacij na njeni površini se katalitična konica greje in iz opazovanja njene temperature lahko določimo bodisi gostoto atomov bodisi rekombinacijski koeficient snovi, iz katere je sonda izdelana.

Če na sondo z rekombinacijskim koeficientom γ teče tok atomov z gostoto j , je tedaj gostota toplotnega toka, ki se sprošča na sondi:

$$J = \gamma j \frac{W_{\text{dis}}}{2}. \quad (2.150)$$

V večini primerov, ko lahko zanemarimo usmerjeni tok plina, je gostota toka atomov na sondo $j = 1/4 n \bar{v}$, kjer je n gostota atomov in \bar{v} njihova termična hitrost. Tako je gostota toplotnega toka, ki se sprošča na sondi:

$$J = \frac{1}{4} \gamma \bar{v} n \frac{W_{\text{dis}}}{2}, \quad (2.151)$$

kjer je W_{dis} disociacijska energija, ki se sprosti na vsak atomski par, ki se rekombinira na površini sonde.

Načeloma je lahko katalitična konica iz katerega koli materiala, vendar je smiselno in zaželeno, da ima čim večji rekombinacijski koeficient, t.j. da je čim boljši katalizator za rekombinacijo. Tako se na površini katalitične konice rekombinira večji delež atomov, kar v splošnem pomeni višji in lažje berljiv signal sonde.

Eden prvih avtorjev, ki so opisali katalitično sondo, je bil W. V. Smith leta 1942 [33], ki je na stekleno kapico, pod katero je bil termočlen, naparil katalitični material (platino). Kljub temu, da je v članku predstavljen natančen matematičen model difuzije atomov in rekombinacije atomov na površinah, pa avtor ni ponudil nobene povezave med temperaturo sonde in gostoto atomov, razen preproste kvalitativne razlage – višja kot je temperatura konice, višja je gostota atomov v njeni okolici. Pri meritvah gostote atomov se je morala sonda segreti do ravnovesne temperature, kar je trajalo tudi do nekaj minut.. Zaradi tega ima med vsemi opisanimi metodami katalitična sonda najslabšo časovno ločljivost.

Wood in Wise sta kasneje predstavila izboljšano, aktivno greto sondo [24]. Katalitični material je bila v njenem primeru aktivno greta katalitična žarilna nitka, ki je bila ves čas pri konstantni temperaturi. Merila sta električna moč, ki je bila potrebna za to, da je bila temperatura žarilne nitke konstantna, potem ko se je na površini sonde pričela rekombinacija. Na ta način sta določala gostoto atomov na precej bolj neposreden način kot W. V. Smith, bistvene izboljšave glede časovne ločljivosti pa njuna sonda ni prinesla.

Na začetku 21. stoletja pa je bila razvita nova verzija katalitične sode, optična katalitična sonda [34, 35]. Pri optični katalitični sondi je katalitična konica narejena iz tanke

kovinske folije, njeno temperaturo pa se odčitava iz infrardečega sevanja, ki ga segreta folija oddaja.

Pri eksperimentih, kjer je vir atomov radiofrekvenčna razelektritev, so velik problem elektromagnetne interference, ki otežujejo odčitavanje signalov. Optična katalitična sonda se zaradi optičnega merjenja temperature katalitičnega signala tem interferencam v dobri meri izogne. Poleg tega je tovrstna sonda manjša od prejšnjih različic. Zaradi manjše mase katalizatorja je bolj odzivna na spremembe v gostoti atomov, zaradi manjše površine pa povzroči manjšo motnjo v okoliški gostoti atomov. Merjenje s katalitično sondo je namreč destruktivna metoda – površina sonde predstavlja ponor atomov in tako meritev s sondo vpliva na rezultat oz. je treba upoštevati vpliv sonde na gostoto pri obdelavi podatkov. Z manjšanjem površine sonde ta efekt postane manj pomemben.

Z optično katalitično sondo lahko dosežemo prostorsko ločljivost točke reda velikosti milimetra, časovna ločljivost pa ni bistveno boljša od prejšnjih različic sond, saj je za običajno meritev potrebno, da se sonda segreje do ravnovesne temperature, kar tipično traja nekaj deset sekund. Vendar pa je po tem mogoče slediti spremembam gostote atomov s časovno ločljivostjo med desetinko sekunde in sekundo [36].

Glavna prednost katalitične sonde pred njenimi sodobnicami je enostavnost izdelave in uporabe, pa tudi tolmačenje signala je vsaj v določenih primerih dokaj preprosto. Pomanjkljivost katalitične sonde pa je ta, da ne loči prispevka prostih atomov od ostalih prispevkov h gretju katalitičnega materiala. Zato je uporaba katalitične smiselna le takrat, ko smo lahko prepričani, da večina energije, ki se sprosti na njeni površini, izvira iz rekombinacije atomov.

2.5.4. Optična in ultravijolična emisijska spektroskopija

Zaradi trkov z elektroni so delci v plazmi pogosto v kakšnem vzbujenem stanju in če izbirna pravila to dovoljujejo, vzbujeni delci z izsevanjem fotona preidejo v osnovno stanje:



kjer je h Planckova konstanta, ν pa je frekvenca prehoda oz. je karakteristična valovna dolžina $\lambda = c/\nu$. Prehodi atomov in molekul, ki so v uporabi v plazemskih tehnologijah (žlahtni plini, dvoatomni plini, plini fluorovih spojin, metan) so večinoma v vidnem in ultravijoličnem območju, zaradi česar je optična in ultravijolična emisijska spektroskopija (OES) koristno orodje pri spremljanju koncentracij plazemskih delcev, med njimi tudi prostih atomov.

Tehnika ponuja določeno stopnjo prostorske in časovne ločljivosti, vendar se do neke mere izključujeta med seboj. Kvaliteta signala je sorazmerna s količino zajete svetlobe. Z manjšanjem področja, od koder se zbira svetloba, se večja prostorska ločljivost, a se hkrati manjša količina zbrane svetlobe, zaradi česar je treba povečati integracijski čas snemanja spektra, kar pokvari časovno ločljivost.

Za razliko od do sedaj opisanih metod merjenja gostote atomov pri emisijskih spektroskopiji v splošnem ni težav pri ločevanju med prispevki signala različnih vrst atomov. Če se vrhovi posameznih vrst atomov oz. katerihkoli delcev v vzbujeni plinski mešanici ne prekrivajo med seboj, lahko dobro ločimo vse posamezne delce. Zato je OES dobra metoda za spremljanje raznih kemičnih procesov v plazmi, npr. porast intenzitete vrha molekule CO pri obdelavi ogljikovodikovih materialov v kisikovi plazmi je zanesljiv indikator interakcije med plazemskimi delci in obdelovanim materialom.

Več težav je z določanjem absolutne gostote atomov. Tudi če ne upoštevamo širitve črt in absorpcije izsevane svetlobe v plinski mešanici, intenziteta vrhov ni odvisna zgolj od gostote atomov, temveč tudi od preseka za reakcijo (vzbujanje), gostote elektronov in porazdelitve energije elektronov. Presek za reakcijo se sicer da izmeriti v ločenem eksperimentu, a še vedno določanje gostote atomov zahteva poznavanje gostote in porazdelitve energije elektronov, kar pomeni, da zgolj iz posnetega spektra ni moč določiti absolutne gostote atomov. Nekateri avtorji z umeritvijo z NO titracijo povezali intenziteto izsevanih vrhov z absolutno gostoto atomov [37], a je tudi ta umeritev dobra le, dokler se pogoji vzbujanja prehodov (elektronska temperatura in gostota) ne spremenijo.

Kljub tej pomanjkljivosti pa je OES čedalje bolj priljubljena metoda za karakterizacijo plazme. Razvoj na področju spektroskopske opreme in digitalnih optičnih tipal je botroval k temu, da je postala spektroskopska oprema zelo dostopna, tako po ceni kot tudi preprostosti uporabe.

2.5.5. Aktinometrija

Korak naprej pri uporabi OES za določanje absolutne gostote atomov predstavlja tehnika, imenovana aktinometrija. Gre za emisijsko-spektroskopsko metodo, katere cilj je določiti gostoto prostih atomov v osnovnem stanju. Leta 1980 sta jo predstavila J. W. Coburn in M. Chen [38].

Ideja aktinometrije je, da se v plinsko mešanico doda majhno, znano koncentracijo *aktinometra*, ponavadi žlahtnega plina, ki ima sevalni prehod blizu prehoda delcev, katerih gostoto želimo izmeriti. Pogosto se kot aktinometer uporablja argon. Tedaj razmerje med intenzitetama opiše izraz:

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{n_X}{n_{Ar}} \frac{\int_{\varepsilon_x}^{\infty} \sigma_X(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_{Ar}}^{\infty} \sigma_{Ar}(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}, \quad (2.153)$$

kjer je σ_x presek za elektronsko ekscitacijo atoma X v osnovnem stanju, $f(\varepsilon)$ funkcija porazdelitve energije elektronov, ε energija elektronov. Izraz sicer ni odvisen od gostote elektronov, a še vedno odvisen od $f(\varepsilon)$. Če sta integrala konstantna, lahko napišemo:

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{k_X}{k_{Ar}} \frac{n_X}{n_{Ar}} = k'_X \frac{n_X}{n_{Ar}}, \quad (2.154)$$

kjer je I_X intenziteta vrha vrste X, n_X številska gostota delcev X v osnovnem stanju, η_X učinkovitost procesa vzbujanja delcev X iz osnovnega stanja v elektronsko vzbujeno stanje, ki pripada opazovanemu vrhu, k je pa sorazmernostna konstanta.

Formalno smemo izraz (2.154) uporabiti le, če sta si obliki presekov med seboj podobni, a v praksi se izkaže, da je za k'_X bistveno le razmerje med števili elektronov, katerih energija preseže eno in drugo energijo prehoda. Če sta energiji praga podobni, je k'_X konstanten.

Za določanje gostote je potreben primeren aktinometer, ki ima prehod blizu katerega od prehodov atomov, katerih gostoto želimo določiti. Coburn in Chen sta za določanje gostote fluorovih atomov merila intenziteto fluorovega vrha pri valovni dolžini 703 nm in argonovega

pri 750 nm. Za merjenje gostote kisika uporabljajo isti argonov vrh in vrh kisikovih atomov pri 844 nm [39], za merjenje gostote vodikovih atomov pa črto vodika pri 703,7 nm [40].

Aktinometrija je sprva veljala za zelo preprosto in učinkovito metodo določanja absolutne gostote atomov, vendar se je pokazalo, da temu ni povsem tako. Aktinometrija namreč temelji na dveh ključnih predpostavkah: Da je stanje X^* vzbujeno neposredno iz osnovnega, z enim trkom:



in da lahko stanje X^* razpade oz. izgubi energijo zgolj z izsevanjem karakterističnega fotona. Dejansko pa do vzbujanja v stanje X^* pride lahko na mnogo različnih načinov, preko večstopenjske ekscitacije, de-ekscitacije z višjih energijskih stanj, preko disociativne ekscitacije, itd. Skratka k intenziteti opazovanega vrha ne prispevajo zgolj prosti atomi v osnovnem stanju temveč tudi drugi delci, zlasti molekule, ki pri trku z elektroni doživijo disociativno ekscitacijo.

Hkrati pa lahko stanje X^* izgublja energijo tudi pri trkih med atomi [41, 42], zaradi česar ima tehnika območje uporabe omejeno na nizke stopnje disociacije.

V kasnejših objavah avtorji sicer uporabljajo popravke, do katerih pridejo z uporabo precej dovršenega kinetičnega modela procesov vzbujanja in dušenja [43], kar pa tehniki odvzame tako privlačno preprostost.

2.5.6. Lasersko povzročena fluorescenca

Lasersko povzročena fluorescenca je fluorescenca, ki jo povzroči absorpcija fotona snopa laserske svetlobe, s katero se selektivno vzbujajo atome v osnovnem stanju. Vzbujeni atomi nato izsevajo foton z določeno valovno dolžino v vidnem spektru.

Pri selektivnem vzbujanju atomov negotovosti glede tega, kateri delci zares prispevajo k signalu, ni. Namesto z elektroni, ki svojo energijo predajajo vsevprek, se za vzbujanje uporabi fotone. Atom absorbira energijo in preide v vzbujeno stanje, od koder se prek fluorescence relaksira v nižje stanje. V primeru kisikovih atomov to pomeni absorpcijo fotona pri 130 nm, ki atom iz stanja $2p^43P$ dvigne v stanje $3p3P$ [44], od tod pa prek fluorescence, t.j. z izsevanjem fotona pri 845 nm atom preide v stanje $3p^3S$. Z merjenjem fluorescence (in tudi absorpcije laserske svetlobe) se določi gostota atomov v osnovnem stanju.

Nastavljivih laserjev, ki bi delali pri ustreznih valovnih dolžinah, ni, vendar pa lahko vzbujanje dosežemo z dvofotonsko absorpcijo. Atom absorbira dva fotona s polovično energijo prehoda, to pa že ustreza valovnim dolžinam, ki jih je mogoče doseči z uporabo določenih nelinearnih optičnih procesov. Taki tehniki rečejo dvofotonska laserska fluorescenca oz. TALIF, kar je akronim za angleški izraz *Two Photon Laser-Induced fluorescence*.

Pri tem pa velja opomniti, da je presek za dvofotonsko reakcijo bistveno manjši kot za enofotonsko in je za tovrstno meritev potreben močan vir laserske svetlobe. V primeru kisikovih atomov to pomeni absorpcijo dveh fotonov pri 260 nm, v primeru vodika pa dveh fotonov pri 410 nm, ki vodikov atom iz stanja $1s^2$ vzbudita na stanje $3s^2$, od koder atom prek fluorescence z izsevanjem fotona pri 656 nm preide v stanje $3d^2$ [45]. Metoda omogoča dokaj dobro prostorsko ločljivost določeno z debelino laserskega snopa, ki je ponavadi okrog 100 μm , časovna ločljivost pa je reda velikosti 0,1 ms.

Slaba stran TALIF-a je težavnost uporabe. Zmogljivi laserji, ki jih metoda zahteva, so dragi, z uporabo optičnih elementov je povezano natančno in zamudno justiranje, povrh vsega pa je za določanje absolutne gostote prostih atomov treba merilni sistem umeriti (ponavadi s titracijo z NO).

2.6. Eksperimentalni vidik določanja rekombinacijskega koeficienta

Rekombinacijo atomov na površinah trdnih snovi so začeli raziskovati že v zgodnjih štiridesetih letih dvajsetega stoletja. Eden prvih raziskovalcev na tem področju je bil W.V. Smith [33], kasneje, v 50. in 60. letih pa sta precej člankov na to temo objavila Wood in Wise [24-26, 46, 47]. Čeprav avtorji sprva niso izrecno navajali posebne motivacije za raziskave – razen seveda znanstvene radovednosti, ki se rodi ob neraziskanem področju – pa si vsaj za kasnejše članke ni težko predstavljati, čemu tako zanimanje.

Prosti atomi, ki nastanejo ob disociaciji molekul izvornega plina, so kemijsko reaktivni, hkrati pa ne nosijo električnega naboja. Električno polje jih ne pospešuje in tako je mogoče doseči visoke stopnje disociacije, ne da bi ob tem prosti atomi prejeli dodatno kinetično energijo. Tako dobimo plinske oz. plazemske delce z nizko, termično kinetično energijo in razmeroma visoko potencialno energijo. Zaradi nizke kinetične energije ne morejo prodirati v globino trdne snovi, temveč je njihovo delovanje omejeno na vrhnje atomske plasti. Tako so nizekotemperaturne plazme z visoko stopnjo disociacije zelo primeren medij za kemijsko obdelavo površin [48, 49]. V primerjavi s t.i. mokrimi kemijskimi postopki (uporaba kislin, lugov itd.) plazemske tehnologije odlikujejo nizki obratovalni stroški in manjša obremenitev za okolje, zaradi česar so čedalje bolj uporabljane v industriji, zlasti so pomembne v mikroelektronski industriji [50, 51]. Ker je gostota atomov bistvenega pomena za učinkovitost industrijskih procesov, na gostoto atomov pa močno vpliva rekombinacijski koeficient sten reaktorske posode, je postala rekombinacija na stenah pomembno vprašanje na področju reaktivnih plazem. Zato ni nenavadno, da je bila večina raziskav na področju rekombinacije prostih atomov na površinah trdnih snovi opravljenih ravno v plazemskih reaktorjih.

Šibko ionizirana plazma se je izkazala kot zelo dober vir prostih atomov, zato so z njo proizvajali proste atome tudi pri eksperimentih, ki niso bili nujno povezani z industrijskimi oz. na splošno plazemskimi procesi. Rekombinacija atomov je pomembna med drugim tudi pri raziskavah razmer ob vstopu vesoljskih plovil v atmosfero. Tedaj se zaradi velike hitrosti plovila pojavijo zelo visoke temperature površine plovila in obdajajoče atmosfere. Visoka temperatura povzroči disociacijo molekul obdajajočega plina v proste atome, ki se nato rekombinirajo na toplotnem ščitu plovila [52-54]. Pri tovrstnih eksperimentih raziskujejo verjetnost za rekombinacijo na površinah večinoma keramičnih snovi pri visokih temperaturah (1000 K). Rekombinacijo vodikovih atomov pri nizkih temperaturah (le nekaj K) pa raziskujejo astrofiziki, ki jih zanimajo zakonitosti nastajanja prvih molekul v vesolju [55].

Rekombinacijski koeficient se določi tako, da se izmeri razliko med gostoto vpadnega toka atomov j^+ in gostoto odbitega toka atomov, j^- :

$$\gamma = \frac{j^+ - j^-}{j^+} \quad (2.156)$$

Za razliko od eksperimentov z usmerjenim curkom atomov, pri katerih se lahko gostota vpadnega in odbitega toka atomov zaznata neposredno, pa to pri eksperimentih, kjer atomi na površino opazovane snovi pridejo iz plinske faze, ni mogoče in se te količine določajo na

posredne načine. V grobem lahko posredne načine razdelimo v dve skupini – kalorimetrični in difuzijski način.

2.6.1. Kalorimetrični način določanja rekombinacijskega koeficienta

Pri kalorimetričnem načinu se meri toplota, ki se absorbira v opazovani snovi. Kot smo videli v poglavju 2.1.4, je rekombinacija eksotermna reakcija. Na vsak par atomov se sprosti disociacijska energija:



Slednja se absorbira v snovi, na področju katere se dogaja rekombinacija. Če je $\Delta j = j^+ - j^- = \gamma j^+$ površinska gostota atomov, ki se na enoto časa rekombinirajo na površini snovi, je tedaj gostota energijskega toka, ki se ob tem sprošča:

$$J = \gamma j^+ \frac{W_{\text{dis}}}{2} \quad (2.158)$$

S faktorjem $1/2$ upoštevamo, da se disociacijska energija sprosti na par atomov, torej na vsak drugi atom, ki navidezno izgine v snovi. Rekombinacijski koeficient potem določimo iz izmerjene gostote energijskega toka:

$$\gamma = \frac{2J}{W_{\text{dis}} j^+} \quad (2.159)$$

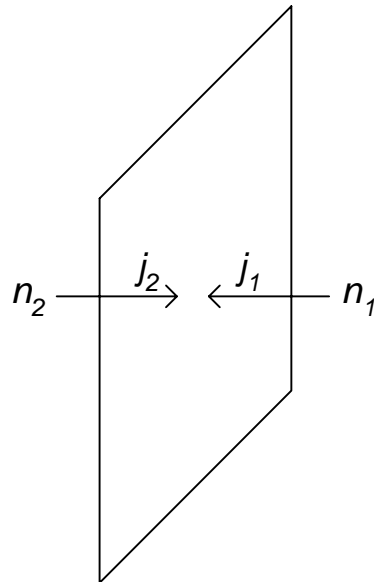
Gostoto energijskega toka, ki se absorbira v snovi, ocenimo iz časovnega poteka temperature poteka opazovane snovi. Pri tem pa moramo upoštevati, da ni nujno, da se vsa sproščena energija absorbira v snovi – določen delež jo lahko prevzame pri rekombinaciji nastala molekula. Energija, ki se absorbira v snovi, je tako:

$$J = \beta \Delta j \frac{W_{\text{dis}}}{2}, \quad (2.160)$$

kjer je β akomodacijski koeficient, t.j. delež sproščene energije, ki se absorbira v trdni snovi.

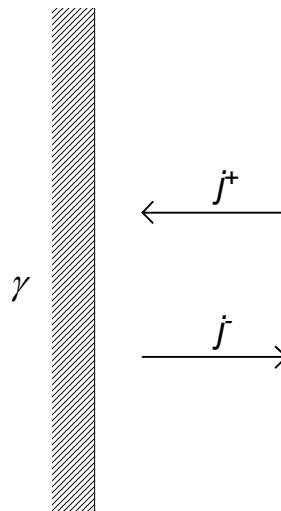
2.6.2. Difuzijski način določanja rekombinacijskega koeficienta

Pri difuzijskem načinu določanja rekombinacijskega koeficienta opazujemo učinek, ki ga ima prisotnost materiala na gostoto atomov v plinski fazi v njegovi neposredni okolici. V plinski fazi si zamislimo razsežno ravno ploskev, skozi katero lahko atomi nemoteno prehajajo. Gostota atomov tik ob ploskvi naj bo na eni strani n_1 in na drugi strani n_2 . Ustrezno naj bo gostota toka atomov na ploskev z ene strani $j_1 = 1/4 n_1 \bar{v}$ in z druge $j_2 = 1/4 n_2 \bar{v}$, kot je prikazano na sliki 3. Z \bar{v} smo označili povprečno termično hitrost atomov. Predpostavimo, da sta temperaturi plina atomov na obeh straneh enaki in zato tudi termična hitrost atomov. Skupna oz. neto gostota toka skozi ploskev je $j_p = j_1 - j_2$. Če sta gostoti atomov enaki, je skupna gostota toka enak nič, sicer pa ima neko končno vrednost. Velja pa tudi obratno – če se gostota toka atomov iz ene strani na drugo zmanjša, bo pomenilo, da iz nasprotni strani skozi ploskev odteče več atomov, kot jo vanjo priteče, zato se bo gostota atomov ustrezno zmanjševala.



Slika 3: Tok atomov skozi navidezno ploskev

Namišljeno, za atome prepustno ploskev sedaj nadomestimo s površino trdne snovi, ki atomov ne prepušča. O gostoti atomov v plinski fazi lahko govorimo le na eni strani, na drugi strani ploskve je trdna snov. Namesto toka atomov z druge strani v tem primeru nastopi gostota toka odbitih atomov $j^- = (1 - \gamma) j^+$. V skladu s prejšnjo predstavo o namišljeni ploskvi v steno iz plinske faze navidezno odteka gostota toka atomov $\Delta j = j^- - j^+ = \gamma j^+$. Večji kot je rekombinacijski koeficient, večji je vpliv prisotnosti snovi na gostoto atomov v njeni neposredni okolici.



Slika 4: Rekombinacija na površini trdne snovi

S stališča števila atomov lahko eksperimentalni sistem v grobem opišemo kot sklop vira Φ_{vir} in ponora atomov Φ_{ponor} :

$$\frac{dN}{dt} = \Phi_{\text{vir}} - \Phi_{\text{ponor}}, \quad (2.161)$$

kjer je N število vseh atomov v eksperimentalnem sistemu. Če enačbo (2.161) delimo s prostornino sistema V , dobimo enačbo, ki opisuje časovni odvod gostote atomov:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{V} (\Phi_{\text{vir}} - \Phi_{\text{ponor}}). \quad (2.162)$$

V prvem približku naj bo učinkovitost vira neodvisna od gostote atomov v sistemu. Če zanemarimo vse druge načine izgubljanja atomov razen rekombinacije in si tudi pri rekombinaciji dovolimo dokaj grobo poenostavitev, lahko rečemo, da je učinkovitost ponora premo sorazmerna z gostoto atomov:

$$\Phi_{\text{ponor}} = \kappa n, \quad (2.163)$$

kjer je v količniku κ poleg drugih dejavnikov zajet tudi rekombinacijski koeficient stene (natančen izraz je odvisen od geometrije eksperimentalnega sistema). Enačba (2.162) tako postane:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{V} (\Phi_{\text{vir}} - \kappa n). \quad (2.164)$$

Od tod lahko dobimo izraz za ravnovesno gostoto atomov n_0 , t.j. gostoto, ko je $dn/dt = 0$:

$$n_0 = \frac{\Phi_{\text{vir}}}{\kappa}. \quad (2.165)$$

Glede na način delovanja lahko ločimo difuzijsko določanje rekombinacijskega koeficienta na časovni in prostorski način. Pri časovnem načinu se meri gostota atomov v odvisnosti od časa, t.j. časovni potek gostote atomov, iz česar se določi učinkovitost ponora za atome:

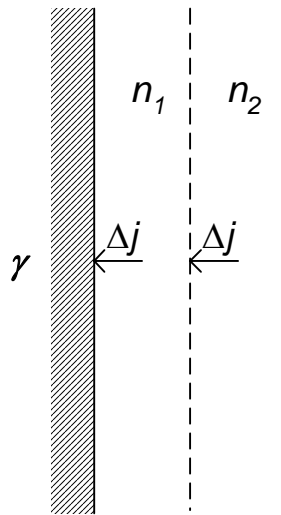
$$\kappa = \frac{1}{n} \left(\Phi_{\text{izvor}} - V \frac{dn}{dt} \right) \quad (2.166)$$

Za oceno κ je treba torej poznati Φ_{izvor} , zato se meritve pri časovnem načinu ponavadi izvajajo tako, da se najprej vzpostavi ravnovesna gostota atomov, nato pa se sunkovito preneha s proizvodnjem atomov, tako da Φ_{izvor} sunkovito pade na 0. Enačba (2.166) tedaj postane:

$$\kappa = -\frac{V}{n} \frac{dn}{dt} \quad (2.167)$$

Iz poznane količnika κ pa se izračuna γ .

Pri prostorsko-difuzijskem načinu pa se meri prostorski potek gostote atomov v režimu, ko je $dn/dt = 0$, torej ko se med izvorom in ponorom atomov vzpostavi ravnotežje. Na tem mestu se vrnimo k površini opazovane snovi. Videli smo, da v steno »izginja«
gostota toka atomov $\Delta j = \gamma j^+$, kjer je n gostota atomov tik ob steni. Če je rekombinacijski koeficient večji od nič, to pomeni, da se od površine ne odbijejo vsi atomi in iz plinske faze odteče več atomov, kot se vanjo odbije. Hkrati pa velja $dn/dt = 0$, torej se gostota atomov kljub razliki med j^+ in j^- ne sme spreminjati. Izgube atomov iz plasti plinske faze tik ob površini se nadomestijo s tokom atomov iz sosednje plasti plinske faze.



Slika 5: Gostota toka atomov, ki nadomesti izgube atomov zaradi rekombinacij na steni.

Gostota atomov neposredno ob steni naj bo n_1 , gostota v sosednji plasti pa n_2 . Gostota toka atomov iz plasti tik ob površini v sosednjo plast naj bo $j_1 = 1/4 n_1 \bar{v}$, gostota toka v obratno smer pa $j_2 = 1/4 n_2 \bar{v}$. Ker iz plasti 2 v plast 1 teče tok, ki nadomešča izgube v površini, velja:

$$j_2 - j_1 = \frac{1}{4} (n_2 - n_1) \bar{v} = \Delta j \quad (2.168)$$

Z Δn označimo razliko gostot atomov med plastema:

$$\frac{1}{4} \Delta n = \Delta j \quad (2.169)$$

Enako velja za gostoto toka med katerimakoli dvema sosednjima plastema. V plinski fazi se tako vzpostavi gradient gostote atomov, ki je povezan z gostoto toka atomov od vira do ponora:

$$\Delta j = -D \nabla n, \quad (2.170)$$

kjer je D difuzijska konstanta atomov v plinski fazi. Natančna oblika gradienta je seveda odvisna od geometrije reaktorske posode in prisotnosti morebitnih drugih ponorov atomov, podrobnejša izpeljava je v poglavju X.

Pri tem velja omeniti, da z difuzijskim načinom ne določamo nujno rekombinacijskega koeficienta, temveč koeficient izgube atomov (angl. *atom loss coefficient*), $\delta = 1 - R$, kjer je R verjetnost, da se atom odbije od stene. Rekombinacija je tako zgolj eden od možnih procesov, ki jih zaobjema na difuzijski način določeni γ . Na gostoto v okolici površine trdne snovi imajo enak vpliv tudi adsorpcija, absorpcija in kemijske reakcije, pri katerih nastopajo atomi iz plinske faze.

Vendar pa se slednjim lahko z ustrežno izbiro materiala in temperature površine v dobršni meri izognemo [27], absorpcija in zlasti adsorpcija pa sta pojava izrazito prehodne narave [21, 22]. Na tem mestu se spomnimo, da je lahko absorpcija bodisi ireverzibilen proces, ki se zasiti (in je zaradi tega prehodni pojav), bodisi reverzibilen proces. Ta sicer nima nasičenja, a v ravnovesnem stanju nima vpliva na gostoto atomov v plinski fazi. Atom, ki se reverzibilno adsorbira, a se ne rekombinira, prej ali slej doživi desorpcijo in se vrne v plinsko fazo. V ravnovesnem stanju je tok atomov, ki se adsorbirajo na reverzibilnih mestih,

nasprotno enak toku atomov, ki se desorbirajo s teh mest (če seveda ne upoštevamo rekombinacije).

Prehodne pojave lahko opazimo s časovnim načinom določanja γ , pri prostorskem načinu, kjer posamezne meritve včasih trajajo dalj časa (pri nekaterih eksperimentih lahko posamezna meritev traja tudi več minut [24-26, 33, 55-58]) pa prehodni pojavi praktično nimajo pomena za izgube atomov na površini trdne snovi.

2.7. Primeri meritev

2.7.1. Meritve s kalorimetričnim načinom

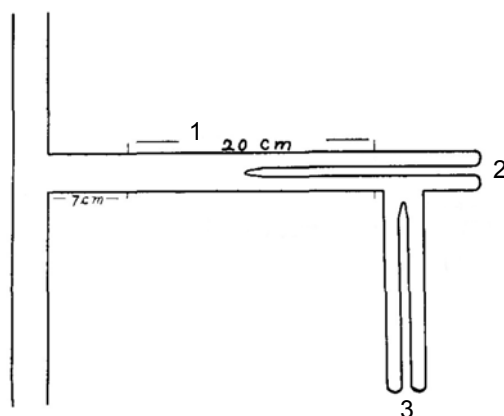
Pri prvih eksperimentih, v katerih so določali rekombinacijski koeficient na kalorimetrični način, so uporabili katalitično sondo, kjer je bil katalitični material tisti material, katerega rekombinacijski koeficient so določali. Če je gostota energijskega toka, ki se sprošča na površini sonde:

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v} \gamma, \quad (2.171)$$

potem lahko pri znani gostoti atomov določimo rekombinacijski koeficient:

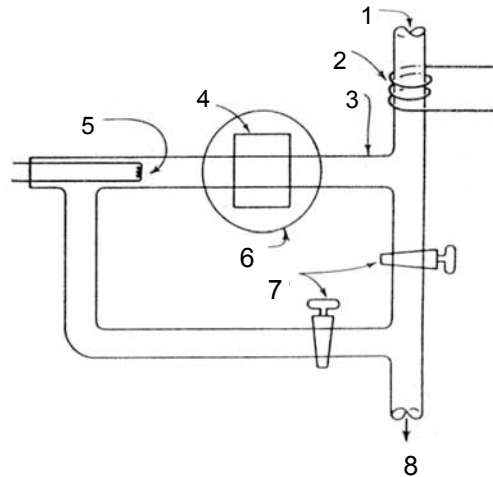
$$\gamma = \frac{4J}{n\bar{v}}. \quad (2.172)$$

Prvi je kalorimetrično določanje rekombinacijskega koeficienta opisal Smith [33] v članku, v katerem sicer predstavi difuzijski način določanja γ . Poleg sonde s platinasto katalitično konico je uporabil še dodatno sondo s konico iz katalitičnega materiala, katerega rekombinacijski koeficient je določal, kot je prikazano na sliki 6.



Slika 6: Smithova eksperimentalna postavitve za kalorimetrično določanje rekombinacijskega koeficienta. 1 – stranska cev merilne komore, 2 – sonda z materialom, katerega rekombinacijski koeficient se določa, 3 – sonda s platinasto konico [33].

Podobne meritve sta izvajala tudi Wood in Wise, ki sta med drugim obravnavala tudi vprašanje akomodacijskega koeficienta β [26], t. j. deleža sproščene disociacijske energije, ki se dejansko absorbira v trdni snovi. Z elektronsko paramagnetno spektroskopijo sta izmerila gostoto atomov, nato pa sta s kalorimetričnim načinom izmerila produkt $\gamma\beta$ katalitične žarilne nitke v aktivni katalitični sondi. Njun eksperimentalni sistem je prikazan na sliki 7.



Slika 7: Eksperimentalni sistem, ki sta ga za določanje rekombinacijskega koeficienta uporabila Wood in Wise. 1 – vpuščanje plina, 2 – tuljava generatorja, 3 – kvarčna cev, 4 – mikrovalovna votlina, 5 – katalitična žarilna nitka, 6 – profil pola magneta, 7 – ventila, 8 – smer črpanja [26]

S kalorimetričnim načinom je rekombinacijski koeficient nerjavnega jekla določal tudi Mozetič s sodel. [58]. Pri eksperimentu je uporabil dve katalitični sondi, referenčno z nikljevo konico in sondo s konico iz nerjavnega jekla.

Zaradi konstrukcije katalitične sonde – katalitična konica je v obliki koščka kovine, privarjenega na žice termočlena – je tak način določanja rekombinacijskega koeficienta v glavnem omejen na kovine. Tako s stališča mehanskih lastnosti kot tudi zaradi tega, ker je za to, da je jakost signala zadostna, potreben relativno visok rekombinacijski koeficient (reda velikosti 0,1).

Kalorimetrični pristop določanja rekombinacijskega je uporabila tudi M. Balat-Pichelin pri merjenju rekombinacijskega koeficienta različnih keramičnih materialov, ki nastopajo kot toplotni ščit vesoljskih plovil [53]. Poleg prostih atomov iz mikrovalovne plazme je keramiko segrevala še zbrana sončna svetloba, temperaturo pa je merila z optičnim pirometrom.

2.7.2. Meritve s prostorsko-difuzijskim načinom

Tako kot kalorimetrični način je tudi prostorsko-difuzijski način prvi predstavil Smith v članku [33], v katerem je predstavil tako eksperiment kot tudi fizikalni model, ki je vzor in osnova mnogih kasnejših eksperimentov in znanstvenih člankov.

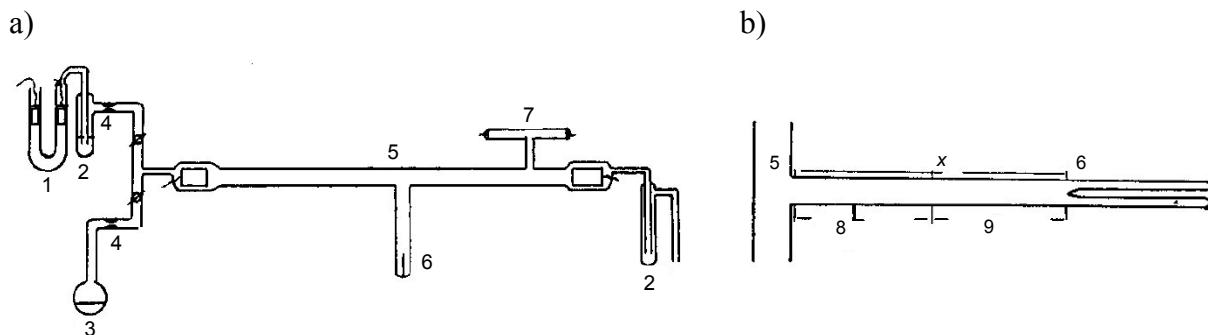
Uvedel je pomembno novost, ki je močno poenostavila izračun rekombinacijskega koeficienta. V plazemskih sistemih, v katerih so preučevali rekombinacije atomov na površinah trdnih snovi, je konstantni tlak delovnega plina rezultat ravnovesja med izčrpavanjem sistema in vpuščanjem delovnega plina. Skozi take sisteme teče neto masni tok

plina, kar v račun porazdelitve gostote atomov prinese dodatne, ne nujno dobro poznane parametre. Da bi se izognil tem nejasnostim, je Smith preučeval obnašanje gostote atomov v zaprti stranski cevi, skozi katero v ravnovesnem stanju ni neto masnega pretoka. Atomi vstopajo v stransko cev skozi njeno ustje in zaradi rekombinacije izginjajo na stenah stranske cevi. Obratno na stenah cevi nastajajo molekule in zapuščajo stransko cev skozi njeno ustje, tako da je masni tok molekul nasprotno enak masnemu toku atomov. Atomi se zato po stranski cevi širijo zgolj z difuzijo in porazdelitev gostote opiše Laplaceova enačba:

$$\nabla^2 n = 0 \quad (2.173)$$

Zaradi rekombinacije na steni stranske cevi se v stacionarnem stanju vzpostavi gradient gostote atomov, iz katerega se nato izračuna rekombinacijski koeficient stene. Stena stranske cevi je seveda iz materiala, katerega rekombinacijski koeficient se določa (npr. tulec iz kovinske folije, vstavljen v stransko cev).

Za merjenje gostote atomov je Smith uporabil katalitično sondo, ki ni bila pomična in je gostoto atomov meril lahko le na koncu stranske cevi namesto dejanskega profila gostote vzdolž celotne cevi.



Slika 8: Eksperimentalna postavitve, ki jo je Smith uporabil za prostorsko-difuzijski način določanja rekombinacijskega koeficienta. a) 1 – vir H_2 , 2 – pasti za vodo, 3 – vir H_2O , 4 – dozirna ventila, 5 – razelektritvena cev, 6 – sonda, 7 – pomožna razelektritev. b) podrobnejša skica stranske cevi: 5 – razelektritvena komora, 6 – katalitična sonda, 8 – ogrevani del stranske cevi, 9 – del stranske cevi pri sobni temperaturi, x – razdalja od ustja stranske cevi do sonde [33]

Po njegovem vzoru sta svoje eksperimente postavila Wood in Wise, ki sta tudi vnesla določene popravke v modelu, predvsem glede robnih pogojev, ki povezujejo katalitično aktivnost sten z gradientom gostote atomov [46, 47].

Tudi ostali avtorji so za določanje rekombinacijskih koeficientov uporabili Smithov model, za merjenje gostote atomov pa so uporabili katalitično sondo [24, 25], pomično elektronsko paramagnetno resonančno komoro [32] ali pomičen Wredejev merilnik [59].

Kasneje so avtorji za merjenje gostote atomov uporabljali spektroskopske metode, kot je npr. aktinometrija [52-54] in TALIF [60, 61]. Pri tem zaradi narave delovanja metode merjenja gostote atomov postavitve oz. geometrije stranske cevi, kot jo zahteva Smithov model, ni vedno mogoče uporabiti. Na primer TALIF zahteva prosto pot za laserski snop. Nekateri avtorji so to upoštevali in razvili ustrezen fizikalni model [60, 61], drugi pa so uporabili Smithovega, kljub temu, da gre za bistveno drugačno geometrijo sistema [52-54].

2.7.3. Meritve s časovno-difuzijskim načinom

Pri določanju rekombinacijskega koeficienta na časovno-difuzijski način je treba posneti časovni potek gostote atomov. Pri tem mora biti karakteristični čas ločljivosti merilne metode manjši od karakteristične razpadne dobe gostote atomov v eksperimentalnem sistemu.

Slednjo lahko na hitro ocenimo z naslednjim računom. Opazujemo okroglo cev premera R in rekombinacijskim koeficientom stene γ . Število atomov v sistemu ob poljubnem trenutku naj bo $N(t)$, ravnovesno število atomov v sistemu pa naj bo N_0 . Predpostavimo, da je prostorska porazdelitev gostote atomov homogena in tako velja $n(t) = N(t)/V$, kjer je V prostornina sistema. Tok atomov, ki izginja v stene, je:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \gamma \bar{v} n(t) S, \quad (2.174)$$

kjer je S površina stene sistema. Dobimo diferencialno enačbo:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\tau_N} N(t), \quad (2.175)$$

kjer je τ_N karakteristična razpadna doba gostote atomov:

$$\tau_N = \frac{2R}{\gamma \bar{v}}. \quad (2.176)$$

Pri stekleni cevi premera $R = 5$ cm, ki ima rekombinacijski koeficient stene $\gamma = 10^{-3}$ (za kisikove atome pri sobni temperaturi, ko je njihove termična hitrost $\bar{v} = 630$ m/s), znaša razpadna doba $\tau_N = 1,6 \cdot 10^{-2}$ s.

Za tovrstno določanje rekombinacijskega koeficienta je potrebna metoda, ki omogoča dovolj dobro časovno ločljivost. Katalitične sonde, Wredejev merilnik in elektronska paramagnetna resonanca je ne omogočajo – edini ustrezen način so spektroskopske metode (optična emisijska spektroskopija, TALIF). Sevalni prehodi atomov so kratkoživi, tipično reda velikosti 10 ns [39], tako da je intenziteta izsevanega vrha bolj ali manj neposredno odvisna od trenutne gostote vzbujenih atomov.

Pri optični (in UV) emisijski spektroskopiji pa se pojavi težava, kajti vzbujanje sevalnih prehodov atomov poteka prek enakih procesov kot sama produkcija atomov. Z drugimi besedami, eksperiment, pri katerem želimo meriti časovni potek gostote atomov potem ko prenehamo z vzbujanjem plazme, bomo zelo težko izvedli, kajti takoj, ko prenehamo z vzbujanjem, tudi ni več vzbujanja atomov v višja stanja. Če želimo pomeriti gostoto atomov, moramo ponovno vzbuditi plazmo, to pa pomeni ponovno disociacijo in spremembo gostote atomov. S tako meritvijo torej vplivamo na rezultat.

Temu problemu sta se deloma izognila A. Bouchoule in P. Ranson. V svojem eksperimentu, v katerem sta preučevala rekombinacije vodikovih atomov, sta uporabila pulzno ekscitacijsko metodo merjenja gostote vodikovih atomov in molekul [62]. Merjenje gostote sta izvedla z zaporedjem dveh radiofrekvenčnih sunkov. Prvi sunek je bil dolg tipično 10 ms. V tem času se je vzpostavilo ravnovesno stanje v plazmi, torej gostote ionov in atomov so dosegle ravnovesne vrednosti. Temu sunku je sledil krajši sunek dolžine med 20 μ s in 50 μ s. V tem času se je z ionizacijo molekul vzpostavila ravnovesna gostota prostih elektronov, hkrati pa je bil prekratek, da bi prišlo do znatnega povečanja disociacije vodika. Časovni potek gostote atomov po prenehanju vzbujanja plazme sta izmerila s spreminjanjem razmika med glavnim in kratkim sunkom.

Poleg gostote vodikovih atomov sta spremljala še gostoto vodikovih molekul in tako dobila komplementarna signala.

Pri TALIF-u ni težav s poseganjem v stanje sistema med merjenjem, saj sta disociacija molekul in vzbujanje fluorescence ločena procesa. To metodo merjenja gostote atomov sta uporabila A. D. Tserepi in T. A. Miller pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za vodikove atome [45]. V članku sta predstavila eksperiment, ki je omogočal določanje γ tako s prostorsko kot s časovno-difuzijskim načinom.

V svojem modelu sta opisala obnašanje gostote atomov v razelektritvi med dvema vzporednima ploščatima elektrodama.

Robna pogoja sta tako:

$$n_x(x=0) = \frac{\bar{v}n\gamma_1(x=0)}{4D(1-\gamma_1)} \quad (2.177)$$

in

$$n_x(x=a) = -\frac{\bar{v}\gamma_2n(x=a)}{4D(1-\gamma_2)} \quad (2.178)$$

kjer je a razdalja med elektrodama, γ_1 in γ_2 pa ustrezna rekombinacijska koeficienta snovi, iz katere sta izdelana elektrodi.

Ob predpostavki, da prosti atomi nastajajo v glavnem v plašču, ki se nahaja na razdalji x_0 od elektrode, je tako enačba, ki opisuje gostoto atomov:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + n(\delta(x-x_0) + \delta(x-a+x_0)) \quad (2.179)$$

Splošna rešitev te enačbe je vrsta oblike:

$$n(x,t) = \sum_i n_i(x) \left(1 - e^{-D\lambda_i^2 t}\right) \quad (2.180)$$

kjer so krajevni členi:

$$n_i(x) = \frac{2n_0}{aD\lambda_i^2} \cos(\lambda_i x - \delta) \left(\cos(\lambda_i x_0 - \delta) + \cos(\lambda_i(a-x_0) - \delta_i) \right) \quad (2.181)$$

in naprej:

$$\lambda_i a = \arctg\left(\frac{\gamma_1 \bar{v}}{4(1-\gamma_1)D\lambda_i}\right) + \arctg\left(\frac{\gamma_2 \bar{v}}{4(1-\gamma_2)D\lambda_i}\right) + i\pi \quad (2.182)$$

Fazni zamik δ_i pa je določen z:

$$\delta_i = \arctg\left(\frac{\gamma_1 \bar{v}}{4(1-\gamma_1)D\lambda_i}\right)$$

Na ta način je moč rekombinacijski koeficient oceniti iz dveh meritev, t.j. iz gostotnega profila v ravnovesnem stanju plazme in iz padanja gostote po izključitvi generatorja.

Z opisanimi načini pa še zdaleč nismo izčrpali vseh načinov določanja rekombinacijskega koeficienta. Charles T. Rettner je npr. za vir atomov uporabil usmerjen atomski curek, kot metodo zaznavanja pa spektroskopijo časa preleta [63]. P. F. Kurunezi s sodel. iz Univerze v Houstonu je rekombinacijo preučeval tako, da je z masnim

spektrometrom opazoval prirastek kisikovih molekul v komori, v kateri je bil na posebnem vrtečem se nosilcu preiskovani material [64, 65]. S spreminjanjem hitrosti vrtenja je spreminjal čas izpostave preiskovanega materiala kisikovim atomom.

2.8. Povzetek izmerjenih rekombinacijskih koeficientov

V slabem stoletju raziskav na področju rekombinacije atomov na površinah trdnih snovi je bilo objavljeno mnogo člankov in s tem tudi mnogo vrednosti rekombinacijskih koeficientov. Namen tega povzetka ni navajanje vseh vrednosti, prav pa je, da ne prezremo nekaterih pomembnih podrobnosti. Najbolj očitna med njimi je ta, da za posamezne materiale izmerjene oz. objavljene vrednosti odstopajo tudi za nekaj velikostnih redov in skoraj ni mogoče najti materiala, za katerega bi vsi avtorji navedli isto vrednost. Nekaj rekombinacijskih koeficientov je naštetih v tabeli 2. Temu botruje mnogo dejavnikov, nemara najpomembnejši med njimi je ta, da ne poročajo vsi avtorji enako natančno o stanju površine. Med tem ko se zdi temperaturna odvisnost razmeroma dobro raziskana, saj večina avtorjev poroča o eksperimentih pri različnih temperaturah površine, pa je po drugi strani temperatura v večini primerov edini parameter eksperimenta, ki ga avtorji sploh navajajo. Ostalih parametrov površine, kot so čistost in zlasti hrapavost, pa avtorji večinoma ne omenjajo. A tudi na temperaturno odvisnost rekombinacijskega koeficienta nimajo vsi avtorji enakega pogleda. Že v času, ko je bil mehanizem L-H splošno sprejet mehanizem rekombinacije atomov na površinah, nekateri avtorji predpostavljajo eksponentno odvisnost γ od temperature, torej takšno, kot pritiče rekombinaciji izključno po mehanizmu E-R [37, 66].

Poleg nejasnosti glede parametrov površine pa bi razlog za odstopanja med objavljenimi vrednostmi rekombinacijskih koeficientov nemara lahko iskali tudi v mestoma vprašljivih metodah merjenja gostote atomov. Npr. pri aktinometriji zlasti pri zgodnjih eksperimentih niso upoštevali ustreznih popravkov oz. omejitev območja, na katerem je aktinometrija dobra metoda za merjenje gostote atomov [38, 41]. Kljub temu pa je v množici izmerjenih rekombinacijskih koeficientov mogoče prepoznati določene zakonitosti – rekombinacijski koeficienti kovin so tipično reda velikosti 10^{-1} , rekombinacijski koeficienti ostalih materialov pa so

Tabela 2: Rekombinacijski koeficienti nekaterih materialov [24-26, 33, 57, 58, 60-62]

material	γ za vodik	γ za kisik
aluminij	$10^{-3} - 0,3$	$3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$
baker	0,12 – 0,19	$2,5 \cdot 10^{-2} - 0,17$
nikelj	0,13 – 0,20	$1,7 \cdot 10^{-2} - 0,27$
borosilikatno steklo	$10^{-5} - 1,8 \cdot 10^{-3}$	$10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$
kvarčno steklo	$6 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-4}$
nerjavno jeklo	0,03 – 0,10	$2 \cdot 10^{-2} - 0,5$

Med izmerjenimi materiali prednjačijo kovine in keramični materiali oz. materiali, ki se ponavadi uporabljajo za izgradnjo vakuumskih sistemov (borosilikatno steklo, kvarčno steklo, itd). Na materialih iz ogljika pa prav veliko meritev ni bilo opravljenih. Objavljenih je bilo nekaj člankov, ki se ukvarjajo z rekombinacijo na grafitu [67-70], a gre v glavnem za računske simulacije razmer pri nizkih temperaturah. Vpliv pokritosti površine z a-C:H pa je do dandanes še neraziskan.

3. Eksperiment

3.1. Uvod

Equation Section (Next) Meril sem rekombinacijski koeficient za vodikove in kisikove atome na površinah različnih oblik ogljika. Rekombinacijski koeficient sem določal tako, da sem meril aksialni (vzdolžni) profil gostote v zaključeni cevi, v kateri se je nahajal material, čigar rekombinacijski koeficient sem meril. Katalitično aktivnost površine opazovanega materiala sem povezal s prostorsko porazdelitvijo gostote atomov s pomočjo Smithovega difuzijskega modela. Gostoto atomov sem meril z optičnimi katalitičnimi sondami. Vir prostih, nevtralnih atomov je bila induktivno sklopljena radiofrekvenčna razelektritev, ustvarjena v mešanici argona in vodika oz. kisika pri tlakih med 30 Pa in 280 Pa.

3.2. Plazma kot vir prostih atomov

3.2.1. Plazma

Plazma je stanje plina, v katerem je znaten del atomov oz. molekul ioniziran. Do ionizacije pride, ko je notranja energija delcev plina večja od praga za njihovo ionizacijo, kar je mogoče doseči na dva načina:

- S segrevanjem plina se termična energija delcev približna pragu za ionizacijo;
- Dovolj močno električno polje pospešuje proste elektrone, ki svojo energijo ob neprožnih trkih predajajo ostalim delcem.

V primeru, ko je ionizacija delcev plina posledica visoke temperature, je plin v termodinamskem ravnovesju, zato takšnim plazmam rečemo termodinamsko ravnovesne plazme. Po Boltzmannovi porazdelitvi je pri temperaturi T delež delcev z energijo W :

$$n(W) = e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (3.1)$$

kjer je k Boltzmannova konstanta. V primeru kisika, kjer je ionizacijska energija 12 eV, dosežemo 1 % stopnjo ionizacije pri temperaturi $3 \cdot 10^4$ K.

Ko je ionizacija delcev posledica dovajanja energije z elektromagnetnim poljem, pa gostota nabitih delcev v plazmi ni odvisna od temperature, ampak je bistveno višja od tiste, ki jo izračunamo ob predpostavki, da je plin v termodinamsko ravnovesnem stanju. Zato takšne

plazme imenujemo neravnovesne plazme. Temperatura plina v takih primerih ni dobro definiran pojem, zato raje govorimo o temperaturah posameznih vrst delcev v plinu. Ponavadi se neravnovesne plazme karakterizira s temperaturo elektronov. Plazmam, v katerih so znatno segreti le elektroni, temperature ostalih delcev pa so približno enake sobni temperaturi, rečemo hladne plazme.

Plazemski delci nastajajo pri trkih molekul oz. atomov plina s pospešenimi elektroni. Neprožni trki z elektroni imajo za gostoto delcev v plazmi tri splošne posledice: ionizacijo, disociacijo in ekscitacijo. Pri ionizaciji, izvzemši dogodke, kjer molekula oz. atom zajame elektron, nastajajo pozitivni ioni in novi elektroni, kar je ključno za vzdrževanje plazme oz. razelektritve. Pri disociaciji govorimo o dogodku, kjer molekula razpade na posamezna prosta atoma.

Pri ekscitaciji elektroni vzbujajo ostale delce v višja stanja. Najpogosteje gre za vzbujanje molekul v vibracijsko vzbujena stanja, manj pogosti so elektronski prehodi. Če dipolna izbirna pravila to dovoljujejo, bo vzbujeni delec tako pridobljeno energijo izseval, sicer pa bo v metastabilnem stanju, in se bo energije lahko znebil le ob trku z drugim delcem ali steno posode. Če pred tem doživi nov trk z elektronom, se lahko njegova notranja energija še dodatno poveča. Kljub temu, da je energija, ki jo delec prejme pri enem elektronskem trku, nižja od praga za ionizacijo ali disociacijo, pa lahko zaporedje trkov z elektroni naposled privede do enega od teh dveh procesov. Prav tako pa ionizacija in disociacija ne izključujeta tega, da bodo novonastali delci v katerem od vzbujenih stanj, niti ne izključujeta druga druge [71, 72].

Vzporedno z nastajanjem plazemskih delcev tečejo procesi izgub le-teh. Razen v primeru relaksacije z izsevanjem fotona pride do izgub delcev pri stiku delcev s steno. Za elektrone in ione pomeni stik s steno gotovo nevtralizacijo, za proste atome pa je lahko z ustrezno izbiro materiala za reaktor verjetnost za rekombinacijo ob stiku s steno zelo nizka (reda velikosti 10^{-4}). Ker je gostota delcev v plazmi odvisna tako od hitrosti nastajanja kot hitrosti izgubljanja delcev, lahko pride do bistveno različnih gostot posameznih vrst delcev kljub razmeroma podobnim hitrostim nastajanja.

3.2.2. Šibko ionizirana plazma

Plazmo, ki ima nizko stopnjo ionizacije, pogosto pa zelo visoko stopnjo disociacije, imenujemo šibko ionizirana plazma. Zanj je značilna temperatura elektronov, ki je mnogo večja od temperatur ostalih plazemskih delcev in je praviloma reda velikosti nekaj eV. Temperature ostalih delcev so ponavadi enake temperaturi izvornega plina ali vsaj ne bistveno višje. Najbolj številni delci v taki plazmi so prosti atomi, zaradi česar je, kot je že bilo omenjeno v poglavju 2.6, taka plazma zelo primeren medij za povzročanje kemijskih sprememb na površini obdelovanega materiala, a hkrati brez sprememb v prostornini oz. globini materiala. Zato tako plazmo imenujemo tudi reaktivna plazma, zlasti v povezavi z industrijskimi aplikacijami.

Hladna šibko ionizirana plazma nastane pri visokofrekvenčnih razelektrivah v razredčenih plinih (pri tlakih okrog 100 Pa). Zaradi visoke frekvence električnega polja se znatno pospešujejo le elektroni, med tem ko energije, ki jih prejmejo bistveno težji ioni, praviloma ne presežejo njihovih termičnih energij. V to se lahko prepričamo, če si ogledamo gibanje nabitega delca v oscilirajočem polju. Frekvenca električnega polja naj bo ω , potem je jakost polja: **Equation Section 2**

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (2.1)$$

in tako sila, ki jo čuti nabit delec:

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} = eE \cos \omega t . \quad (2.2)$$

Od tod dobimo izraz za hitrost delca:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{eE}{m\omega} \sin \omega t \quad (2.3)$$

in končno še za njegov položaj:

$$x = -\frac{eE}{m\omega^2} \cos \omega t . \quad (2.4)$$

Največja hitrost, ki jo delec v polju doseže, je $v_0 = eE/m\omega$ in tako je kinetična energija, ki jo delec doseže v enem nihaju:

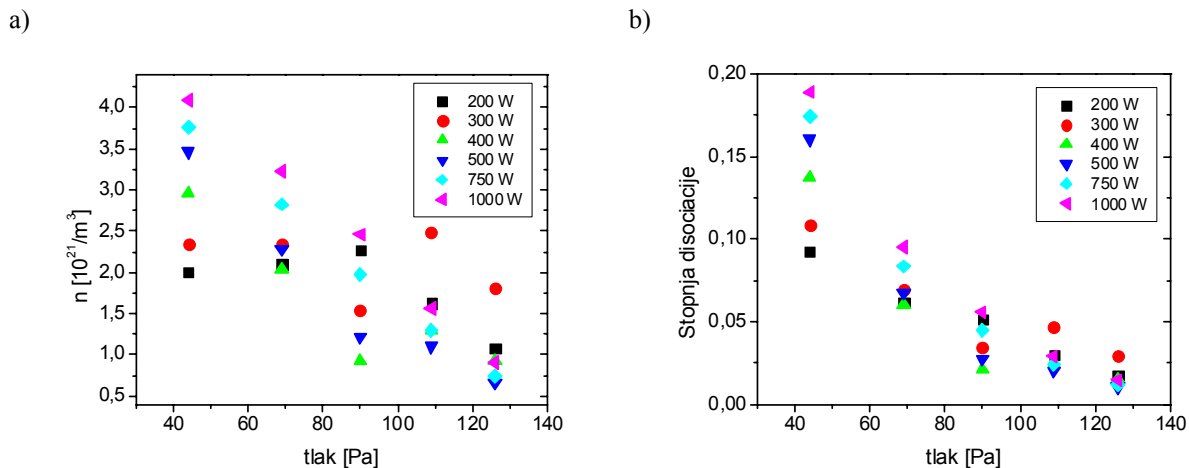
$$W_{kin} = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{1}{2m} \left(\frac{eE}{\omega} \right)^2 . \quad (2.5)$$

V tabeli 3 so navedene energije za elektrone, vodikove (H^+) in kisikove ione (O^+) pri frekvenci 27,12 MHz in različnih jakostih elektromagnetnega polja. Iz vrednosti v tabeli je razvidno, da električno polje pospešuje elektrone bistveno bolj kot ione. Med tem, ko je energija, ki jo od električnega polja prejmejo ioni, primerljiva s termično energijo pri sobni temperaturi (0,026 eV), pa je energija elektronov že dovolj velika, da lahko povzročijo ionizacijo oz. disociacijo molekul.

Tabela 3: Največja energija, ki jo pri vzbujanju z elektromagnetnim poljem s frekvenco 27,12 MHz dosežejo elektroni, vodikovi ioni (H^+) in kisikovi ioni (O^+)

E_0 [V/m]	$W_{kin}^{e^-}$ [eV]	$W_{kin}^{H^+}$ [eV]	$W_{kin}^{O^+}$ [eV]
10	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
100	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
1000	3,0	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
10000	$3,0 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Pri karakterizaciji plazme gre običajno za merjenje gostote in temperature elektronov. A glede na to, da so v šibkoioniziranih plazmah najpomembnejši delci prosti atomi, je najbolj zgovoren podatek gostota prostih atomov v merilni komori. Slika 9 prikazuje karakterizacijo mikrovalovnega plazemskega sistema.



Slika 9: Gostota vodikovih atomov (a) in stopnja disociacije (b) pri različnih močeh generatorja v mikrovalovnem plazemskem reaktorju MESOX

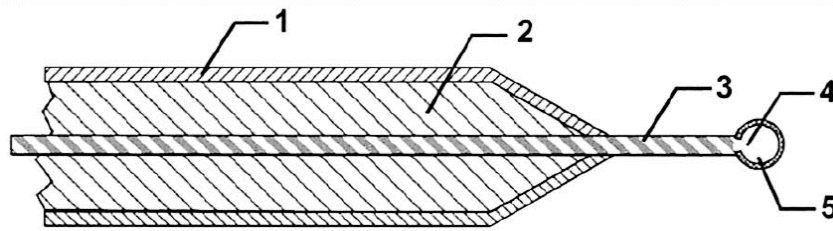
Zaradi opisanih lastnosti je šibko ionizirana plazma tudi dober vir prostih atomov pri sobni temperaturi. Disociacija plina v plazemskih sistemih praviloma presega 10%, doseže pa tudi 50 % [73-76].

3.3. Optična katalitična sonda

Optična katalitična sonda je vrsta katalitične sonde, pri kateri se informacija o temperaturi katalitične konice od konice do merilne enote prenaša z optičnim signalom. Optično katalitično sondo so v leta 1996 razvili strokovnjaki Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko (M. Mozetič) in Fakultete za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani (Poberaj in Babič) [34, 35].

Zgradba optične katalitične sonde je prikazana na sliki 10. Katalitična konica na je narejena iz tanke kovinske folije (5), ki je ovita okrog steklene kroglice na koncu optičnega vlakna. Stekleno kroglico naredijo tako, da konico optičnega vlakna lokalno segrejejo do tališča. Zaradi površinske napetosti se staljeno steklo oblikuje v kroglico, katere premer je tipično okrog 0,4 mm (4). Optično vlakno neprekinjeno teče od konice sonde skozi ohišje do detektorja.

Izdelava optične katalitične sonde je razmeroma zahteven postopek, saj vključuje ročno ovijanje zelo drobnega (površina je reda velikosti 1 mm^2) kosa kovinske folije okrog steklene kroglice. Vendar pa ima le na tak način izdelana konica sonde ustrezne mehanske lastnosti, da prenese velika temperaturna nihanja med delovanjem. Pri sondah, izdelanih z naprševanjem katalitične snovi na konico optičnega vlakna, kar je manj zahteven postopek, se zaradi temperaturnih nihanj nanosi katalitične snovi odluščijo s površine vlakna. Poleg tega pa steklena kroglica, okrog katere je ovita folija, omogoča močnejši signal, saj deluje kot leča in zbira sevanje s površine, ki je mnogo večja kot površina preseka optičnega vlakna.



Slika 10: Skica optične katalitične sonde: 1 – ohišje sonde, 2 – polnilo, 3 – optično vlakno, 4 – okrogla konica vlakna, 5 – katalitična folija [34]

Katalitična konica se med delovanjem optične katalitične sonde segreje na temperaturo med 400 K in 1000 K, kar pomeni, da je največja intenziteta sevanja katalitične površine pri valovni dolžini okrog 4 μm . Zaradi tega so za prenos signala uporabljena optična vlakna (Thorlabs.Inc FVP-200-PF) z nizko koncentracijo OH^- ionov, ki povečujejo absorpcijo pri valovni dolžini 1,6 μm . Na območju med 0,4 μm in 2,6 μm je slabljenje signala manjše od 3 dB/m. Ta optična vlakna so tudi odporna na visoko temperaturo, saj je dovoljena delovna temperatura 1140 $^{\circ}\text{C}$.

Za pretvorbo optičnega signala v digitalno vrednost je uporabljen detektor s fotodiodo InGaAs, ki zaznava svetlobo v območju med 0,8 μm in 2,6 μm . Signal detektorja zajema osebni računalnik z ustrezno programsko opremo, ki omogoča hkratno zajemanje signalov do štirih detektorjev, kar omogoča hkratno merjenje z največ štirimi sondami.

Pri tlaku reda velikosti 100 Pa je z optično katalitično sondo meriti gostote atomov med približno $5 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$ in $10^{22}/\text{m}^3$. Pri nižjih gostotah atomov je temperatura katalitične konice tako nizka, da jo zaradi razmerja signal / šum ni mogoče odčitati z ustrezno natančnostjo. Pri višjih gostotah atomov pa se katalitična konica segreje tako visoko, da intenziteta izsevanega IR valovanja preseže delovno območje detektorja, pri višjih temperaturah pa lahko pride do fizičnih poškodb sonde (taljenje in izparevanje katalitičnega materiala, degradacija optičnega vlakna).

3.3.1. Računski model – temperatura sonde

Spekter oz. intenziteto sevanja pri dani valovni dolžini opisuje Planckova zakon:

$$\frac{dI(T)}{d\lambda} = \frac{\varepsilon_{\lambda} 2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}, \quad (2.6)$$

kjer je λ valovna dolžina sevanja, T temperatura katalitične konice, ε_{λ} emisivnost površine pri dani valovni dolžini, h Planckova konstanta, c svetlobna hitrost, k pa Boltzmannova konstanta. Račun poenostavimo s tem, da uporabimo povprečno vrednost emisivnosti na danem spektralnem odseku, $\bar{\varepsilon}_{\lambda}$.

Intenziteta izsevanega toka do mejne valovne dolžine je:

$$I(\lambda_m, T) = \int_0^{\lambda_m} \frac{\bar{\varepsilon}_{\lambda} 2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (2.7)$$

Strogo gledano bi bilo potrebno integrirati v mejah propustnosti optičnega vlakna (od 400 nm do 2600 nm), vendar je intenziteta sevanja pri valovnih dolžinah okrog spodnje meje propustnosti v primerjavi z vrhom spektra zanemarljiva. Zato lahko račun poenostavimo in postavimo spodnjo mejo integrala na nič. Z uvedbo nove spremenljivke $u = hc/\lambda kT$ in Stefanove konstante $\sigma = 2\pi^2 k^4/15h^3 c^2$ enačbo (2.7) zapišemo:

$$I(\lambda_m, T) = \sigma T^4 \frac{15}{\pi^4} \bar{\epsilon}_\lambda \int_{u_m}^{\infty} \frac{u^3 du}{e^u - 1}. \quad (2.8)$$

Za obravani primer znaša najmanjša vrednost $u = 5,5$ ($\lambda_m = 2,6 \text{ mm}$, $T = 1000 \text{ K}$), zato lahko -1 v imenovalcu integrala zanemarimo in dobimo:

$$I(\lambda_m, T) = \frac{15\bar{\epsilon}_\lambda \sigma T^4}{\pi^4} (u^3 + 3u^2 + 6u + 6) e^{-u}. \quad (2.9)$$

Intenziteta sevanja, ki pride do fotodiode, je oslABLJENA za faktor $\eta = \eta_v \eta_0 \eta_A$, kjer je η_v slabljenje signala v optičnem vlaknu, η_0 slabljenje signala pri stiku med vlaknom in detektorjem, η_A pa slabljenje pri stiku med vlaknom in katalitično konico. Končna intenziteta signala fotodiode je [34]:

$$I = A (6T^4 + 6\tilde{T}T^3 + 3\tilde{T}^2T^2 + \tilde{T}^3T) e^{-\frac{b}{T}}, \quad (2.10)$$

kjer je $\tilde{T} = hc/\lambda_m k$. Parametra A in b se določi iz umeritvene krivulje sonde.

3.3.2. Računski model – gostota prostih atomov

V splošnem je računski model temperaturnega obnašanja optične katalitične sonde enak tistemu za klasično katalitično sondo. Moč, ki se zaradi rekombinacij atomov sprošča na površini katalitične konice sonde, je:

$$P = \frac{1}{4} n \bar{v} \gamma \frac{W_{\text{dis}}}{2} S, \quad (2.11)$$

kjer je n gostota atomov v neposredni bližini sonde, \bar{v} povprečna termična hitrost atomov, γ rekombinacijski koeficient, W_{dis} disociacijska energija, ki se sprosti ob rekombinaciji para atomov in S površina sonde.

Moč gretja je neposredno povezana s temperaturo sonde:

$$mc_p \frac{dT}{dt} = P - P_{\text{izgube}}, \quad (2.12)$$

kjer smo s P_{izgube} označili moč oz. toploto, ki se na enoto časa izgubi s sonde v njeno okolico, ki je vsota različnih procesov prenosa toplote.

Če lahko za moč gretja privzamemo, da je vsaj v temperaturnem razponu, v katerem deluje optična katalitična sonda, konstantna, pa to za moč hlajenja nikakor ne velja. Ohlajanje sonde je vsota delovanja različnih procesov, pri katerih je gostota toplotnega toka premo sorazmerna vsaj s prvo potenco temperature.

Neposredno s površine katalitične folije se toplota izgublja v okolico prek sevanja in prevajanja toplote skozi obdajajočo plinsko mešanico:

$$P_{\text{sevanje}} = \varepsilon \sigma S (T^4 - T_0^4) \quad (2.13)$$

in:

$$P_{\text{plin}} = \Lambda_{\text{plin}} S (T - T_0), \quad (2.14)$$

kjer smo z ε označili emisivnost katalitične površine, σ je Stefanova konstanta, T temperatura sonde in T_0 okoliška temperatura, Λ_{plin} pa je toplotna prevodnost stika med površino katalitične folije in obdajajočim plinom. Na notranji strani pa folija oddaja toploto v okolico tudi prek optičnega vlakna:

$$P_{\text{vlakno}} = \Lambda_{\text{vlakno}} (T - T_v(x=0)), \quad (2.15)$$

kjer Λ_{vlakno} označuje toplotno prevodnost stika med katalitično folijo in optičnim vlaknom (prek steklene kroglice), $T_{\text{vlakno}}(x=0)$ pa temperaturo optičnega vlakna tik ob stiku. Toplota, ki jo konica sonde oddaja v okolico na enoto časa, je:

$$P_{\text{izgube}} = P_{\text{sevanje}} + P_{\text{plin}} + P_{\text{vlakno}}. \quad (2.16)$$

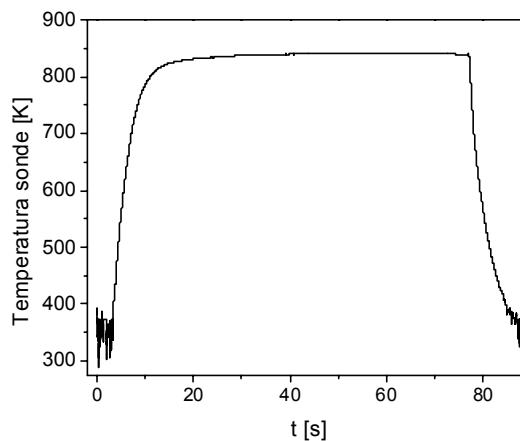
Na podoben način obravnavamo izgube toplote optičnega vlakna:

$$\rho c_p^v \frac{\partial T_v}{\partial t}(x, t) = \lambda_v \frac{\partial^2 T_v}{\partial x^2} - 2\varepsilon_v \sigma \frac{1}{r_v} (T_v^4(x, t) - T_o^4) - 2\Lambda_{\text{plin}} \frac{1}{r_v} (T_v(x, t) - T_0) \quad (2.17)$$

kjer smo uvedli naslednje oznake: c_p^v specifična toplota optičnega vlakna, λ_v toplotna prevodnost vlakna v vzdolžni smeri, ε_v emisivnost vlakna in r_v polmer preseka vlakna.

Račun je sicer rešljiv, a je odvisen od mnogo parametrov, od katerih je mnogo takih, ki niso »univerzalni« temveč so lastni posamični sondi, drugi pa so odvisni od tlaka in sestave plinske mešanice, itd. V praksi to pomeni, da določanje gostote atomov po opisani poti pomeni bodisi precej zamudnega določanja vrednosti potrebnih parametrov bodisi prilagajanja modela na meritve z velikim številom prostih parametrov, kar utegne prinesiti vprašljive rezultate.

Na srečo se lahko v večini primerov zatečemo k poenostavitvi. Če imamo za meritev na voljo dovolj časa, bo temperatura sonde slej ko prej dosegla neko ravnovesno vrednost, v kateri je moč gretja zaradi rekombinacij natančno enaka moči ohlajanja, $P = P_{\text{izgube}}$. Potek temperature v takem primeru je prikazan na sliki 11.



Slika 11: Časovni potek temperature katalitične sonde pri merjenju gostote atomov. Posnet je s sondo Ni17 na

kanalu 1 v osrednjem delu merilne komore pri 120 Pa kisika.

Z drugimi besedami, v časovni enoti katalitična folija dobi natančno toliko toplote, kot jo odda v okolico, zato se njena temperatura ne spreminja:

$$mc_p \frac{dT}{dt} = 0. \quad (2.18)$$

Če v tem trenutku ugasnemo generator, s katerim ustvarjamo plazmo, bo gostota atomov sunkovito padla na nič in z njo količina energije, ki se zaradi njihovih rekombinacij sprošča na površini sonde. Ker pa je učinkovitost procesov ohlajanja sonde odvisna od njene temperature, bo moč ohlajanja v trenutku, ko smo ugasnili generator, še vedno enaka, kot je bila trenutek prej, ko je bila izenačena z močjo gretja. Iz časovnega odvoda temperature takoj potem ko smo ugasnili generator, lahko izračunamo skupno moč ohlajanja:

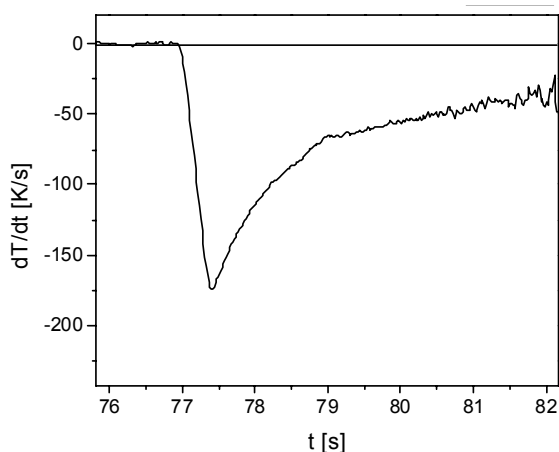
$$P_{\text{izgube}} = -mc_p \frac{dT}{dt} \quad (2.19)$$

in ker velja $P = P_{\text{izgube}}$, potem lahko iz (2.19) izrazimo:

$$P = -mc_p \frac{dT}{dt}. \quad (2.20)$$

Upoštevajoč (2.11) tako končno izrazimo gostoto atomov:

$$n = \frac{-8mc_p \frac{dT}{dt}}{\bar{v} \gamma W_{\text{dis}} S} \quad (2.21)$$



Slika 12: Odvod temperature optične katalitične sonde med ohlajanjem od maksimalne oz. ravnovesne temperature do temperature okolice. Posnet je s sondo Ni17 na kanalu 1 v osrednjem delu merilne komore pri 120 Pa kisika

Načeloma bi lahko isto poenostavitev uporabili tudi za trenutek, ko vklopimo generator. Takrat je temperatura sonde enaka temperaturi okolice in je zato moč ohlajanja enaka nič. Ob vklopu generatorja začne temperatura sonde naraščati s hitrostjo

$$\frac{dT}{dt} = \frac{n\bar{v}\gamma W_{\text{dis}} S}{8mc_p}, \quad (2.22)$$

vendar je takrat temperatura sonde prenizka, da bi jo bilo moč dovolj natančno zaznavati, saj je signal močno obremenjen s šumom. Primer časovnega odvoda ohlajanja sonde je prikazan na sliki 12.

Ta poenostavitev nam dovoljuje, da gostoto atomov določimo na preprost in hiter način, saj nam ni treba poznati nobenih sondi specifičnih parametrov razen mase in površine katalitične folije. Ob enem pa se moramo zavedati omejitev, ki jih prinese, oz. zahtev, ki jih moramo izpolniti za veljavnost poenostavljenega modela.

Prva zahteva je seveda ta, da smo pustili sondi dovolj časa, da se je njena temperatura ustalila, kar ni posebno zahteven pogoj. Bolj pomemben je ta, da mora biti katalitična folija dovolj tanka, da se ne pojavi preveč izrazit radialni temperaturni profil po njeni debelini, kar strogo gledano ni zgolj omejitev poenostavitve ampak celega modela. Ta namreč obravnava katalitično snov sonde kot termodinamsko »točkasto telo«, torej kot temperaturno homogeno telo, katerega toplotna kapaciteta je v primerjavi z njegovo toplotno prevodnostjo dovolj majhna, da pri izmenjavi toplote z okolico ostaja temperatura znotraj telesa homogena. Če je namreč folija predebela, se pri hitrem ohlajanju, ki se pojavi ob nenadnem izklopu generatorja, v njej vzpostavi nezanemarljiv radialni temperaturni profil. V to se lahko prepričamo z dokaj preprostim računom časovnega poteka ohlajanja katalitične folije.

Naj bo katalitična površina kar krogelna lupina z notranjim radijem a in zunanjim radijem b , katalitična snov naj ima gostoto ρ , specifično toploto c_p in toplotno prevodnost λ . Privzemimo, da ima v trenutku, ko izklopimo generator, pri $t = 0$, temperatura po vsej krogelni površini enako vrednost, $T(r, t = 0) = T_0$. Ohlajanje oz. časovni potek temperature opisuje difuzijska enačba:

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_p \rho} \nabla^2 T(r, t), \quad (2.23)$$

kar v sferičnem koordinatnem sistemu napišemo kot:

$$\partial_t T(r, t) = \frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r T(r, t)). \quad (2.24)$$

Upoštevajoč le tiste prispevke k ohlajanju, ki so linearni v temperaturi, je robni pogoj na zunanjem robu:

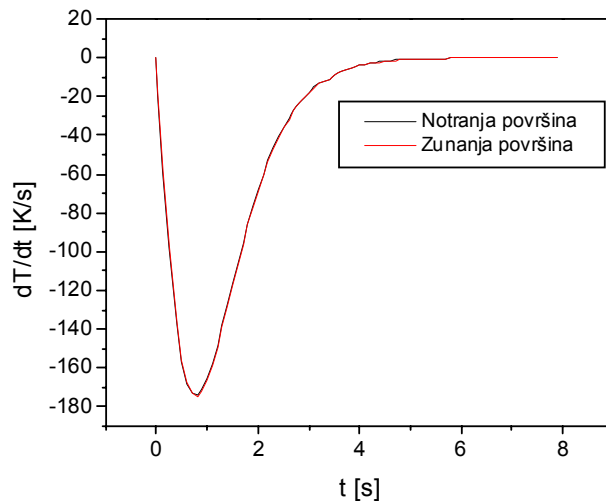
$$\frac{\partial T}{\partial r}(t, r = b) = -\frac{S\Lambda_{\text{plin}}}{\lambda} T(t, r = b) \quad (2.25)$$

in robni pogoj na notranjem robu:

$$\frac{\partial T}{\partial r}(t, r = a) = \frac{\Lambda_{\text{vlakno}}}{\lambda} T(t, r = a). \quad (2.26)$$

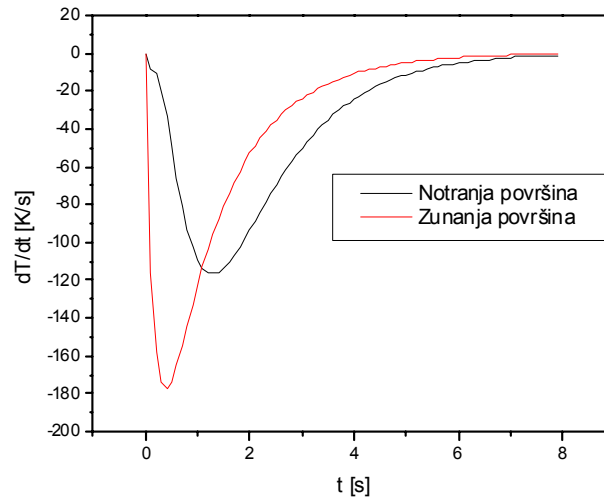
Neposredni rezultat računa je sicer temperatura krogelne plasti kot funkcija radija in časa, $T(r, t)$, a je njen odvod na obeh robovih bolj zgovoren pokazatelj učinka debeline sonde. Slika 13 kaže primer ohlajanja niobijeve sonde debeline 0,02 mm, na diagramu sta

prikazana odvod temperature na notranji in zunanji plasti krogelne lupine. Odvoda sta praktično enaka, tako da lahko v tem primeru s stališča termodinamike brez slehernih zadržkov obravnavamo sondo kot »točkasto telo«, brez notranjih temperaturnih gradientov. Poleg tega lahko vidimo, da nam že ta, relativno preprost model, pri katerem nismo upoštevali izgub toplote s sevanjem, da rezultat, ki je dokaj podoben meritvam, predvsem v obliki krivulje (odvod doseže minimum približno eno sekundo po izklopu generatorja).



Slika 13: Simulacija odvodov na notranji in zunanji površini dovolj tanke folije (0,02 mm) [77]. Ker je obnašanje temperature enako na obeh koncih folije, lahko sklepamo, da je temperaturni gradient v prečni smeri katalitične folije zanemarljiv.

Drugače pa je v primeru debele sonde, kot ga kaže Slika 14, kjer je na diagramu ohlajanje niobijeve sonde, na površini katere je zrasla debela, porozna plast niobijevega oksida. Odvoda sta bistveno različna, tako glede same vrednosti kot tudi trenutka, ko dosežeta minimum. Očitno je torej, da je v katalitični snovi prisoten izrazit temperaturni gradient, snov ni več temperaturno homogena in zato je ni moč obravnavati kot »točkasto telo«.



Slika 14: Simulacija odvodov na notranji in zunanji površini predebele katalitične konice optične katalitične sonde (0,4 mm porozne plasti) [77]. Ker se odvoda tako močno razlikujeta, je očitno, da približek točkastega telesa za tako sondo ni ustrezen.

3.3.3. Avtomatizirana obdelava signala optičnih katalitičnih sond

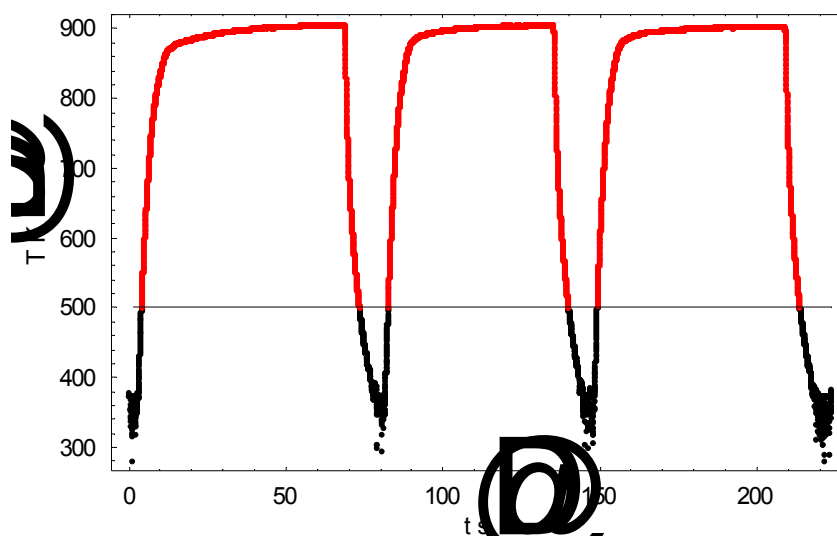
Kot smo videli v prejšnjem podpoglavju, je za izračun gostote prostih atomov po poenostavitvi modela ključna količina minimum časovnega odvoda temperature sonde. Hkrati pa sta zanimiva tudi podatka o temperaturi T_{max} , pri kateri se je ustalila sonda tik pred izklopom generatorja in temperatura sonde v trenutku t_0 , t.j. ob času, ko odvod doseže minimum.

Odčitavanje omenjenih količin je za človeško oko vsaj na prvi pogled zelo enostavno. Na grafu, ki prikazuje časovni potek temperature sonde, poiščemo območje, ko se temperatura sonde ustali in takoj za njim strmi padec temperature, ki je posledica izklopa generatorja. V grafu, ki prikazuje časovni odvod temperature, se prav tako hitro naučimo prepoznati značilno obliko minimuma. Pogosto pa se zgodi, da je pri eksperimentu posnetih zelo veliko posameznih meritev gostote, kar pomeni, da je treba odčitati enako veliko minimumov odvoda in temperatur. Če če odčitavamo zgolj minimum odvoda in T_{max} , postane to hitro zelo zamudno opravilo, kaj šele, če nas zanima tudi t_0 in temperatura ob tem času. Pogosto je pri eksperimentu uporabljena več kot ena sonda in tako »ročno« odčitavanje meritev traja dalj kot same meritve. V praksi je zato »ročno« odčitavanje izvedljivo le v najpreprostejši obliki.

Prednosti, ki jih prinese avtomatizacija odčitavanja zelenih podatkov iz signala sond, so jasne – omogoča neprimerno hitrejše odčitavanje in tudi odčitavanje dodatnih podatkov, ki jih pri ročnem odčitavanju zaradi zamudnosti ne odčitavamo. Toda čeprav je za človeško oko odčitavanje zelo enostavno, pa se pri avtomatizaciji zaplete. Signal sonde je v splošnem primeru namreč močno obremenjen s šumom, ki se pojavi pri nizkih temperaturah (do 400 K), zato je treba ločiti signal od šuma.

3.3.4. Odčitavanje visokotemperaturnega signala

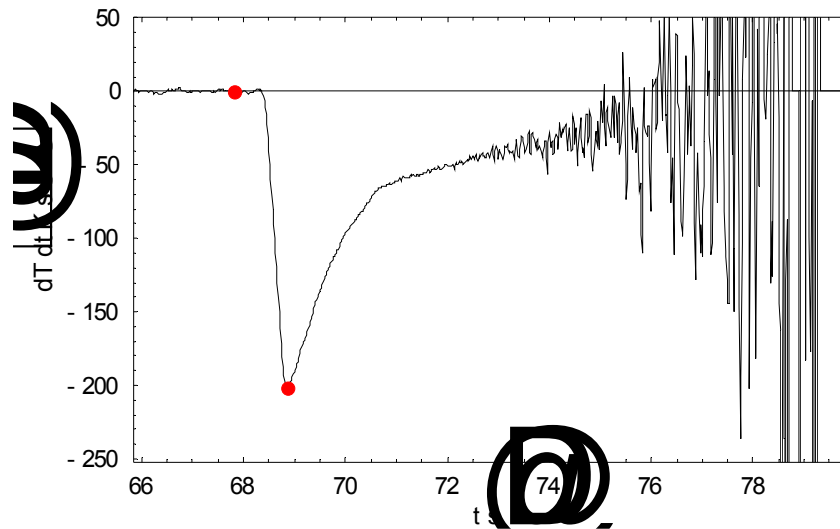
Visokotemperaturni signal oz. visokotemperaturna meritev je taka, pri kateri se sonda segreje do dovolj velike temperature in se minimum odvoda pri ohlajanju zgodi še pri dovolj veliki temperaturi, da ga ne preglasi šum (tipično nad 500 K). Pri avtomatskem odčitavanju podatkov iz takih meritev se lahko držimo bolj ali manj istega postopka kot pri odčitavanju s prostim očesom. Šum od signala ločimo po t.i. temperaturnem kriteriju – posnetek signala preprosto ločimo na različna območja s kriterijem, da mora biti temperatura višja od neke določene temperature T_0 . Območja nad T_0 tako vzamemo v obdelavo, območja pod T_0 pa zavržemo oz. ne upoštevamo pri nadaljnji obdelavi. S temperaturnim kriterijem časovni potek temperature sonde tudi razdelimo na posamezne meritve, če je teh več v enem posnetku, skratka dobimo časovne intervale, na katerih iščemo želene podatke.



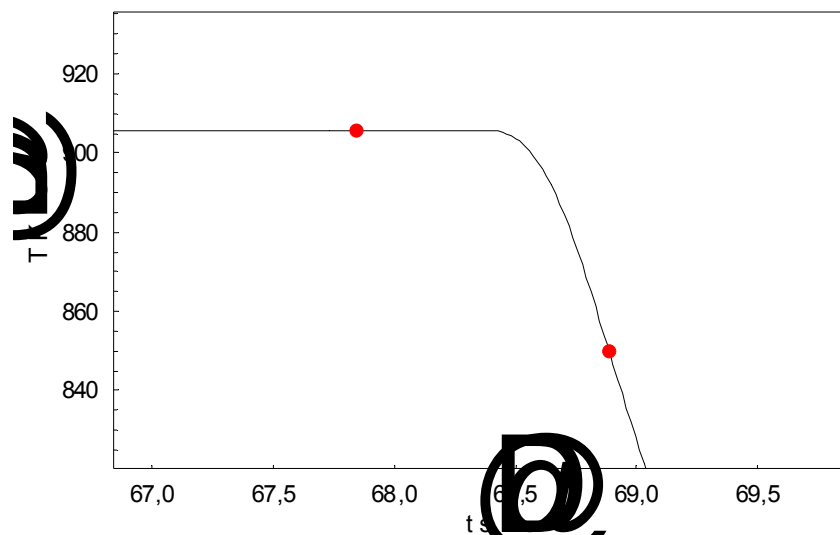
Slika 15: Časovni potek temperature sonde, razdeljen po temperaturnemu kriteriju na relevantna območja (rdeča barva), in na območja šuma (črna barva). Meja ločitve med enim in drugim območjem je v tem primeru 500 K.

Na teh časovnih intervalih opazujemo odvod temperature. Ker je v njih zajet samo signal pri dovolj visokih temperaturah, odvod ni obremenjen s šumom in dobimo minimum odvoda med ohlajanjem preprosto tako, da odčitamo najnižjo vrednost odvoda na opazovanem intervalu. Zraven določimo še časovno koordinato odčitane točke, t_0 , nato pa še temperaturo v točki t_0 in ravnovesno temperaturo, ki jo je dosegla sonda pred izklopom plazme. Slednjo določimo tako, da poiščemo najvišjo vrednost temperature v časovnem podintervalu, ki se konča pri t_0 , začne pa se npr. dve sekundi pred tem. Primer razdelitve signala je prikazan na sliki 15, na sliki 16 pa so prikazane količine, ki jih odčitavamo iz signala sonde.

a)

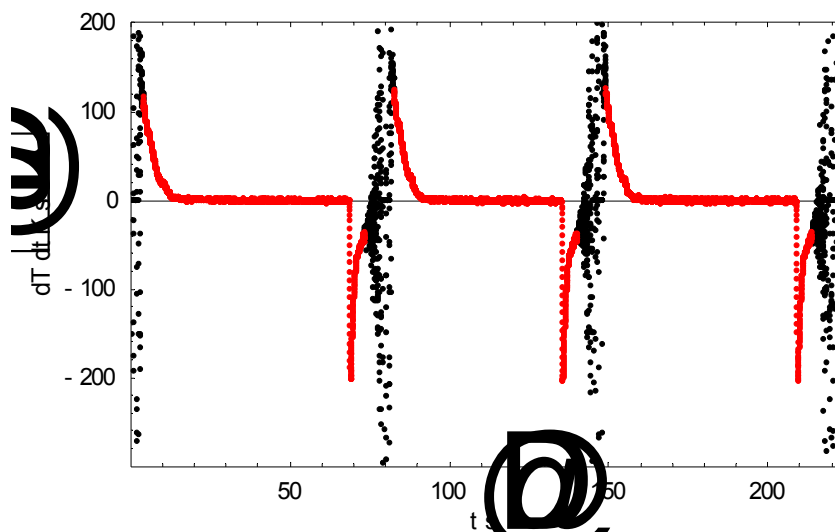


b)



Slika 16: Časovni odvod temperature sonde (a) in temperatura (b). Označeni sta točka, pri kateri se odčita ravnovesna temperatura sonde (ko je odvod enak nič) in točka, kjer odvod doseže minimum (točka t_0).

Potreba po razdelitvi signala na območja šuma in na relevantna območja je ponazorjena na sliki 17, ki prikazuje časovni odvod temperature sonde, razdeljen na relevantna območja in na območja šuma. V predelu šuma doseže odvod temperature sonde bistveno nižje vrednosti, kot v času ohlajanja sonde, kar pomeni, da bi z iskanjem najnižje vrednosti dobili povsem napačne rezultate.



Slika 17: Časovni odvod temperature, razdeljen po temperaturnem kriteriju na relevantna območja (rdeča barva) in območja šuma (črna barva). Iz grafa je razvidno, da je amplituda odvoda na območjih šuma mnogo večja kot na območjih uporabnega signala.

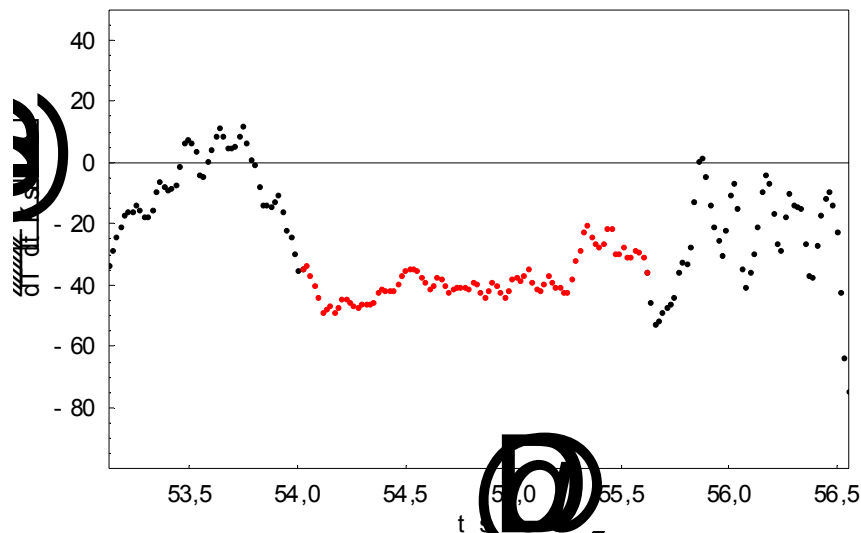
3.3.5. Odčitavanje podatkov iz signala, obremenjenega s šumom

Signal, obremenjen s šumom, je tak, kjer se sonda ustali pri tako nizki temperaturi, da s šumom ni obremenjen le rep ohlajanja, temveč celoten potek temperature oz. mesto, kjer se pojavi minimum odvoda ob ohlajanju.

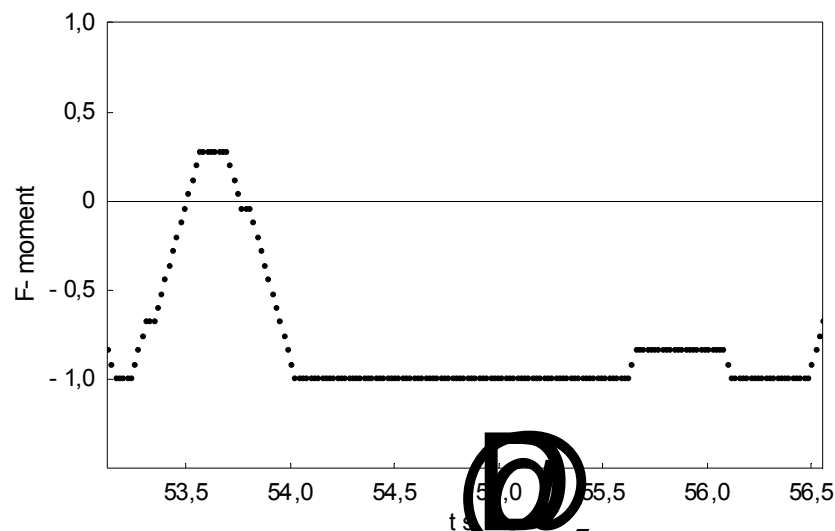
Še vedno uporabimo temperaturni kriterij za ločevanje posameznih meritev, vendar pa preprosto odčitavanje najnižjih vrednosti odvoda ni več dovolj dobra metoda za pridobivanje informacij iz posnetih signalov, saj bi tako namesto dejanskega odvoda z veliko verjetnostjo odčitali neko naključno vrednost, ki se pojavi zaradi šuma. S prostim očesom sicer ni težko identificirati točke, ker odvod doseže minimum – in ga do neke mere razbrati iz s šumom močno obremenjenega signala – za avtomatizirano meritev pa moramo najti bolj robusten način odčitavanja podatkov iz meritev.

Relevantna področja zato pri s šumom obremenjenih signalih namesto z analizo temperature raje določimo z analizo odvoda. Le-ta ves čas niha okrog trenutne srednje vrednosti. Za potrebe analize obnašanja odvoda definiramo posebno količino, imenovano F-moment. V dani točki seštejemo predznake (+1 ali -1) v vseh točkah v okolici ε okrog nje in vsoto normirajmo – delimo s številom členov. Tako dobimo količino, ki da informacijo o obnašanju odvoda – naraščanju oz. padanju. Za področje, kjer se sonda ohlaja, je značilno to, da je predznak odvoda konsistentno -1. Takrat je vrednost momenta enaka -1, sicer pa je večja.

a)



b)



Slika 18: Povprečen oz. zglajen odvod s šumom obremenjenega signala (a) in F-moment (b) istega signala. Z rdečo je označeno relevantno območje odvoda, t.j. območje, ki je s pomočjo temperaturnega kriterija in F-momenta izbrano za odčitavanje odvoda.

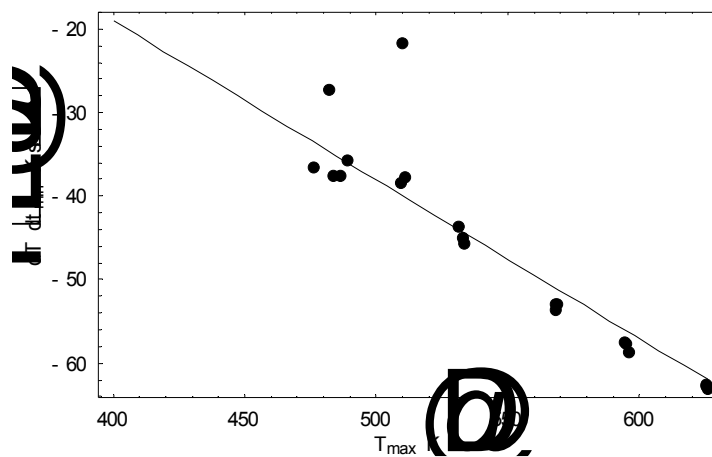
Tako kot temperaturni tudi ta kriterij ni povsem univerzalen. Če uporabimo ta kriterij na visokotemperaturnem signalu, se utegne zgoditi, da je v posamezni meritvi več območij, kjer ima moment vrednost -1 . Pogosto se namreč zgodi da temperatura sonde počasi raste ali pada – po manj kot 1 K/s – kar pa je pri visokotemperaturnem signalu dovolj, da se predznak neprekinjeno prevesi v eno ali drugo smer za toliko časa, da dobimo določena neprekinjena območja z vrednostjo momenta $+1$ ali -1 . Področje, iz katerega bomo odčitavali odvod, najdemo tako, da poiščemo tako območje, na katerem je moment enak -1 , hkrati pa vsebuje rob območja, določenega s temperaturnim kriterijem. Primer uporabe tega kriterija je prikazan na sliki 18.

Tudi znotraj tega območja se utegne zgoditi, da bo šum močnejši od signala, zato ne gledamo minimuma odvoda, temveč prvi lokalni minimum odvoda. Odvod nekoliko zgladimo, izračunamo drugi odvod in poiščemo njegove ničle na opazovanem časovnem intervalu. Strogo gledano na ta način sicer najdemo vse lokalne ekstreme, tako minime kot tudi maksimume, a se v praksi izkaže, da je ta metoda povsem odgovarjajoča.

3.3.6. Določanje gostote atomov iz prenizkega signala

Ko je temperatura sonde nižja od 450 K, odvoda zaradi šuma ni možno dovolj zanesljivo odčitati niti z avtomatsko obdelavo niti ročno. Kljub temu pa to ne pomeni nujno, da iz take meritve ni mogoče določiti gostote prostih atomov. Pri nizkih temperaturah je hlajenje sonde večinoma posledica temperaturno-linearnih procesov (prenos toplote skozi ohišje sonde, prenos toplote v okoliško atmosfero), zato je odvod temperature sonde linearna funkcija temperature. Če nam je v istem sklopu meritev uspelo posneti nekaj takih signalov, iz katerih je mogoče odčitati odvod, lahko tudi meritvi, iz katere odvoda ni moč neposredno določiti, pripišemo vrednost, ki bi tej temperaturi ustrezala. Na Sliki 19 je prikazana množica minimumov odvodov pri različnih ravnovesnih temperaturah sonde.

Na ta način do neke mere razširimo delovno območje optične katalitične sonde, a se moramo pri tem zavedati, da je tak način določanja gostote atomov precej manj zanesljiv. V prvi vrsti je smotrnost takega načina odvisna od tega, kako dobro umeritveno krivuljo odvisnosti odvoda od ravnovesne temperature nam je uspelo posneti, če sploh. Poleg tega pa odčitavanje ravnovesne temperature ni bistveno bolj odporno na šum v signalu – pri temperaturi sonde okrog 800 K je nedoločenost temperature manjša od 0,1 K, pri temperaturi sonde 450 K pa je nedoločenost temperature pogosto okrog 20 K.



Slika 19: Minimumi odvoda pri različnih ravnovesnih temperaturah nikljeve sonde v razelektritvi, ustvarjeni pri 40 Pa O_2 .

3.3.7. Uporabljene sonde

Vse sonde, ki sem jih uporabil pri eksperimentu, so bile narejene v laboratorijih Fakultete za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani (optično vlakno in ohišje) ter na Inštitutu »Jožef Stefan« (katalitična konica). Poleg umeritvenih parametrov ima vsaka sonda svoj količnik pretvorbe minimuma odvoda temperature v gostoto atomov, B :

$$n = B \frac{dT}{dt} \quad (2.27)$$

kjer je:

$$B = \frac{8mc_p}{S\bar{v}\gamma W_{dis}} \quad (2.28)$$

Količnik je odvisen od geometrijskih in konstrukcijskih lastnosti sonde (dimenzije, specifična toplotna kapaciteta in gostota katalitične folije) pa tudi od lastnosti atomov, katerih gostoto se meri s sondo (termična hitrost atomov) in lastnosti interakcije atomov s katalitično površino (rekombinacijski koeficient). V tabeli 4 so našteje oznake sond, mere, gostota in specifična toplota katalitične folije, rekombinacijski koeficient in koeficient pretvorbe B . Oznako sonde sestavljata oznaka kemijskega elementa katalitične folije in zaporedna številka izdelave. Ob vrednosti rekombinacijskega koeficienta je zapisana tudi vrsta atomov, katerih gostoto sem meril z določeno sondo.

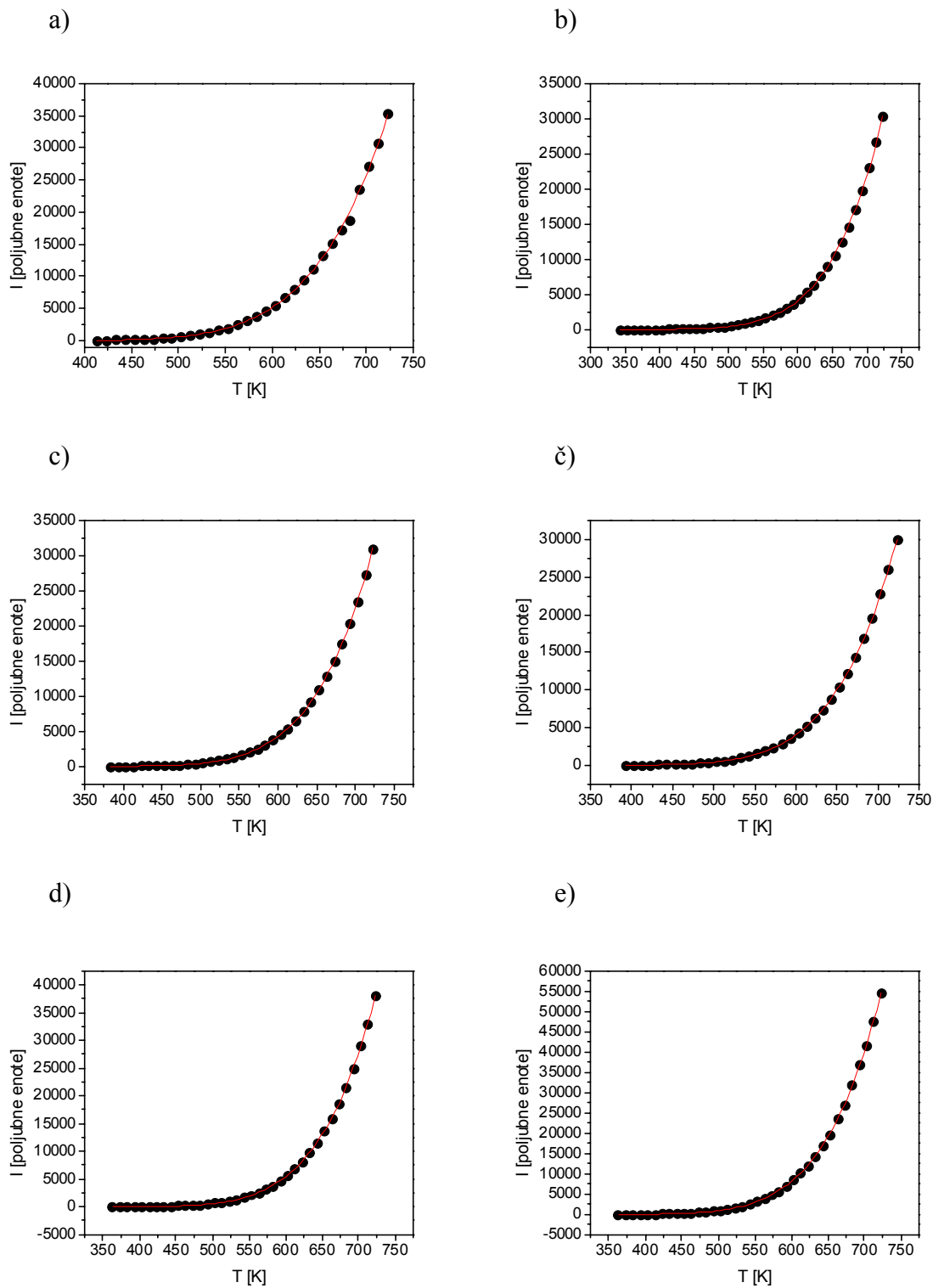
Tabela 4: Konstruktivski podatki uporabljenih sond

Oznaka sonda	mere katalitične folije	ρ [kg/m ³]	c_p [j/kgK]	$2R$ [mm]	γ	B [s/Km ³]
Cu2	3,93 mm × 1,15 mm × 0,03 mm	8960	400	0,45	0,12 (za H)	$9,38 \cdot 10^{18}$
Ni8	1,42 mm × 1,53 mm × 0,04 mm	8908	444	0,47	0,16 (za H)	$1,77 \cdot 10^{19}$
Cu3	1,56 mm × 1,65 mm × 0,03 mm	8960	400	0,50	0,12 (za H)	$1,83 \cdot 10^{19}$
Au3	1,51 mm × 1,45 mm × 0,03 mm	19300	129	0,50	0,18 (za H)	$7,21 \cdot 10^{18}$
Ni14	Φ 3,4 mm × 0,04 mm	8960	400	0,50	0,27 (za O)	$2,62 \cdot 10^{19}$
Ni15	Φ 3,4 mm × 0,04 mm	8960	400	0,50	0,27 (za O)	$2,62 \cdot 10^{19}$
Ni16	Φ 3,4 mm × 0,04 mm	8960	400	0,50	0,27 (za O)	$2,62 \cdot 10^{19}$
Ni17	Φ 3,4 mm × 0,04 mm	8960	400	0,45	0,27 (za O)	$3,24 \cdot 10^{19}$

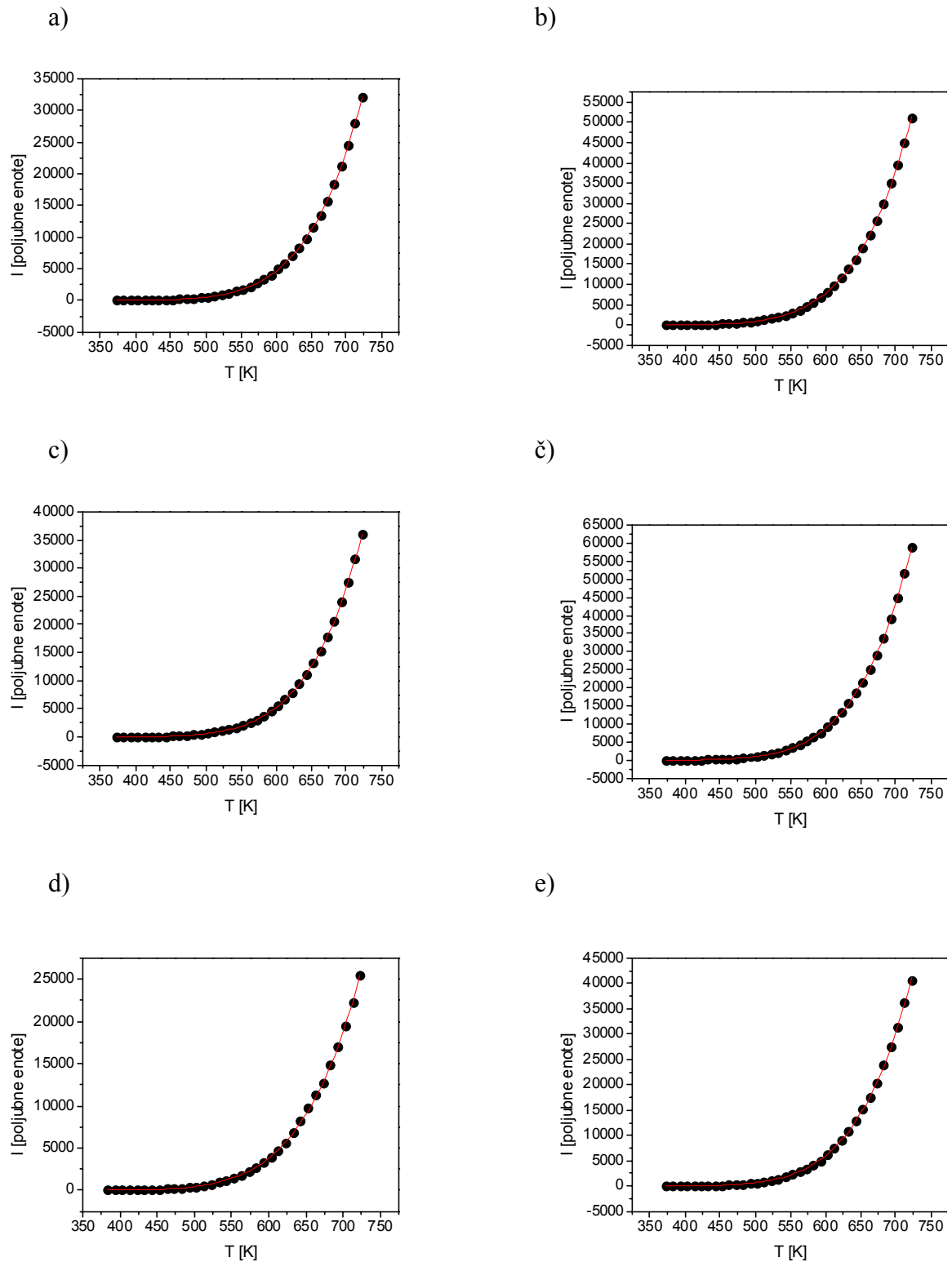
Vsaka sonda je bila umerjena tako, da je bila njena katalitična konica vstavljena v 6 mm široko luknjo, izvrtano v konico spajkalnika (Weller WSD80). Temperaturo sem spreminjal od 100 °C do 450 °C v korakih po 10 °C. Parametra A in b nista odvisna le od lastnosti sonde, ampak tudi od stika med optičnim vlaknom in fotodetektorjem, zato so bile nekatere izmed uporabljenih sond umerjene dvakrat, za vsak kanal fotodetektorja posebej. V tabeli 5 so zbrane vrednosti parametrov A in b za uporabljene sonde, umerivene krivulje pa so prikazane na slikah 20 in 21.

Tabela 5: Umeritveni parametri uporabljenih sond

Oznaka sonde	Kanal fotodetektorja	A	b [K]
Cu2	1	$3,31 \cdot 10^7$	$6,20 \cdot 10^3$
Ni8	1	$1,78 \cdot 10^7$	$6,07 \cdot 10^3$
Cu3	1	$3,50 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^3$
Au3	2	$3,30 \cdot 10^7$	$6,18 \cdot 10^3$
Ni14	1	$3,40 \cdot 10^7$	$6,06 \cdot 10^3$
Ni14	2	$4,03 \cdot 10^7$	$5,92 \cdot 10^3$
Ni15	1	$2,70 \cdot 10^7$	$6,02 \cdot 10^3$
Ni15	2	$3,41 \cdot 10^7$	$5,84 \cdot 10^3$
Ni16	1	$2,83 \cdot 10^7$	$5,97 \cdot 10^3$
Ni16	2	$4,26 \cdot 10^7$	$5,91 \cdot 10^3$
Ni17	1	$1,68 \cdot 10^7$	$5,84 \cdot 10^3$
Ni17	2	$3,21 \cdot 10^7$	$5,96 \cdot 10^3$



Slika 20: Umeritvene krivulje za sonde a) Ni₈Ch₂, b) Cu₂Ch₁, c) Au₃Ch₂, č) Cu₃Ch₁, d) Ni₁₄Ch₁ e) Ni₁₄Ch₂.



Slika 21: Umeritvene krivulje za sonde a) Ni15Ch1, b) Ni15Ch2, c) Ni16Ch1, č) Ni16Ch2, d) Ni17Ch1, e) Ni17Ch2.

3.4. Difuzija atomov po zaprti stranski cevi reaktorja

Difuzijski model, ki opisuje obnašanje gostote prostih atomov v zaprti stranski cevi reaktorske posode, je prvi objavil V. W. Smith [33]. Stranska cev naj bo ravna, dolžine L in okroglega preseka s polmerom R . Stena cevi je iz materiala, katerega rekombinacijski koeficient je γ_1 , cev pa je zaključena z ravno ploščico iz materiala, katerega rekombinacijski koeficient je γ_2 . Gostoto prostih atomov v splošnem primeru označimo z n , razen takrat, ko se v računu pojavijo gostote drugih delcev (npr. molekul). Takrat gostoto atomov označimo z n_1 , gostota molekul pa z n_2 . Izračun prostorskega poteka gostote atomov temelji na predpostavki, da je edini način širjenja atomov skozi prostor difuzija.

Obnašanje gostote atomov opišemo z difuzijsko enačbo:

$$D\nabla^2 n = -\frac{\partial n}{\partial t}, \quad (2.29)$$

kjer je D difuzijska konstanta atomov. Ker nas zanima samo stacionarni primer, ko gostota že doseže svojo končno porazdelitev, rešujemo le še Laplaceovo enačbo:

$$\nabla^2 n(r, z) = 0. \quad (2.30)$$

Gostota prostih atomov v ustju stranske cevi mora biti vedno enaka gostoti atomov v glavnem delu reaktorja, kar nam da prvi robni pogoj:

$$n(r, z = 0) = n_0, \quad (2.31)$$

kjer je n_0 gostota atomov v glavnem delu reaktorja. Cev je zaključena z ravno katalitično ploščo, kar upoštevamo v drugem robnem pogoju:

$$n_z(r, L) = -\tilde{Q}n(r, L). \quad (2.32)$$

Na podoben način upoštevamo katalitično aktivnost sten stranske cevi:

$$n_r(R, z) = -\tilde{C}n(R, z) \quad (2.33)$$

V zadnjem robnem pogoju predpostavimo cilindrično simetrijo rešitve enačbe (2.30), t.j. da gostota atomov ni odvisna od kota φ :

$$n_r(0, z) = 0 \quad (2.34)$$

Koeficienta \tilde{C} in \tilde{Q} v robnih pogojih (2.32) in (2.33) povezujeta gradient gostote atomov s katalitično aktivnostjo stene in zaključne ploščice stranske cevi [46, 47]:

$$\tilde{C} = \bar{v}\gamma_1 \frac{2 - \frac{n}{n + n_M}}{8D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)} \quad (2.35)$$

in:

$$\tilde{Q} = \bar{v} \gamma_2 \frac{2 - \frac{n}{n + n_M}}{8D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)}, \quad (2.36)$$

kjer je D_{12} interdifuzijski koeficient prostih atomov v plinski mešanici atomov in molekul, n_M pa številska gostota molekul. Skladno z enačbami (2.32) in (2.33) ter (2.35) in (2.36) sta koeficienta izražena v enotah m^{-1} . Izpeljava koeficienta C je predstavljena v dodatku A. V cilindričnih koordinatah se Laplaceova enačba zapiše kot:

$$\frac{\partial^2 n(r, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n(r, z)}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.37)$$

Namesto spremenljivk z in r vpeljemo brezdimenzijski spremenljivki $\rho = \frac{r}{R}$ in $\zeta = \frac{z}{R}$.

Potem velja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial r}, \\ \frac{\partial \rho}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{R} \right) = \frac{1}{R}, \\ \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \rho} \end{aligned} \quad (2.38)$$

in enako za z :

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \zeta}. \quad (2.39)$$

To vstavimo v enačbo (2.37) in dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{R} \frac{1}{\rho} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(R \rho \frac{1}{R} \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) &= 0, \\ \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{R^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) &= 0, \\ \frac{\partial^2 n}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Enačba je enaka kot izhodiščna, le da je zapisana z brezdimenzijskima spremenljivkama. Enako storimo z robnim pogojem (2.33) Pri vpeljavi brezdimenzijskih spremenljivk dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial r} &= \frac{1}{R} \frac{\partial n}{\partial \rho}, \\ \frac{1}{R} \frac{\partial n}{\partial \rho} \Big|_{r=R} &= -\tilde{C}n(r=R), \\ \frac{\partial n}{\partial \rho} \Big|_{\rho=1} &= -\tilde{C}Rn(\rho=1). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Konstanto \tilde{C} množimo z R in dobimo brezdimenzijsko količino C , enako velja za \tilde{Q} . Robna pogoja (2.32) in (2.33) zapišemo tako:

$$n_\zeta\left(\rho, \frac{L}{R}\right) = -Qn\left(\rho, \frac{L}{R}\right) \quad (2.42)$$

in:

$$n_\rho(1, \zeta) = -Cn(1, \zeta). \quad (2.43)$$

Splošna rešitev Laplaceove enačbe v cilindrični geometriji je:

$$n_{l,m} \propto \left\{ \begin{array}{l} J_l\left(\alpha_{l,m} \frac{r}{R}\right) \\ N_l\left(\alpha_{l,m} \frac{r}{R}\right) \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \sin l\varphi \\ \cos l\varphi \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \sinh \alpha_{l,m} \frac{(L-z)}{R} \\ \cosh \alpha_{l,m} \frac{(L-z)}{R} \end{array} \right\}, \quad (2.44)$$

kjer so J_l in N_l Besslove in Neumannove funkcije prve vrste reda l . Ker smo privzeli cilindrično simetrijo, torej to, da rešitev ni odvisna od polarnega kota, smo omejeni na izbiro indeksa $l=0$. Upoštevamo, da funkcije N_l v točki $r=0$ divergirajo ter zato ne morejo nastopati v rešitvi in dobimo nastavek:

$$n_m(r, z) = J_0\left(\alpha_m \frac{r}{R}\right) \left(A_m \sinh \alpha_m \frac{(L-z)}{R} + B_m \cosh \alpha_m \frac{(L-z)}{R} \right). \quad (2.45)$$

Ko upoštevamo robni pogoj (2.42), dobimo izraz:

$$n(r, z) = \sum_m A_m \left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) \right) J_0\left(\alpha_m \frac{r}{R}\right). \quad (2.46)$$

Koeficiente α_m določimo v robnem pogoju (2.43), ki ga izrazimo kot:

$$\alpha_m J_1(\alpha_m) = C J_0(\alpha_m). \quad (2.47)$$

Vodilne koeficiente A_m pa določimo tako, da konstanto n_0 razvijemo po Besslovih funkcijah:

$$A_m = \frac{n_0 J_1(\alpha_m)}{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) \right) R^2 (J_0^2(\alpha_m) + J_1^2(\alpha_m))}. \quad (2.48)$$

To vstavimo v (2.46) in dobimo končni izraz za gostoto prostih atomov v stranski cevi:

$$n(r, z) = n_0 \sum_m \frac{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) \right) J_0\left(\alpha_m \frac{r}{R}\right) J_1(\alpha_m)}{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) \right) R^2 (J_0^2(\alpha_m) + J_1^2(\alpha_m))}. \quad (2.49)$$

Ob tem se moramo zavedati, da opisani račun obravnava koeficient C kot konstantnega, a je očitno, da je funkcija gostote atomov in se tako spreminja vzdolž stranske cevi. V prvem približku vzamemo fiksno vrednost C , ponavadi pripadajočo srednji vrednosti atomov na območju meritve.

3.5. Vzorci

V sklopu pričujoče doktorske disertacije sem določal rekombinacijski koeficient na grafitu in napršenih vzorcih ogljika in volframa. Grafitni vzorci so bili izdelani iz fino zrnatega grafita tipa EK98, ki se v tokamaku TEXTOR Raziskovalnega centra v Jülichu uporablja kot material za limiterje, t.j. komponente, ki so v stiku s plazmo.

Površina grafitnih vzorcev je bila obdelana na različne načine. Pri eksperimentu sem uporabil neobdelan grafit s hrapavostjo površine $3,2 \mu\text{m}$, grobo zbrušeni grafit s hrapavostjo $1,8 \mu\text{m}$ in fino zbrušeni grafit s hrapavostjo površine $0,4 \mu\text{m}$. Na sliki 22 so prikazani posneti profili površine vzorcev grafita.

Vzorci napršenega ogljika in volframa so pripravili na Odseku za tanke plasti in površine Instituta »Jožef Stefan«. Pripravili so nanos volframa, amorfnega ogljika (a-C) in amorfnega hidrogeniziranega ogljika (a-C:H). Vzorci so bili debeline okrog $1 \mu\text{m}$.

Vzorci so bili pripravljani v sistemu Sputron (Balzers) za naprševanje s termioniskim lokom. V tem sistemu ustvarijo plazmo med vročim filamentom in pomožno anodo okrog tarče. Plazmo nadzorujejo prek parametrov obloka in aksialnega magnetnega polja. Za pripravo ogljikovih depozitov so uporabili tarčo iz grafita, za pripravo volframovih depozitov pa tarčo iz volframa.

Moč, ki je bila usmerjena na tarčo, je bila 1 kW , pri čemer se je večina te moči pretvorila v toploto. Iz tega razloga so morali poskrbeti za ustrezno učinkovito hlajenje tarče. Napetost na tarčo je bila 1700 V , razprševalni tok pa $0,6 \text{ A}$. Vsi nanosi so bili pripravljani pri temperaturah podlage pod $120 \text{ }^\circ\text{C}$ v atmosferi argona (za a-C in W) ali mešanice argona in acetilena (za a-C:H). Delni tlak argona med naprševanjem je bil $0,2 \text{ Pa}$, delni tlak acetilena pa med $0,05 \text{ Pa}$ in $0,15 \text{ Pa}$.

Glavna težava pri ogljikovih nanosih so napetosti v plasti in slaba adhezija na površino podlage. Zato so pri pripravi takih nanosov na podlago predhodno napršili vmesne plasti iz kroma, volframa oz. volframovega karbida, kar je bistveno izboljšalo adhezijo. Debelina vmesnih plasti je bila nekaj nanometrov.

Opis vzorcev in njihove oznake so naštet v tabeli 6. Poleg hrapavosti je bila za vsak vzorec določena tudi efektivna površina, ki je definirana v naslednjem podpoglavju.

3.5.1. Efektivna površina

Imejmo območje O , z robom W . Velikost površine območja je:

$$S = \iint_S dS = \iint_\Omega \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial y} \right| dx dy, \quad (2.50)$$

kjer je $\mathbf{r} = (x, y, z)$ krajevni vektor, s katerim parametriziramo območje S . Geometrijska velikost površine je velikost popolnoma gladke in ravne površine, ki jo parametriziramo s krajevnim vektorjem $\mathbf{r} = (x, y, 0)$ in je:

$$S_0 = \iint_\Omega dx dy. \quad (2.51)$$

Realna površina pa v splošnem primeru ni popolnoma gladka. Njen relief opišemo s funkcijo $f(x, y)$. Parametrizacija realne površine je potem $\mathbf{r} = (x, y, f(x, y))$. Velikost dejanske površine oz. efektivna velikost površine je:

$$S_{ef} = \iint_{\Omega} \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + 1} dx dy. \quad (2.52)$$

Povečanje efektivne površine izrazimo z razmerjem razlike med efektivno in geometrijsko površino ter geometrijske površine:

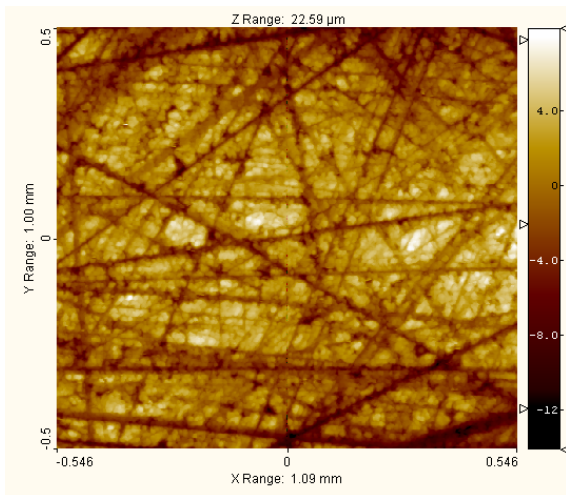
$$\psi = \frac{S_{ef} - S_0}{S_0}. \quad (2.53)$$

Tabela 6: Pregled vzorcev, R_a – hrapavost površine, ψ – povečanje površine

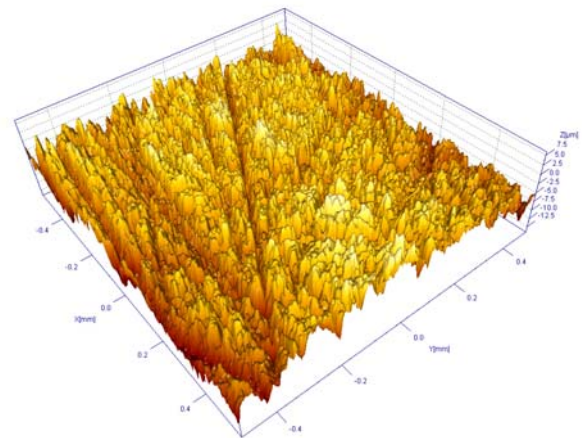
Oznaka vzorca	opis	Ra[nm]	ψ [%]
a-C	nanos amorfnege ogljika na aluminijevo folijo	40	1,5
a-C:H	nanos hidrogeniziranega amorfnege ogljika na aluminijevo folijo	45	1,6
a-W	nanos amorfnege volframa na aluminijevo folijo	47	1,6
Al folija	aluminijeva folija, uporabljena za podlago pri napršenih vzorcih	10	0,3
teflon	teflonska folija	15	0,4
steklo	borosilikatno steklo, iz katerega je narejena cev vakuumskega sistema	10	0,3
nikelj	nikljeva pločevina	50	1,6
grafit #1	grobo zbrušen grafit	$1,8 \cdot 10^3$	8,22
grafit #2	fino zbrušen grafit	$4,5 \cdot 10^2$	1,96
grafit #3	neobdelan kos grafita	$3,2 \cdot 10^3$	13,8

Hrapavost vseh vzorcev razen grafitnih je bila pomejena z mikroskopom na atomsko silo Solver Pro proizvajalca NT-MDT. Ločljivost mikroskopa v vodoravni smeri je 50 nm, v navpični pa reda velikosti nanometra. Krivinski radij konice igle je bil 20 nm. Hrapavost grafitnih vzorcev je bila pomejena s profilometrom Talysurf proizvajalca Taylor Hobson. Ločljivost profilometra v vodoravni smeri je 1 μm , v navpični pa reda velikost nanometra. Krivinski radij konice igle je bil 100 nm.

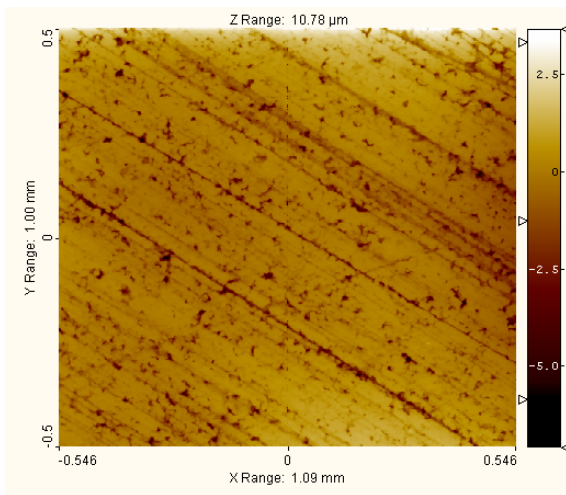
a)



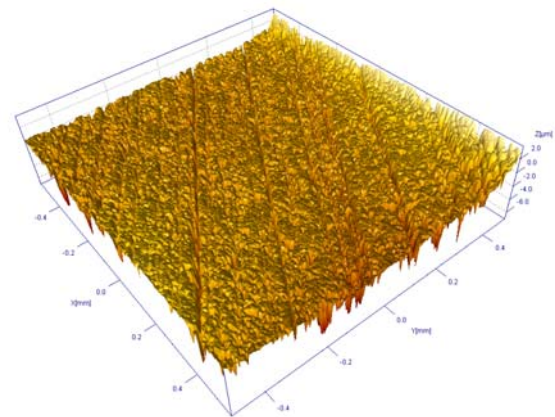
b)



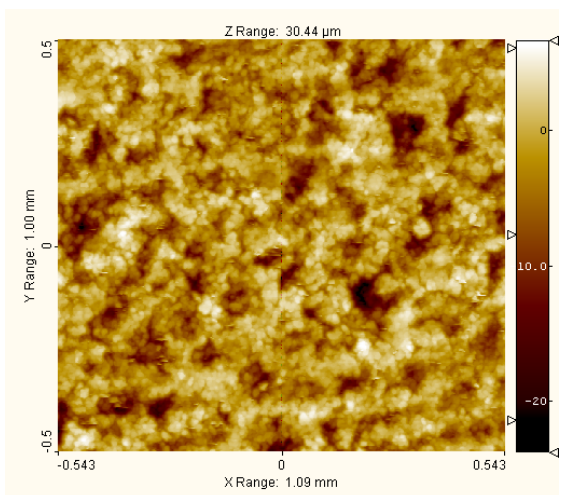
c)



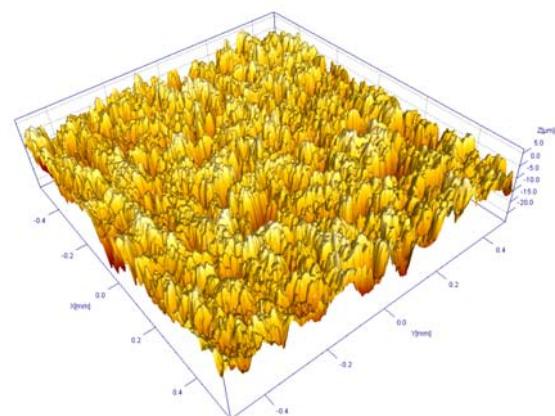
č)



d)



e)



Slika 22: Profili površine grafita: a) in b) grafit #1, c) in č) grafit #2, d) in e) grafit #3. Profili so bili izmerjeni s profilometrom Talysurf proizvajalca Taylor Hobson.

3.6. Meritve

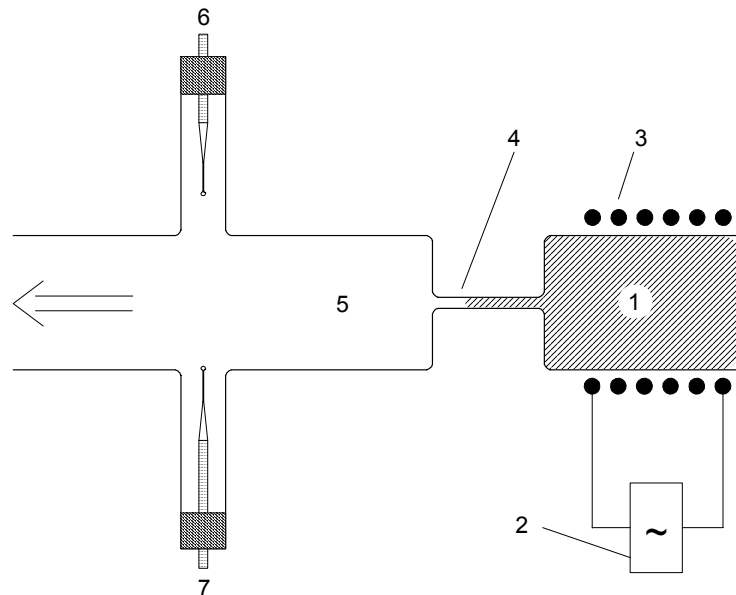
3.6.1. Opis eksperimentalnega sistema

Eksperimentalni sistem je prikazan na sliki 23. Pri meritvah sem šibkoionizirano plazmo ustvarjal z radiofrekvenčnim generatorjem, čigar osnovna delovna frekvenca je 27,12 MHz, nazivna izhodna moč pa 700 W. Dejanska izhodna moč je bistveno manjša in je bila ocenjena na približno 200 W. Generator je bil prek tuljave z enajstimi ovoji induktivno sklopljen z eksperimentalnim sistemom.

Osrednji del vakuumskega sistema eksperimentalne postavitve je bila vakuumska cev iz borosilikatnega stekla vrste Schott 8250. To steklo se v vakuumistiki pogosto uporablja zaradi možnosti neposrednega spajanja na kovar, ki je zlitina niklja in železa. Njen notranji premer je bil 36 mm, dolžina pa približno 1 m. Okrog 40 cm od njenega začetka je bila cev zožena na notranji premer 6 mm. Ta 5 cm dolga zožitev je delila vakuumsko komoro na razelektritveno (št. 2 na sliki) in merilno (št. 5) komoro.

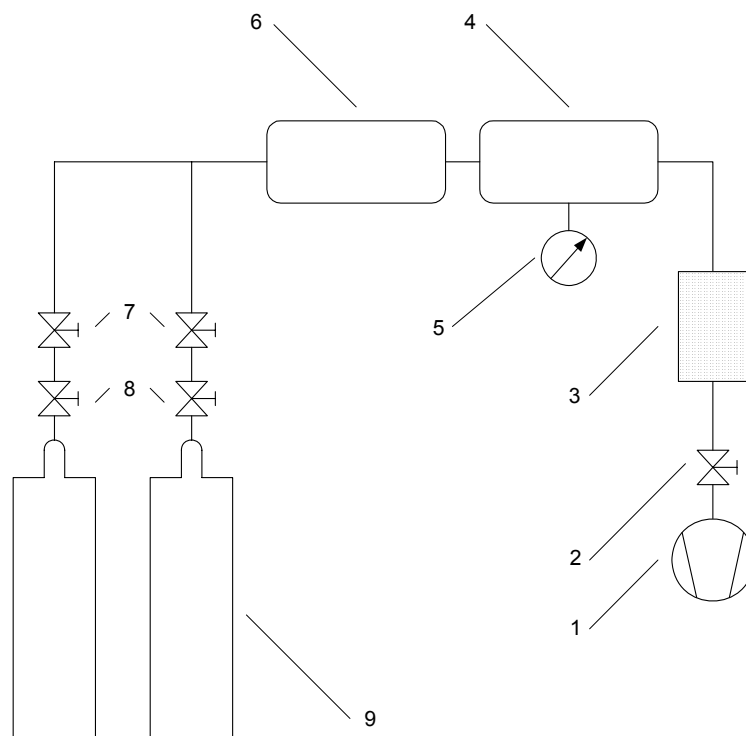
Namen – in učinek – zožitve je bil iz plinske mešanice odstraniti nabite delce in metastabilna stanja, ki bi lahko prispevali k segrevanju sonde, poleg prostih atomov. Ob stiku s steno je verjetnost za nevtralizacijo atomov praktično enaka 1 [71], prav tako pa lahko metastabilni delci oddajo svojo energijo, ki je sicer s sevanjem ne morejo. Obratno pa stik s steno nima nujno uničujočih posledic za proste atome, ki se na steni rekombinirajo z bistveno manjšo verjetnostjo. V zožitvi med razelektritveno in merilno komoro se močno poveča verjetnost, da se delec v plinski mešanici, ki teče skozi sistem, dotakne stene.

Okrog razelektritvenega dela je bila navita tuljava radiofrekvenčnega generatorja (št. 3). Ta del se je med meritvami opazno grel, zato je bil zračno hlajen. Merilni del se je približno 5 cm od zožitve razvejil v dve stranski cevi notranjega premera 15 mm in dolžine 8,5 cm. V eno od stranskih cevi sem vstavil material, čigar rekombinacijski koeficient sem določal, skupaj s pomično katalitično sondo (št. 6), v nasprotno stransko cev pa sem namestil referenčno katalitično sondo (št. 7), s katero sem meril gostoto v glavnem delu merilne komore.



Slika 23: Skica eksperimentalnega sistema. 1 – razelektivitvena komora, 2 – radiofrekvenčni generator, 3 – tuljava generatorja, 4 – zožitev v cevi, 5 – merilna komora, 6 – pomična sonda, 7 – referenčna sonda. Puščica označuje smer pretoka, šrafirani del pa svetlečo plazmo.

Vakuumski sistem, ki je prikazan na sliki 24, sem črpal z dvostopenjsko rotacijsko črpalko, s katero je bilo mogoče doseči najnižji tlak približno 5 Pa. Različne delovne pline (O_2 , H_2 , Ar) sem vpuščal v sistem preko dveh igličnih ventilov. Tlak sem meril z merilnikom absolutnega tlaka (baratron®).

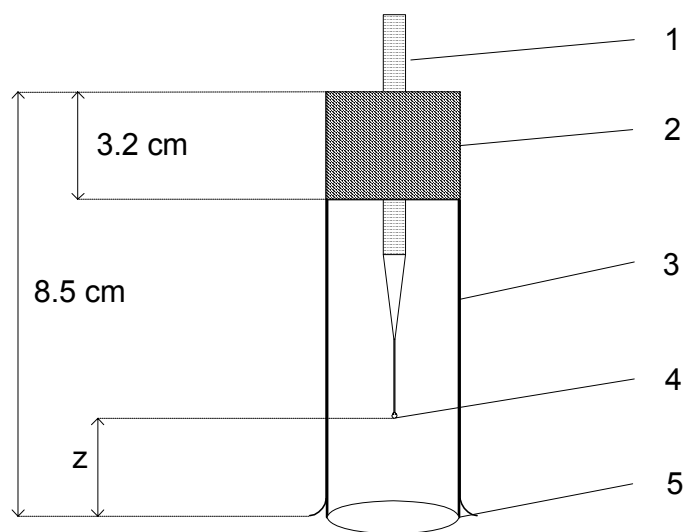


Slika 24: Shema vakuumskega sistema. 1 – dvostopenjska rotacijska črpalka, 2 – visokovakuumski premi ventil, 3 – past z zeoliti, 4 – merilna komora, 5 – merilnik absolutnega tlaka, 6 – razelektivitvena komora, 7 – dozirna ventila, 8 – reducirna ventila, 9 – jeklenki delovnih plinov (Ar in H_2 oz. O_2).

Profil gostote vzdolž stranske cevi sem pomeril tako, da sem po njej pomikal pomično optično katalitično sondo. Potem ko sem pomično sondo nastavil na želeni položaj, sem pomeril gostote atomov po celotnem razponu tlaka, kar je tipično trajalo med 20 in 40 minut. Nato sem sondo pomaknil na naslednji položaj, ponovil meritev itd. Razmik med posameznimi merilnimi točkami je bil približno 2 mm. Tako sem lahko posnel okrog deset merilnih točk, odvisno od katalitične aktivnosti materiala (pri materialih z večjim rekombinacijskim koeficientom gostota prej pade pod mejo zaznave in je mogoče posneti manj točk). Merjenje celotnega profila gostote je tako trajalo nekaj ur. Poleg gostote v stranski cevi sem hkrati z referenčno sondo meril gostoto atomov v glavnem delu merilne komore. Položaja referenčne sonde med merjenjem profila gostote nisem spreminjal.

3.6.2. Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršenega ogljika in volframa za vodikove atome

Pri prvem delu meritev sem uporabil geometrijo sistema, pri kateri se določa rekombinacijski koeficient stene. Kot kaže slika 25, sem v stransko cev vstavil tulec iz materiala, čigar rekombinacijski koeficient sem določal. Pri tem delu meritev sem določal rekombinacijski koeficient na aluminijsko folijo napršenega volframa (a-W) in ogljika (a-C), poleg tega pa še rekombinacijski koeficient teflona in borosilikatnega stekla oz. gole stene stranske cevi.



Slika 25: Postavitev sonde v stranski cevi. 1 – ohišje optične katalitične sonde, 2 – kovarski zaključek stranske cevi, 3 – steklena stena stranske cevi, 4 – konica sonde, 5 – tulec, vstavljen v stransko cev, z – razdalja med ustjem stranske cevi in konico sonde.

Za pomično sondo sem uporabil sondo z oznako Ni8, za nepomično pa sondo z oznako Cu2. Signal sonde Ni8 sem spremljal z drugim kanalom fotodetektorja, signal sonde Cu2 pa s prvim.

Pri preliminarnih meritvah, pri katerih sem razelektritev ustvarjal v čistem vodiku, se je izkazalo, da je gostota atomov v merilni komori prenizka za merjenje poteka gostote v stranski cevi. Že v glavnem delu merilne komore je bila gostota pri večini tlakov le malo nad

mejo zaznavnosti in sta sondi dosegali temperaturo le okrog 430 K (Cu₂) in 510 K (Ni₈), kar je pomenilo, da bi lahko pomeril vzdolžni potek gostote po stranski cevi v zelo omejenem obsegu.

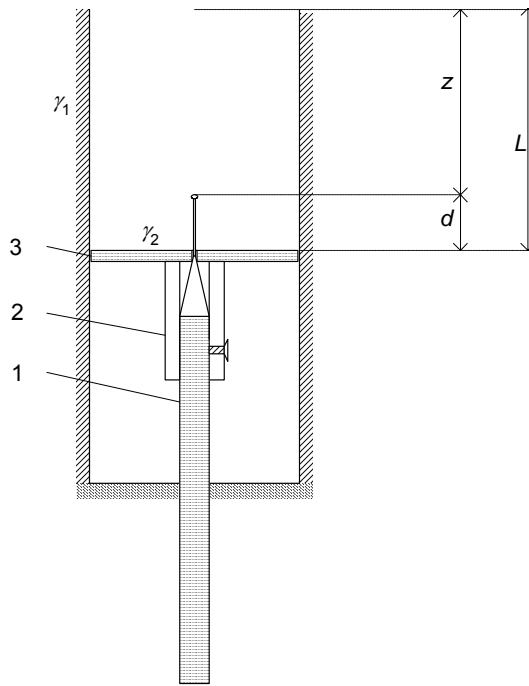
Iz tega razloga sem pri meritvah razelektritev ustvarjal v mešanici argona in vodika. Tedaj so bile gostote atomov v merilni komori dovolj velike, da sem lahko pomeril gostote vzdolž osi stranske cevi približno 10 mm od njenega ustja, kjer je gostota atomov končno padla pod mejo merljivosti. Ta dolžina je bila karakteristična za nanos ogljika in volframa ter za steklo vakuumske cevi, medtem ko sem pri določanju rekombinacijskega koeficienta teflona lahko meril gostoto atomov praktično vse do konca stranske cevi (50 mm).

Meril sem pri tlakih med 60 Pa in 250 Pa, koncentracija vodika v plinski mešanici je bila med 12,5 % in 33,3 %.

3.6.3. Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove in kisikove atome

Pri drugem delu meritev, v katerem sem določal rekombinacijski koeficient grafita za atome vodika in kisika, sem uporabil geometrijo sistema, v kateri material, čigar rekombinacijski koeficient sem določal, ni predstavljal stene stranske cevi, temveč njeno zaključno ploskev (slika 2). Da bi bila prostorska porazdelitev v čim večji meri posledica katalitične aktivnosti zaključne ploskve in ne stene stranske cevi, sem v stransko cev vstavil tulec iz teflonske folije, ki se je v prejšnjem delu meritev izkazal za zelo inerten material, torej tak z nizkim rekombinacijskim koeficientom. V primeru, ko se atomi rekombinirajo le na zaključni plošči stranske cevi, je vzdolžni profil gostote linearna funkcija. Vendar pa tega profila neposredno nisem mogel posneti, saj bi zaradi dimenzij sonde z meritvijo, pri kateri bi sonda vstopala v stransko cev skozi njeno ustje, precej vplival na rezultat.

Zato sem uporabil vzorce v obliki kolobarja, skozi katerega je konica sonde vstopila z zadnje strani (prikazano na sliki 26). Zunanji premer je bil 24 mm, tako da se je lepo prilegal stranski cevi, notranji premer pa 3 mm. Izvrtina na sredini vzorca je omogočila, da sem vzorec s posebnim nosilcem pritrdil na sondo. Pri spreminjanju položaja sonde sem tako spremenil tudi efektivno dolžino stranske cevi. Potek gostote v stranski cevi atomov sem pomeril pri dveh različnih razdaljah med katalitično konico in vzorcem (d). S premikanjem nosilca vzorca vzdolž sonde sem lahko spreminjal razdaljo d za največ 5 mm, večje razlike pa sem dosegel tako, da sem uporabil sonde z različnimi dolžinami optičnega vlakna med katalitično konico in ohišjem. Pri meritvah v kisiku sem poleg grafita pomeril še rekombinacijski koeficient za nikelj.



Slika 26: Skica namestitve vzorca grafita. 1 – optična katalitična sonda, 2 – nosilec za vzorec, 3 – vzorec, d – razdalja od konice sonde do vzorca, z – razdalja od ustja cevi do konice sonde, L – efektivna dolžina stranske cevi. γ_1 označuje rekombinacijski koeficient stene, γ_2 rekombinacijski koeficient vzorca.

Pri meritvah v vodiku sem za referenčno sondo uporabil sondo z zlato konico z oznako Au2, za pomično sondo pa sondo z bakreno konico z oznako Cu3. Pri tem delu meritev je bil odziv sond dovolj velik, da sem lahko meril profile gostote vodikovih atomov pri razelektritvi v čistem vodiku. Meril sem pri razponu tlakov od 30 Pa do 175 Pa.

Pri meritvah v kisiku sem uporabil dve sondi z nikljevo konico z oznakama Ni14 in Ni15, pri čemer sta bili obe sondi izmenično v vlogi pomične sonde. Tako sem dosegel razlike v razdalji d do 8,3 mm.

3.6.4. Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršenega ogljika za kisikove atome

Pri tretjem delu meritev sem zopet uporabil geometrijo sistema, pri kateri sem določal rekombinacijski koeficient stene stranske cevi. Hkrati pa sem uporabil tudi nosilec za vzorce iz prejšnjega dela meritev, le da sem namesto grafitnih ploščic na sondo namestil ploščico iz teflona. Tako sem s pomikanjem sonde spet spreminjal tudi efektivno dolžino stranske cevi. Pri prvem delu meritev se je namreč pojavilo vprašanje vpliva ohišja sonde na gostoto atomov v stranski cevi. Medtem ko je površina konice sonde in optičnega vlakna dovolj majhna, da lahko njun vpliv zanemarimo, pa za ohišje sonde to ne velja nujno, saj je dovolj veliko, da bi lahko vplivalo na difuzijo atomov v okolici sonde.

Teflonska ploščica, ki zastre ohišje sonde, prepreči atomom difuzijo v območje stranske cevi, kjer se prične široko aluminijasto ohišje sonde. Na ta način se izognemo nejasnostim glede vpliva ohišja sonde na gostoto atomov, hkrati pa je tudi robni pogoj ob (efektivnem) koncu stranske cevi bolj natančno definiran kot brez ploščice.

Premer teflonske ploščice je bil 24 mm, premer luknje za sondo pa 2 mm. Obe sondi, ki sem ju uporabil pri tem delu meritev, sta imeli nikljevo konico enakih dimenzij kot v prejšnjem delu meritev. Vstavljeni tulec se je dokaj lepo prilegal teflonski ploščici, tako da sem za notranji premer stranske cevi vzel $R = 24$ mm.

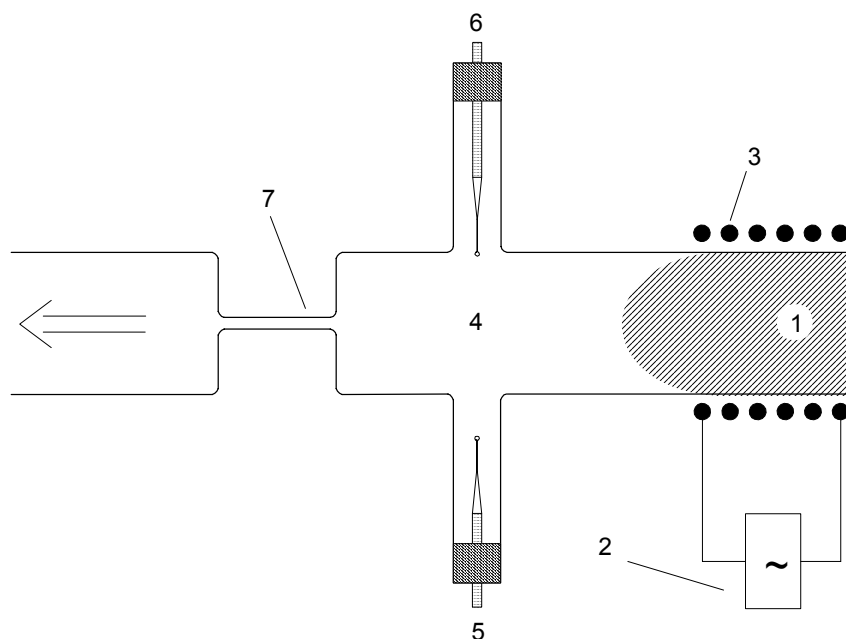
Določal sem rekombinacijski koeficient amorfnega ogljikovega nanosa na aluminijasti foliji. Zraven sem določil še rekombinacijski koeficient aluminijaste folije, ki je bila uporabljena za podlago pri naprševanju ogljika, rekombinacijski koeficient teflonske folije in rekombinacijski koeficient gole stene stranske cevi.

Rekombinacijske koeficiente sem določal za kisikove atome. Razpon tlakov je bil enak kot pri prejšnjem delu meritev, enaki sta bili tudi katalitični sondi. Gostota atomov je bila dovolj velika, da sem lahko v večini primerov pomeril njen potek do globine okrog 40 mm.

3.6.5. Merjenje rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

Namen četrtega dela meritev je bil preveriti, kakšen vpliv ima prisotnost argonovih atomov v plinski mešanici na verjetnost za rekombinacijo za kisikove atome. Pri dveh različnih koncentracijah argona v delovni plinski mešanici sem pomeril potek gostote kisikovih atomov v stranski cevi, v katero je bil vstavljen tulec iz nikljeve pločevine. Nikelj sem izbral zato, ker ima relativno velik rekombinacijski koeficient (0,27) in bi bilo morebitne spremembe lažje zaznati.

Pri meritvah sem uporabil dve katalitični sondi z nikljevo konico z oznakama Ni16 in Ni17. Tako kot pri prejšnjih sklopih meritev, sta se tudi pri tem vlogi referenčne in pomične sonde izmenjevali med seboj. Pri preliminarnih meritvah v eksperimentalni postavitvi, kakršno sem uporabil pri prejšnjih sklopih meritev, sem ugotovil, da je gostota kisikovih atomov v osrednjem delu merilne komore prav na spodnji meji delovanja sond. Zato sem bil primoran uporabiti eksperimentalno postavitev, kot jo kaže slika 27. Glavna razlika med prejšnjimi sklopi meritev je ta, da v tem primeru merilna in razelektritvena komora nista bili ločeni z zožitvijo. Kljub temu je bila plazma omejena na območje tuljave in ni segala do stranskih cevi, v katerih sta bili nameščeni sondi. V to sem se prepričal tako, da sem ustvaril razelektritev v čistem argonu. V tem primeru se sondi nista greli, kar pomeni, da je bila v njuni okolici gostota nabitih delcev prenizka, da bi lahko znatno vplivala na rezultate meritev.

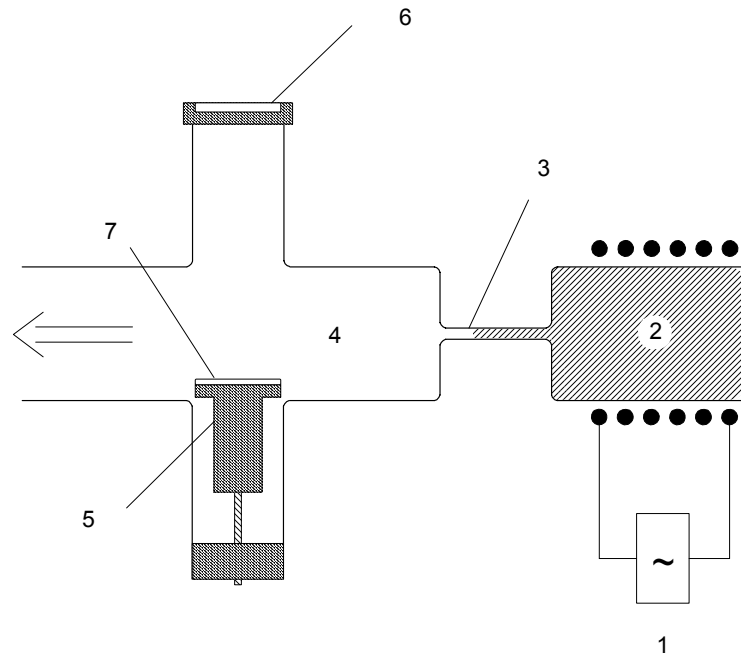


Slika 27: Skica prirejenega eksperimentalnega sistema. 1 – razelektritvena komora, 2 – radiofrekvenčni generator, 3 – tuljava generatorja, 4 – merilna komora, 5 – pomična sonda, 6 – referenčna sonda, 7 – zožitev. Puščica označuje smer pretoka, šrafirani del pa svetlečo plazmo. Za razliko od ostalih sklopov meritev pri tej postavitvi zožitev ne ločuje razelektritvenega in merilnega dela.

Meritve sem opravil s čistim kisikom in mešanico 20 % O₂ in 80 % Ar, pri čemer je bil razpon tlakov enak kot pri prejšnjih meritvah s kisikom. Tako kot pri prejšnjem delu meritev sem tudi tokrat uporabil teflonsko ploščico, s katero sem učinkovito zaključil stransko cev približno 10 mm za konico sonde.

3.6.6. Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi

Namen zadnjega sklopa meritev ni bil določanje rekombinacijskega koeficienta, temveč opazovanje kemijske reakcije (erozijo) med a-C in kisikovimi atomi. Vzorci a-C so bili nanoseni na ploščice iz nerjavnega jekla premera 22 mm in debeline približno 0,5 mm. Vzorce sem s srebrno pasto, ki omogoča dober toplotni stik med lepljenima površinama, pritrdil na poseben grelnik, ki sem ga namestil v stransko cev eksperimentalne komore. Na prirobnico nasprotne stranske cevi sem namestil posebno okno, ki je bilo prozorno za infrardeče sevanje. Potek erozije nanosa a-C sem spremljal z infrardečim pirometrom Raytek Raynger MX4. Meritve sem opravil pri tlaku 75 Pa in temperaturah površine med 200 °C in 350 °C. Eksperimentalni sistem je prikazan na sliki 28.



Slika 28: Eksperimentalni sistem pri jedkanju vzorcev a-C. 1 – radiofrekvenčni generator, 2 – razlektritivna komora, 3 – zožitev v cevi, 4 – eksperimentalna komora, 5 – grelnik, 6 – okno, prepustno za IR-sevanje, 7 – vzorec. Puščica označuje smer pretoka.

4. Rezultati in razprava

4.1. Merjenje rekombinacijskega koeficienta

Equation Section (Next) Pri meritvah sem posnel časovne poteke temperature optičnih katalitičnih sond. Ključne podatke, t.j. časovne odvode temperatur ob trenutku izklopa generatorja, sem iz časovnih potekov temperatur odčital po postopku, opisanem v poglavju 3.3.3. Kjer je bilo možno, sem odčitaval odvode temperaturnih potekov. Če je bila temperatura sonde prenizka (tipično pod 500 K), pa je bil šum premočan in se odvoda ni dalo dovolj zanesljivo razbrati iz temperaturnega poteka. V takih primerih sem odčitani temperaturi pripisal odvod, ki sem ga izračunal iz premice, ki sem jo prilagodil na množico točk (T , dT/dt), v kateri so bile zbrane ravnovesne temperature in minimumi odvodov sond pri določenem tlaku oz. sestavi plinske mešanice.

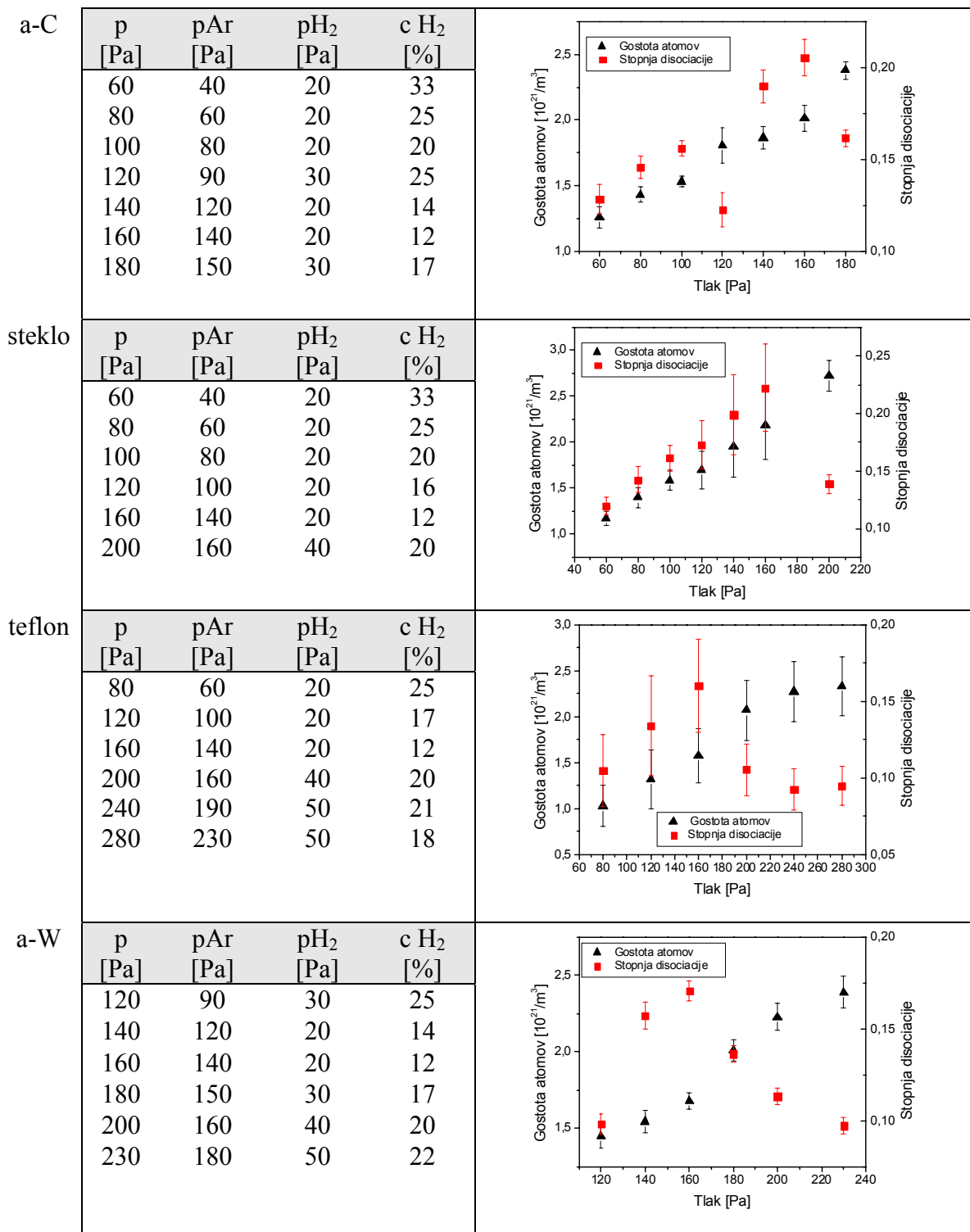
Najnižja gostota kisikovih atomov, ki sem jih na ta način lahko izmeril, je bila $7 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$, najnižja gostota vodikovih atomov pa $3 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$.

V toku meritev se je pokazalo, da gostota atomov v glavnem delu merilne komore (torej tista, izmerjena z referenčno sondo), ni nespremenljiva količina, temveč se počasi spreminja s časom. Tako ne moremo pričakovati zanesljivo ponovljivih gostot atomov pri istih parametrih razelektritve [78]. Ključna količina, ki je opisala vzdolžni profil gostote atomov v stranski cevi, tako ni bila absolutna gostota atomov, temveč razmerje n/n_0 , t.j. razmerje med gostoto atomov, namerjeno s pomično sondo, in gostoto atomov, namerjeno z referenčno sondo.

4.1.1. Gostote atomov v glavnem delu merilne komore

Gostoto atomov v osrednjem delu merilne komore sem meril z referenčno, nepomično sondo, ki je bila med tem, ko sem s pomično sondo meril vzdolžni profil gostote v stranski cevi, ves čas na istem mestu. Izkušnje z uporabljenim eksperimentalnim sistemom kažejo, da gostota atomov v merilni komori ni funkcija zgolj parametrov razelektritve, ki jih lahko neposredno nadziramo (število ovojev tuljave generatorja, moč generatorja, tlak in sestava plinske mešanice), temveč nanjo vplivajo tudi drugi, ne povsem poznani dejavniki. Iz tega razloga sem poleg gostote v stranski cevi meril tudi gostoto v glavnem delu merilne komore in na ta način spremljal spremembe gostote atomov zaradi dejavniki, na katere med eksperimentom nimamo vpliva.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršnega ogljika in volframa za vodikove atome



Slika 29: Gostote vodikovih atomov in stopnje disociacije vodika v osrednjem delu eksperimentalne komore. Na abscisni osi grafov je skupni tlak plinske mešanice. V spremljajočih tabelah je navedej skupni tlak plinske mešanice p , parcialni tlak argona p_{Ar} , parcialni tlak vodika p_{H_2} in koncentracija vodika v plinski mešanici c_{H_2} .

Na sliki 29 so prikazane gostote atomov in stopnje disociacije v odvisnosti od skupnega tlaka plinske mešanice, v spremljajočih tabelah pa sta za vsako vrednost skupnega tlaka plinske mešanice navedene vrednosti parcialna tlaka argona in vodika ter koncentracije vodika v plinski mešanici. Razpon in porazdelitev vrednosti skupnega tlaka plinske mešanice je pri vseh štirih primerih meritev podoben.

Iz grafov je razvidno, da gostota vodikih atomov ni odvisna od parcialnega tlaka vodika v plinski mešanici, saj narašča približno linearno s skupnim tlakom plinske mešanice ne glede na to, kakšen je parcialni tlak vodika. To dejstvo še posebej nazorno ponazarja obnašanje stopnje disociacije v odvisnosti od skupnega tlaka plinske mešanice in parcialnega tlaka vodika. Dokler je parcialni tlak vodika konstanten, stopnja disociacije narašča podobno kot gostota atomov. Pri točkah na grafu, kjer je parcialni tlak vodika drugačen (višji), pa je stopnja disociacije bistveno nižja od vrednosti v sosednjih točkah, kar je zlasti očitno pri primerih meritev 'a-C' in 'steklo'. Pri meritvah s teflonsko steno in a-W pa je pri višjih tlakih plinske mešanice parcialni tlak vodika bistveno višji od 20 Pa in se obnašanje gostote atomov nekoliko odmakne od linearnega trenda.

Bistveno bolj kot od parcialnega tlaka vodika je gostota vodikovih atomov odvisna od parcialnega tlaka argona, kar tolmačim s tem, da je za prenos energije elektromagnetnega valovanja v plazmo odgovoren predvsem argon. Z večanjem parcialnega tlaka argona v plinski mešanici se najverjetneje večja gostota elektronov (temperatura elektronov s tlakom praviloma pada REF!). Sodeč po opisani karakteristiki gostote atomov, je pri trku elektrona in vodikove molekule disociacija bistveno bolj verjeten dogodek kot ionizacija.

Standardna deviacija meritev sega od 3 % (a-C, 100 Pa) do 24 % (teflon, 120 Pa). Med meritvijo se je gostota v osrednjem delu merilne komore pri istih parametrih razelektritve, na katere sem lahko neposredno vplival (tlak in sestava plinske mešanice) precej spreminjala, pri ekstremnih primerih tudi za faktor dva. Na sliki X je prikazan potek gostote v osrednjem delu merilne komore pri merjenju profila gostote za a-C, pri 100 Pa, na sliki X pa potek gostote v osrednjem delu merilne komore pri merjenju profila gostote vodikovih atomov za teflon, pri 120 Pa.

Najbolj pogost dejavnik, ki vpliva na gostoto prostih atomov v plazemskih reaktorjih, je temperatura sten, saj dvig temperature pomeni večji rekombinacijski koeficient stene. Vendar pa lahko v tem primeru vpliv temperature stene lahko izključim. Sistem je bil namreč aktivno hlajen, poleg tega pa je med posameznimi merilnimi točkami minilo dosti časa, da se je steklena cev ohladila na prvotno (sobno) temperaturo. Zaradi tega bi se spremembe gostote zaradi temperature stene izražale kvečjemu v okviru posamezne merilne točke, ne pa na poteku celotne meritve (skozi vse merilne točke).

Puščanje v vakuumskem sistemu bi pomenilo redčenje plinske mešanice oz. onesnaženje le-te z nečistočami, a se osnovni tlak (najmanjši tlak) med tekom meritev ni spreminjal za več kot 0,1 Pa.

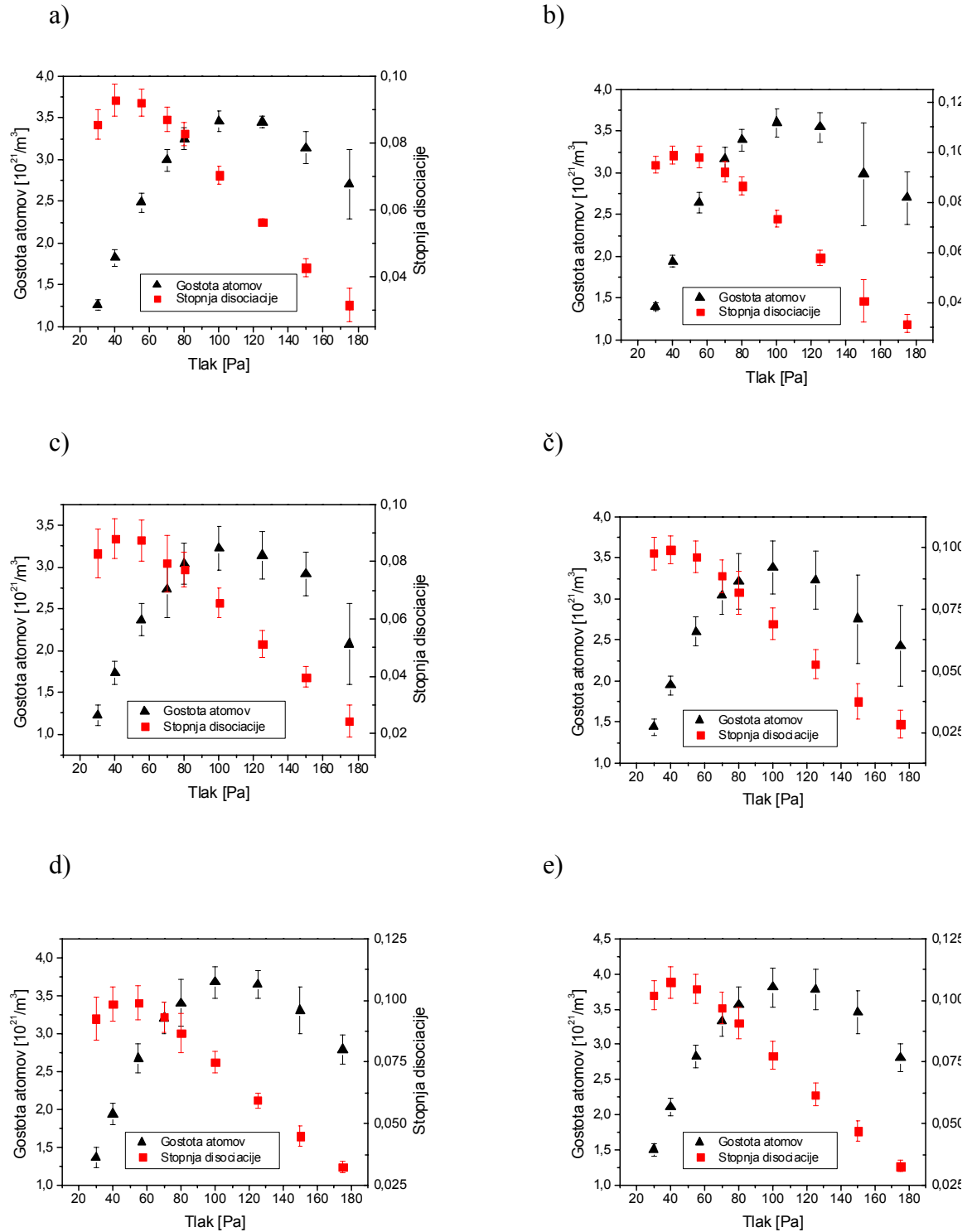
Zelo pomemben dejavnik pri gostoti atomov v merilni komori je delovanje generatorja, natančneje moč elektromagnetnega sevanja, ki se absorbira v plazmi. Generator, ki sem ga uporabljal pri eksperimentih, ne omogoča podrobnega spremljanja delovanja, razen prikaza anodnega toka, ki pa se med potekom meritev ni spreminjal več kot za odstotek. Kljub temu pa domneva, da je za spremembe gostote atomov odgovorno delovanje generatorja, ni neutemeljena, saj se med delovanjem generator segreje, kar lahko privede do sprememb v delovanju vakuumske cevi, prevodnosti kontaktov, ipd – vse to lahko pomeni spremembe v moči izhodnega elektromagnetnega valovanja ali pa sklopitve s plazmo.

Pri večini primerov gostota atomov v glavnem delu merilne komore med potekom meritve pada. Če je bila meritev razpeta čez dva dneva, se to ponavadi pozna kot skok na grafu poteka gostote atomov v glavnem delu merilne komore.

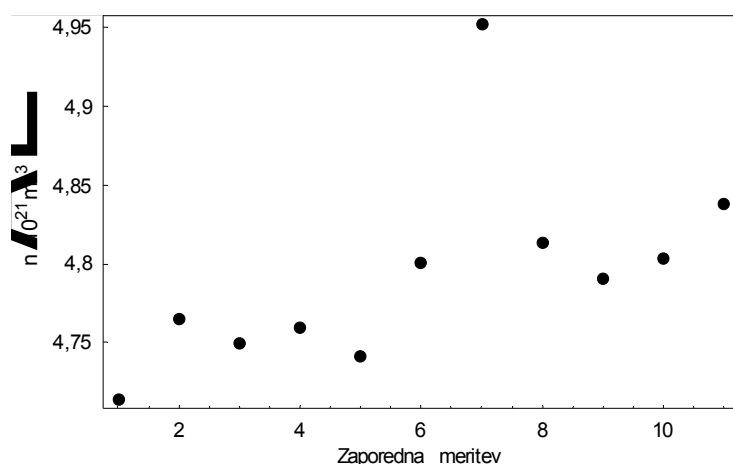
Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome

Pri drugem sklopu meritev sem uporabljal razelektritev v čistem vodiku, zato so diagrami, ki prikazujejo gostoto atomov oz. stopnjo disociacije v odvisnosti od tlaka lažje berljiv kazalec karakterizacije sistema. Obnašanje gostote vodikovih atomov in stopnje disociacije je prikazano na sliki 30.

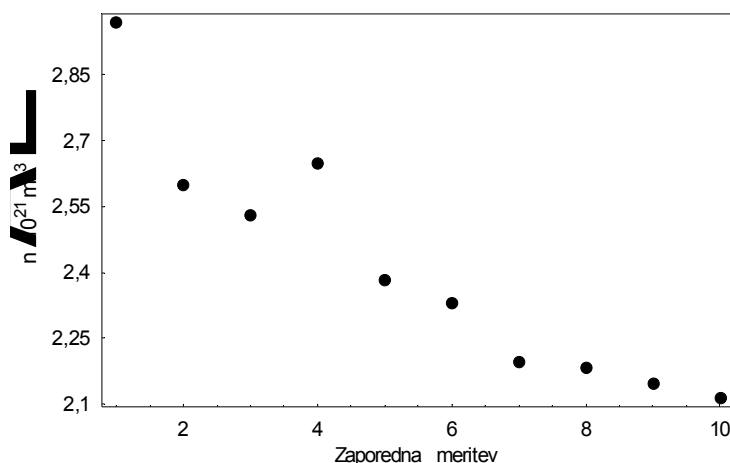
Vidimo, da pri razelektritvi v čistem vodiku znaša stopnja disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore približno polovično vrednost kot pri razelektritvi v mešanici argona in vodika. Obnašanje stopnje disociacije v odvisnosti od tlaka plina v razelektritveni komori je tudi bistveno drugačno v čistem vodiku kot v mešanici argona in vodika. Stopnja disociacije v čistem vodiku ne narašča monotono, temveč doseže maksimum, ki znaša okrog 10 %, pri tlaku med 40 Pa in 60 Pa. Nedoločenost vrednosti je tipično okrog 5 %, največja pa 20 %. Sliki 33 in 34 prikazujeta primer meritev z razmeroma nizko (5 %) in visoko (20 %) nedoločenostjo.



Slika 30: Gostote vodikovih atomov in stopnje disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome: a) grafit #1, $d = 14,4$ mm b) grafit #1, $d = 10,3$ mm c) grafit #2, $d = 14,3$ mm, č) grafit #2, $d = 9,1$ mm, d) grafit #3, $d = 13,7$ mm, e) grafit #3, $d = 10,6$ mm.



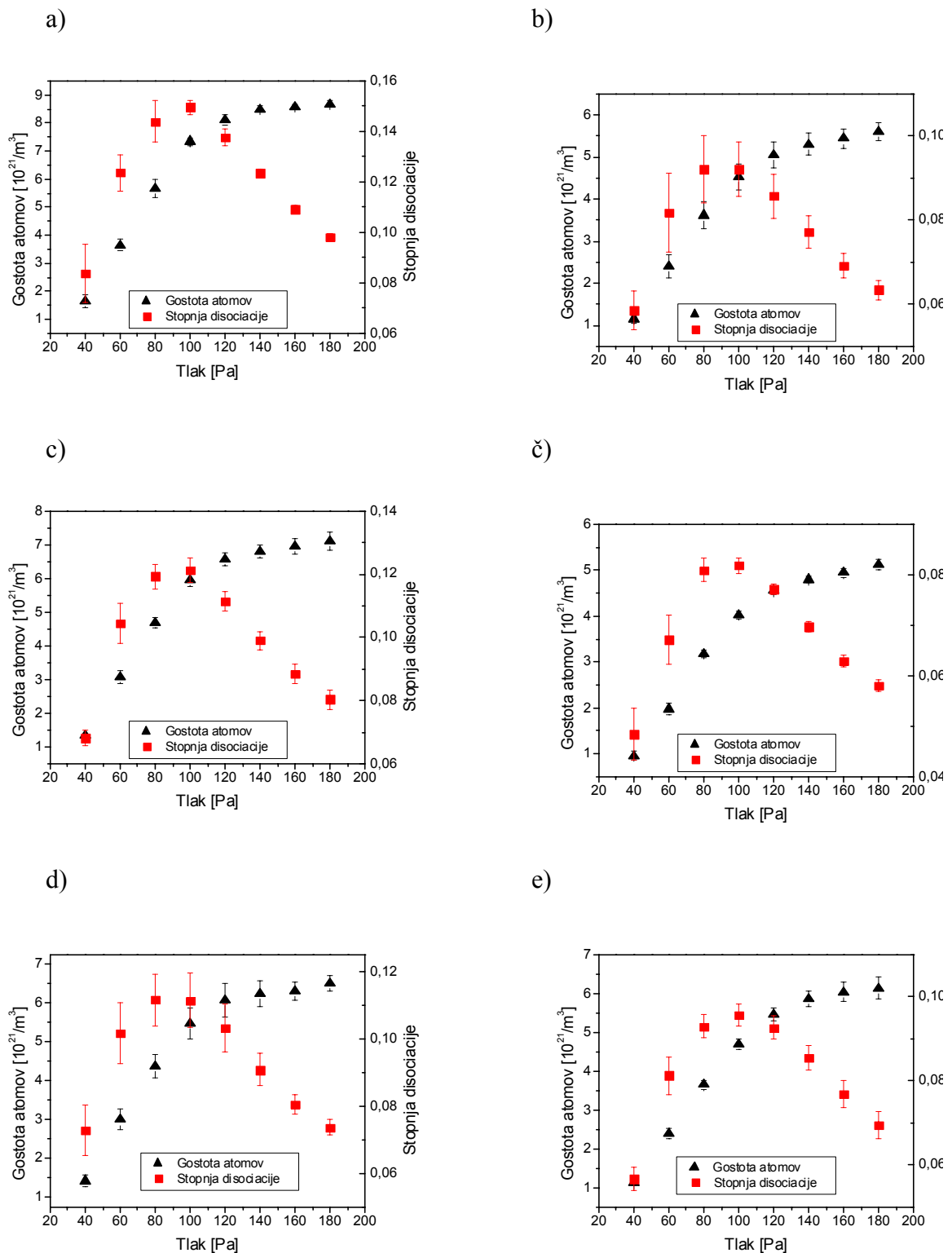
Slika 31: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za Grafit #1, $d = 14,6$ mm pri 140 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 3 %.



Slika 32: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za Grafit #3, $d = 14,6$ mm pri 60 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 11 %.

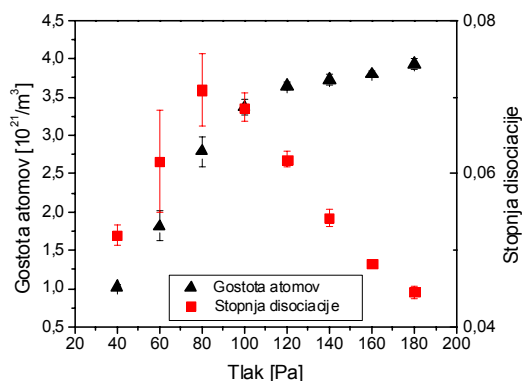
Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za kisikove atome

Sliki 31 in 32 prikazujeta gostoto kisikovih atomov v osrednjem delu merilne komore. Obnašanje stopnje disociacije v odvisnosti od tlaka plina v razelektrivni komori je podobno kot pri vodiku, le da stopnja disociacije svoj maksimum doseže pri tlaku med 80 Pa in 100 Pa. Gostota atomov sicer monotono narašča s tlakom, a je naraščanje pri višjih tlakih bistveno manjše kot pri nižjih. Najvišja izmerjena stopnja disociacije je bila 12 %. V primerjavi s prejšnjimi meritvami je bila nedoločenost gostote atomov razmeroma nizka in je le redko presegla 10 %. Sliki 33 in 34 prikazujeta primer meritev z najnižjo (1,3 %) in najvišjo (11 %) nedoločenostjo.

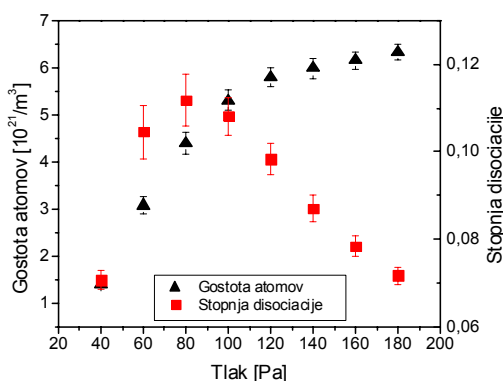


Slika 33: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta grafitu za kisikove atome. a) grafit #1, $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1, $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, c) grafit #2, $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) grafit #2, $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3, $d = 6,5$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3, $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.

a)



b)



Slika 34: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome, a) pri $d = 9,2$ mm in b) pri $d = 15,9$ mm.

Iz grafov, ki prikazujejo gostoto atomov v glavnem delu merilne komore, je mogoče opaziti tudi, da so gostote, izmerjene s sondo Ni15, višje od gostot izmerjene s sondo Ni14. Steklena kroglica na konicah obeh sond je bila enakega premera, prav tako je bila enakih dimenzij nikljeva folija, ki je bila ovita okrog kroglice. Glede na to, da je gostota namerjena s sondo Ni15 ponovljivo višja od gostote, namerjene s sondo Ni14, sklepam, da je natančnost izračuna pretvorbene količnika B omejena. V tabeli 7 so naštet razmerja gostot namerjenih z sondo Ni15 in Ni14, $\chi = n_0^{\text{Ni15}} / n_0^{\text{Ni14}}$ pri različnih meritvah.

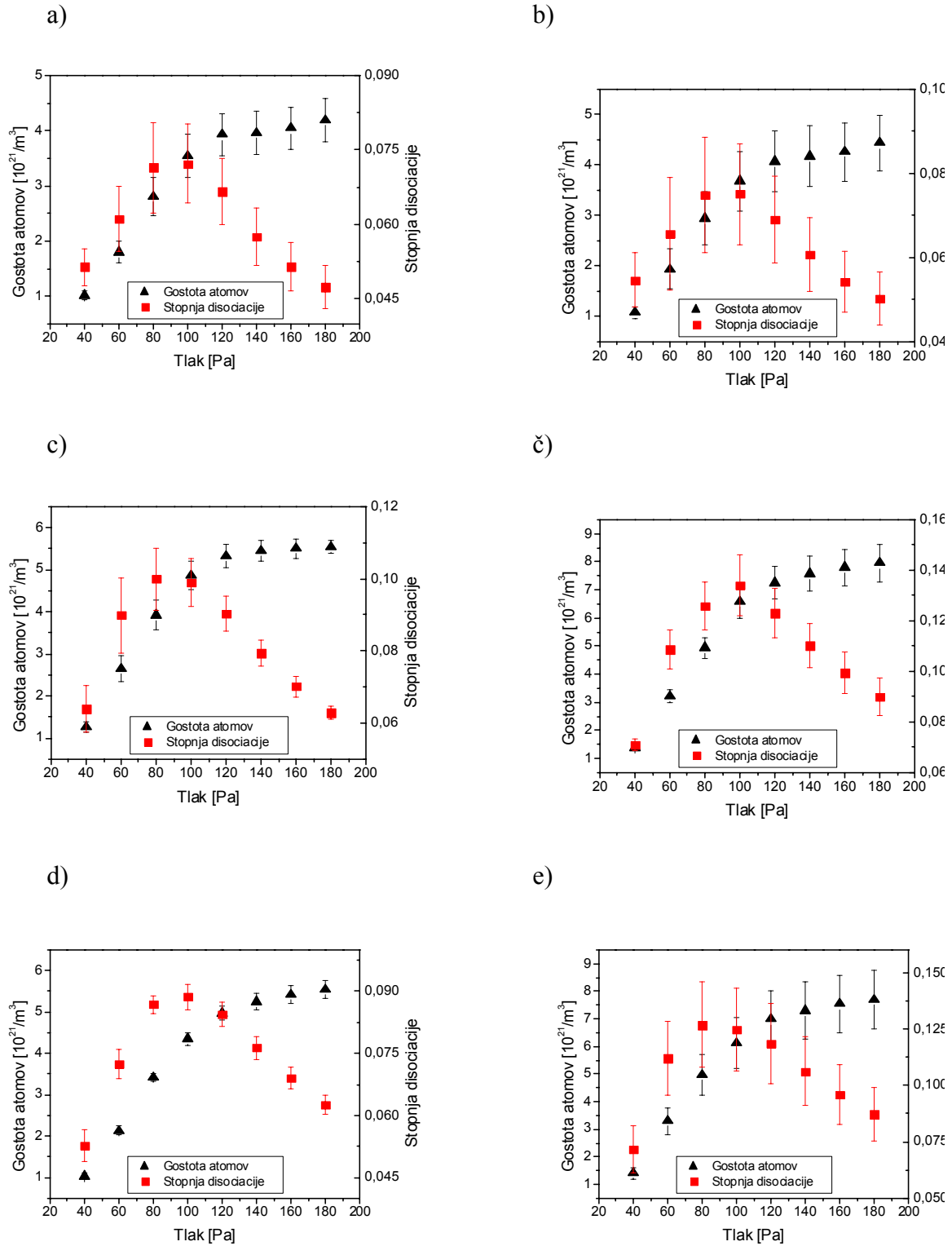
Pred pred začetkom meritev sem referenčno sondo vsakič namestil tako, da je bila kar se da blizu osi glavnega dela merilne komore, kjer je bila gostota atomov najvišja, a da hkrati njena temperatura ni presegla merilnega območja detektorja (tipično okrog 1100 K). Položaj referenčne sonde se je tako med meritvami nekoliko razlikoval, kar nedvomno prispeva k razliki med namerjenimi gostotami. Zlasti pri meritvi grafit #2, kjer je χ izrazito odvisna od tlaka, je mogoče sklepati, da je bila sonda Ni15 na drugačnem položaju kot Ni14. Takrat se s spremembo tlaka spremeni tudi oblika gradienta gostote v glavnem delu merilne komore in s tem razmerje χ . Kljub temu pa ocenjujem, da je pretvorbni količnik B določen le na 30 % natančno.

Tabela 7: Razmerja gostot atomov v osrednjem delu merilne komore, namerjenih s sondo NI15 in Ni14

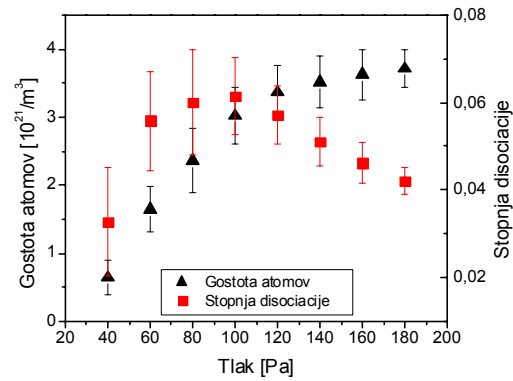
Tlak [Pa]	$\chi = n_0^{\text{Ni15}} / n_0^{\text{Ni14}}$			
	Grafit #1	Grafit #2	Grafit #3	Nikelj
40	1,41 ± 0,22	1,41 ± 0,14	1,28 ± 0,15	1,59 ± 0,64
60	1,51 ± 0,17	1,56 ± 0,13	1,25 ± 0,14	1,10 ± 0,34
80	1,56 ± 0,14	1,48 ± 0,06	1,20 ± 0,10	1,18 ± 0,32
100	1,63 ± 0,09	1,48 ± 0,05	1,17 ± 0,10	1,11 ± 0,19
120	1,61 ± 0,09	1,44 ± 0,04	1,11 ± 0,10	1,06 ± 0,14
140	1,60 ± 0,60	1,42 ± 0,04	1,06 ± 0,09	1,05 ± 0,12
160	1,58 ± 0,05	1,41 ± 0,05	1,05 ± 0,08	1,06 ± 0,09

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršenega ogljika za kisikove atome

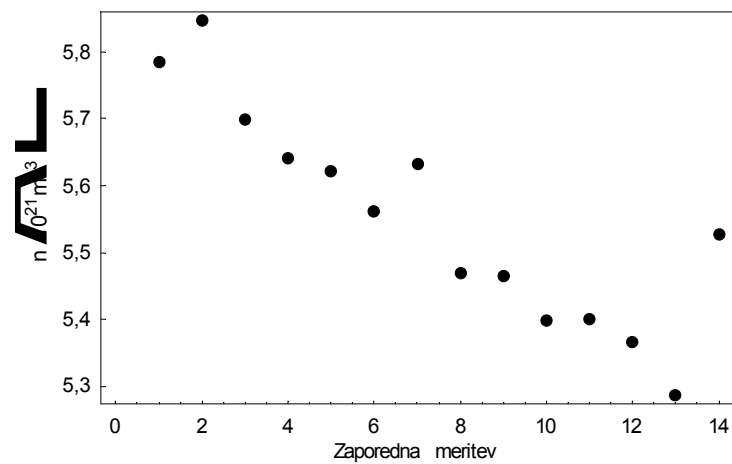
Pri tem delu meritev sem uporabil isti sonde kot pri prejšnjem delu, Ni14 in Ni15, meril sem pri istem razponu tlakov. Tako so gostote atomov v glavnem delu merilne komore pričakovano podobne gostotam iz prejšnjega dela meritev. Na slikah 35 in 36 so prikazane gostote kisikovih atomov v glavnem delu merilne komore, sliki 37 in 38 pa prikazujeta posamezne vrednosti gostote z najmanjšo (3 %) in največjo (20 %) standardno deviacijo.



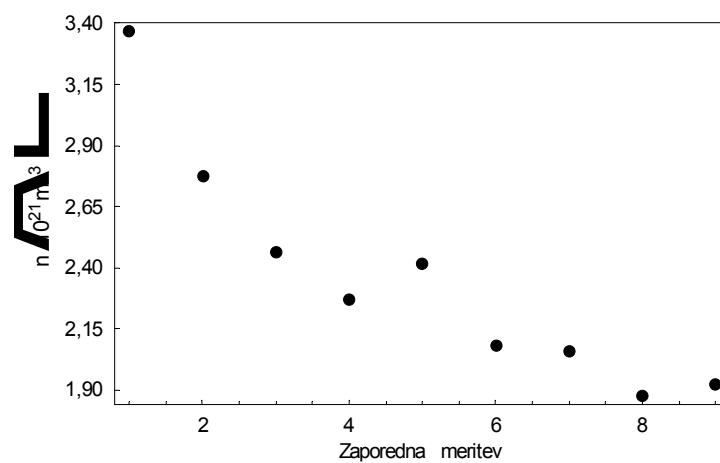
Slika 35: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskih koeficientov za kisikove atome. a) a-C, $d = 10$, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C:H, $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) Al folija, $d = 9,1$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) steklo, referenčna sonda je bila $8,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) steklo, $d = 13$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflon, $d = 9,4$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.



Slika 36: Gostota kisikovih atomov in stopnja disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.



Slika 37: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za aluminijevo folijo, $d = 9,1$ mm pri 180 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 3 %.



Slika 38: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za teflon, $d = 10$ mm pri 80 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 20 %.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

Obnašanje gostote kisikovih atomov za ta del meritev je prikazano na sliki 39. Najopaznejša lastnost obanašanja stopnje disociacije je ta, da le-ta za razliko od drugih meritev v kisiku monotonno pada. To razlagam z dejstvom, da pri eksperimentalni postavitvi, ki sem jo uporabil za ta del meritev, ni ločne cevi med razelektritveno in merilno komoro.

Med razelektritveno komoro in merilno komoro morajo atomi prepotovati določeno pot, med katero se lahko rekombinirajo na steni. Verjetnost za rekombinacijo je še posebej velika v zožitvi med komorama. V to se lahko prepričamo s preprostim računom. V okrogli cevi premera R in dolžine H je število atomov:

$$N = \pi R^2 H n \quad (3.1)$$

število atomov, ki na enoto časa trčijo ob steno cevi je:

$$J = 2\pi R H \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (3.2)$$

Razmerje med J in N izraža verjetnost, da bo v časovni enoti atom trčil ob steno. Verjetnost za rekombinacijo je tako:

$$\frac{dP}{dt} = \gamma \frac{J}{N} = \frac{\gamma \bar{v}}{2R} \quad (3.3)$$

V zožitvi s premerom 5 mm je verjetnost za rekombinacijo na časovno enoto za faktor 7,2 večja kot v cevi s premerom 36 mm. Daljša kot je pot, ki jo mora atom prepotovati od razelektritvene komore do sonde, več časa traja in tako je verjetnost za rekombinacijo večja.

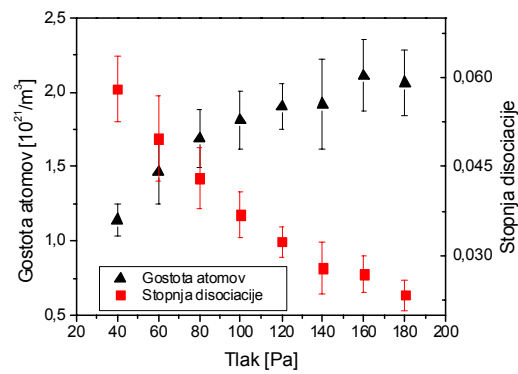
V viskoznem režimu je prepustnost cevi [79]:

$$L_{\text{viskozni}} = \frac{\pi R^2}{8\eta l} p \quad (3.4)$$

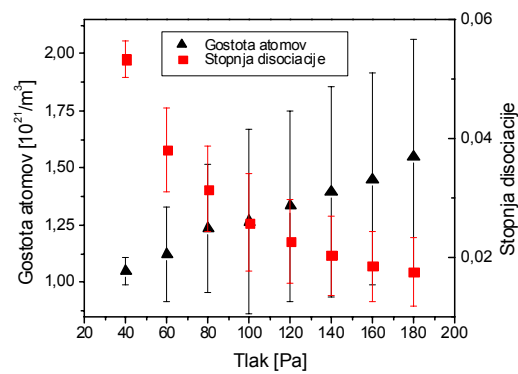
kjer je η viskoznost plina. Kriterij, pri katerem upravičimo uporabo zgornjega izraza je, da mora biti karakteristična dimenzija večja od povprečne proste poti delcev, kar je v našem primeru izpolnjeno že pri najnižjem tlaku, 20 Pa, ko je prosta pot atomov okrog 1 mm. Prepustnost cevi narašča s tlakom, kar pomeni, da atomi pri višjih tlakih v povprečju porabijo manj časa za pot skozi zožitev. Zato je pri višjih tlakih manjša verjetnost za rekombinacijo atomov na poti med razelektritveno in merilno komoro.

V eksperimentalni postavitvi, ki sem jo uporabil pri tem delu meritev, med merilnim in razelektritvenim delom eksperimentalne komore zožitve ni, tako da je verjetnost za rekombinacijo oz. prepustnost poti za atome večja. Ustrezno je pri postavitvi, ki vključuje zožitev, prepustnost poti med razelektritveno in merilno komoro, manjša. Stopnja disociacije kisika blizu razelektritvene komore je največja pri najnižjem tlaku in z večanjem tlaka monotonno pada. V merilni komori, ki je od razelektritvene ločena z zožitvijo, pa na stopnjo disociacije tlak vpliva na dodaten način. Poleg tega, da se manjša stopnja disociacije v bližini razelektrivte, pa se zaradi večjega tlaka in posledično večje prepustnosti zožitve krajša čas, ki ga atomi porabijo za pot od razelektrivte do merilne komore. Zato stopnja disociacije pri nižjih tlakih narašča s tlakom in doseže maksimum med 80 Pa in 100 Pa.

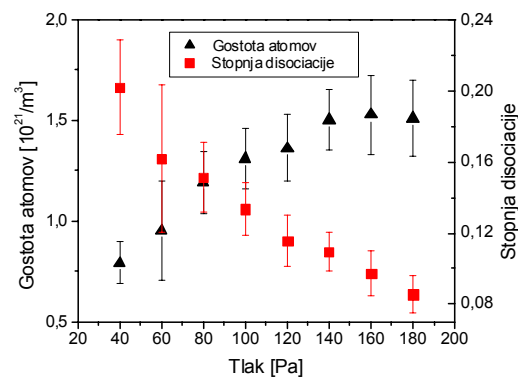
a)



b)



c)



Slika 39: Gostota kisikovih atomov in stopnja disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja. a) pri $d = 5,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni16, b) pri $d = 10,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni17, pri $d = 5,8$ mm in v 20 % mešanici O_2 - Ar, referenčna sonda je bila Ni16.

Med razelektritveno komoro in merilno komoro morajo atomi prepotovati določeno pot, med katero se lahko rekombinirajo na steni. Verjetnost za rekombinacijo je še posebej velika v zožitvi med komorama. V to se lahko prepričamo s preprostim računom. V okrogli cevi premera R in dolžine H je število atomov:

$$N = \pi R^2 H n \quad (3.5)$$

število atomov, ki na enoto časa trčijo ob steno cevi je:

$$J = 2\pi R H \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (3.6)$$

Razmerje med J in N izraža verjetnost, da bo v časovni enoti atom trčil ob steno. Verjetnost za rekombinacijo je tako:

$$\frac{dP}{dt} = \gamma \frac{J}{N} = \frac{\gamma \bar{v}}{2R} \quad (3.7)$$

V zožitvi s premerom 5 mm je verjetnost za rekombinacijo na časovno enoto za faktor 7,2 večja kot v cevi s premerom 36 mm. Daljša kot je pot, ki jo mora atom prepotovati od razelektritvene komore do sonde, več časa traja in tako je verjetnost za rekombinacijo večja.

V viskoznem režimu je prepustnost cevi [79]:

$$L_{\text{viskozni}} = \frac{\pi R^2}{8\eta l} p \quad (3.8)$$

kjer je η viskoznost plina. Kriterij, pri katerem upravičimo uporabo zgornjega izraza je, da mora biti karakteristična dimenzija večja od povprečne proste poti delcev, kar je v našem primeru izpolnjeno že pri najnižjem tlaku, 20 Pa, ko je prosta pot atomov okrog 1 mm. Prepustnost cevi narašča s tlakom, kar pomeni, da atomi pri višjih tlakih v povprečju porabijo manj časa za pot skozi zožitev. Zato je pri višjih tlakih manjša verjetnost za rekombinacijo atomov na poti med razelektritveno in merilno komoro.

V eksperimentalni postavitvi, ki sem jo uporabil pri tem delu meritev, med merilnim in razelektritvenim delom eksperimentalne komore zožitve ni, tako da je verjetnost za rekombinacijo oz. prepustnost poti za atome večja. Ustrezno je pri postavitvi, ki vključuje zožitev, prepustnost poti med razelektritveno in merilno komoro, manjša. Stopnja disociacije kisika blizu razelektritvene komore je največja pri najnižjem tlaku in z večanjem tlaka monotono pada. V merilni komori, ki je od razelektritvene ločena z zožitvijo, pa na stopnja disociacije tlak vpliva na dodaten način. Poleg tega, da se manjša stopnja disociacije v bližini razelektritve, pa se zaradi večjega tlaka in posledično večje prepustnosti zožitve krajša čas, ki ga atomi porabijo za pot od razelektritve do merilne komore. Zato stopnja disociacije pri nižjih tlakih narašča s tlakom in doseže maksimum med 80 Pa in 100 Pa.

4.1.2. Gostota atomov v stranski cevi

Gostoto atomov v stranski cevi merilne komore sem v diskretnih točkah meril z optično katalitično sondo, ki sem jo pomikal vzdolž osi stranske cevi. Vsi izmerjeni profili gostote so prikazani v dodatku B. V večini primerov gostota atomov monotono pada vzdolž osi stranske cevi, kot bi bilo pričakovati iz modela.

Večinoma sem lahko pomeril profil do globine približno 35 mm, preden je gostota atomov padla pod mejo merljivosti. Globina, pri kateri gostota atomov pade pod mejo merljivosti, je lahko približen pokazatelj rekombinacijskega vzorca, a le za kvalitativno, primerjalno oceno. Enako velja za absolutno gostoto atomov v stranski cevi, ki je praviloma večja, ko je v njo vstavljen vzorec z manjšim rekombinacijski koeficientom.

Do kvantitativne ocene vrednosti rekombinacijskega koeficienta vzorcev se pride s prilagajanjem modela gostote atomov na izmerjene profile gostote. Iz poglavja 4.1.1 je razvidno, da gostota atomov v glavnem delu merilne komore med tekom posamezne meritve profila gostote v stranski cevi precej niha. Z veliko verjetnostjo lahko pričakujemo, da je z istim nihanjem oz. šumom obremenjena tudi gostota atomov v stranski cevi in so tako izmerjeni profili nekoliko popačeni. Iz tega razloga pri nadaljnji obdelavi rezultatov za vhodni podatek ne vzamem absolutne gostote atomov, n , temveč raje relativno gostoto, n/n_0 .

4.2. Rekombinacijski koeficienti

4.2.1. Prilagajanje modela na eksperimentalno pridobljene rezultate

V poglavju 3.4 je zapisana enačba za gostoto atomov v stranski cevi $n(z, r)$. Meril sem vzdolžni profil gostote v središču preseka stranske cevi, tako da lahko nastavimo $r = 0$ in gostoto atomov obravnavamo le še kot funkcijo globine: $n(z) = n(z, 0)$. Ker sem za vhodne podatke uporabil relativno gostoto namesto absolutne, na eksperimentalno pridobljene podatke prilagajam funkcijo:

$$f(z) = \frac{n(z, 0)}{n_0} \quad (3.9)$$

kjer je n_0 gostota atomov v glavnem delu eksperimentalne komore, gostota atomov v stranski cevi pa je:

$$n(r, z) = n_0 \sum_m \frac{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) \right) J_0\left(\alpha_m \frac{r}{R}\right) J_1(\alpha_m)}{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) \right) R^2 (J_0^2(\alpha_m) + J_1^2(\alpha_m))}. \quad (3.10)$$

Funkcija $f(z)$ potem postane:

$$f(z) = \sum_m \frac{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L-z}{R}\right) \right) J_1(\alpha_m)}{\left(\frac{Q}{\alpha_n} \sinh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) + \cosh\left(\alpha_m \frac{L}{R}\right) \right) R^2 (J_0^2(\alpha_m) + J_1^2(\alpha_m))}. \quad (3.11)$$

Namesto razmerja dejanskih gostot sem uporabil razmerje odvodov pomične in referenčne sonde, tako da se izraz (3.9) zapiše kot:

$$f(z) = \frac{1}{A} \frac{dT/dt|_{\text{pomična}}}{dT/dz|_{\text{referenčna}}} \quad (3.12)$$

kjer je A razmerje med odvodoma, ko je pomična sonda v ustju stranske cevi. Profil relativne gostote je neodvisen od nihanja gostote atomov v osrednjem delu merilne komore. Poleg tega pa se z uporabo razmerja med odvodi sond izognem nedoločenosti, ki jo prinese pretvorbeni količnik B – nejasnost je zajeta v količniku A , ki pa na rezultate prilaganja modela na meritve ne vpliva.

Funkcija $f(z)$ je torej funkcija koordinate z , parametri funkcije pa so A , R , L , C in Q . Parametra R (premer stranske cevi) in L (dolžina stranske cevi) sta geometrijski lastnosti eksperimentalnega sistema, zato nista bila predmet prilaganja modela. Parametra C in Q sta povezana z robnimi pogoji, v obeh parametrih nastopa rekombinacijski koeficient. Pri prilaganju modela na meritve sem vedno določal le enega od teh dveh parametrov, med tem, ko sem drugega nastavljal za fiksnega, t.j. sem za fiksnega nastavljal rekombinacijski koeficient, ki je povezan s parametrom. Kot je zapisano že v poglavju 3.4, je C robni pogoj stene:

$$C = R\bar{v}\gamma_1 \frac{2 - \frac{n}{n+n_M}}{8D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)}, \quad (3.13)$$

Q pa robni pogoj zaključne ploščice:

$$Q = R\bar{v}\gamma_2 \frac{2 - \frac{n}{n+n_M}}{8D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)}. \quad (3.14)$$

D_{12} je interdifuzijski koeficient atomov v plinski mešanici:

$$D_{12} = \frac{nD_M - n_M D_A}{n + n_M}. \quad (3.15)$$

kjer je D_A difuzijski koeficient atomov, D_M difuzijski koeficient molekul, n gostota atomov, n_M pa gostota molekul. Difuzijski koeficient delcev i -te vrste v plinu je:

$$D_i = \frac{1}{3} \bar{l}_i \bar{v}_i, \quad (3.16)$$

kjer je \bar{v}_i termična hitrost delcev, \bar{l}_i pa povprečna prosta pot. Povprečna prost delcev i -te vrste se zapiše kot:

$$\bar{l}_i = \frac{1}{\sum_j n_j S_{ij} \sqrt{1 + \frac{m_i}{m_j}}}, \quad (3.17)$$

kjer je n_j gostota delcev j -te vrste, m_i masa delcev i -te vrste, m_j pa masa delcev j -te vrste. S_{ij} pomeni presek za trk med dvema delcema in je $S_{ij} = \pi(r_i + r_j)^2$, kjer sta r_i in r_j polmera delca i -te in j -te vrste. V Tabeli 8 so zbrani polmeri delcev, ki so sestavljali plinsko mešanico.

Tabela 8: Premeri delcev [80]

Delec	Premer (10^{-9} m)
O	0,066
O ₂	0,152
H	0,078
H ₂	0,137
Ar	0,174

Med meritvijo posameznega profila se je gostota atomov v osrednjem delu merilne komore spreminjala, z njo pa tudi proste poti, difuzijski in interdifuzijski koeficienti delcev, kar prinese tudi spremembe parametrov C in Q v robnih pogojih (3.13) in (3.14). Nedoločnost gostote atomov v glavnem delu merilne komore se odraža v nedoločnosti izračunane vrednosti rekombinacijskega koeficienta. Pri vsakem tlaku sem določil povprečni rekombinacijski koeficient γ_i in njegovo standardno deviacijo $\sigma_{\gamma,i}$. Po vseh tlakih sem izračunal povprečni rekombinacijski koeficient po formuli:

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_i \frac{\gamma_i}{\sigma_{\gamma,i}^2}}{\sum_i \frac{1}{\sigma_{\gamma,i}^2}}. \quad (3.18)$$

4.2.2. Določanje rekombinacijskega koeficienta stene

Rekombinacijski koeficient stene, v modelu označen z γ_1 , je v robnem pogoju (3.13) povezan s parametrom C . Parameter C ne nastopa neposredno v enačbi (3.11), ampak je zajet v koeficientih α_m :

$$\alpha_m J_1(\alpha_m) = C J_0(\alpha_m). \quad (3.19)$$

Pri večini primerov je bila na mestu, kjer se začne ohišje sonde, nameščena teflonska ploščica, katere rekombinacijski koeficient, označen z γ_2 , zajema parameter Q v robne pogoju (3.14). Model sem večinoma prilagajal na meritve pri vrednostih $\gamma_2 = 0$ in $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$, kar sta spodnja in zgornja ocena za vrednost rekombinacijskega koeficienta teflona.

Rekombinacijski koeficient napršenelega ogljika in volframa za vodikove atome

Za razliko od ostalih primerov pri tem sklopu meritev nisem uporabil ploščice, s katero bi učinkovito zaključil cev na znanem mestu, na fiksni razdalji od konice sonde. Zaključek cevi tako ni dobro definiran in z njim robni pogoj, povezan s parametrom Q . Zato namesto rešitve za cev končne dolžine uporabim rešitev za neskončno cev, kjer robni pogoj Q ne igra vloge.

Prav tako se v rešitvi ne pojavlja več parameter L . Edini pogoj je, da funkcija ne divergira, ko gre z v neskončnost:

$$n(r, z) = \sum_m \frac{2J_1(\alpha_m)J_0\left(\alpha_m \frac{r}{R}\right)e^{-\alpha_m z/R}}{\alpha_m (J_0^2(\alpha_m) + J_1^2(\alpha_m))} \quad (3.20)$$

Tak približek je upravičen, ko se gostota atomov dovolj zmanjša še pred koncem stranske cevi. Ker prosti atomi do konca stranske cevi praktično ne sežejo, tako tudi zaključne komponente stranske cevi ne morejo vplivati na gostoto atomov. Rezultati prilagajanja modela so zbrani v tabeli 9.

Tabela 9: Zbrani rekombinacijski koeficienti za model neskončne cevi

Vzorec	γ
a-C	$(2,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-3}$
steklo	$(4,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
teflon	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
a-W	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$

Da bi ocenil, kakšno napako prinese neupoštevanje vpliva ohišja sonde na gostoto atomov, sem poskusil prilagajati na iste podatke rešitev za zaključeno cev. Pri tem sem rekombinacijski koeficient namišljene zaključne ploščice nastavil na 1 in na 0. S tem sem predpostavil dva skrajna primera – da ohišje sonde deluje kot zelo učinkovit ponor za atome in nekoliko nerealen primer, da se vsi atomi, ki prispejo do globine stranske cevi, kjer se prične ohišje sonde, odbijejo nazaj.

V primeru, ko je $\gamma_2 = 1$, je pri prilagajanju parameter C dosegal nerealno nizke vrednosti, hkrati pa se model očitno ni prilegal meritvam (slika), kar pomeni, da ohišja sonde ne moremo obravnavati kot zelo učinkovit ponor za atome.

Drugače je v primeru, ko sem nastavil $\gamma_2 = 0$. Tedaj se model lepo prilega meritvam, izračunani rekombinacijski koeficienti pa so približno za faktor 2 višji od tistih, izračunanih po modelu neskončne cevi. Rezultati prilagajanja so zbrani v tabeli 10.

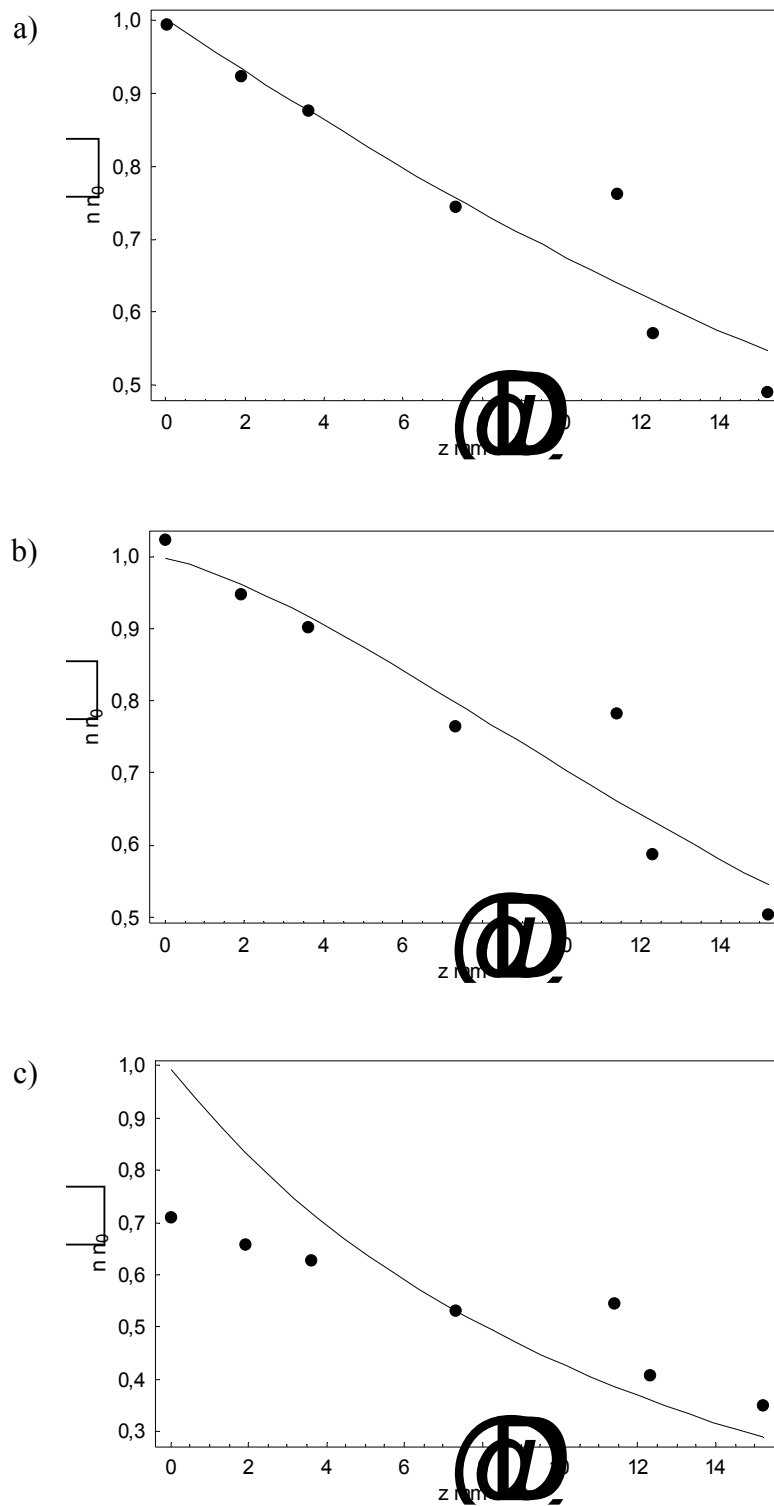
Tabela 10: Zbrani rekombinacijski koeficienti za model zaključene cevi s ploščico $\gamma_2 = 0$

Vzorec	γ
a-C	$(5,2 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$
steklo	$(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
teflon	$(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$
a-W	$(4,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$

Na sliki 40 so prikazani trije primeri prilagajanja modela na meritve. Med tem, ko se model neskončne cevi (a) in model cevi, zaključene s popolnoma odbojno ploščico (b) dobro prilegata meritvam, pa model cevi, zaključena s ploščico z rekombinacijskim koeficientom 1 ni ustrezen.

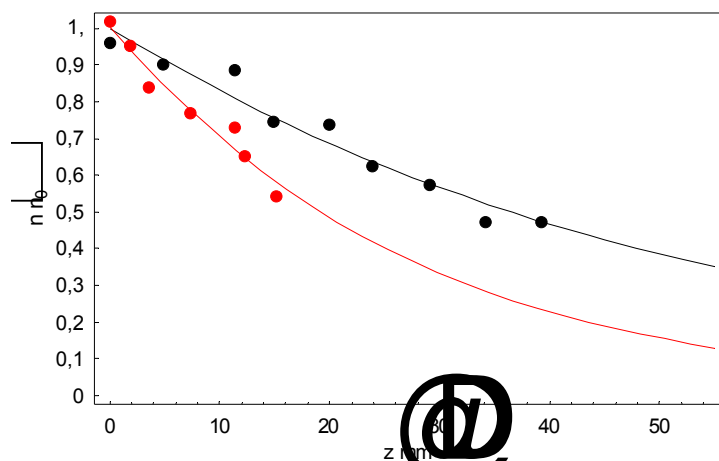
Za najmanj primeren model se je izkazal model, ki obravnava ohišje sonde kot izdaten ponor za atome. Bistveno slabši je celo od tistega, ki predpostavlja, da se od mesta, kjer se začne ohišje sonde, vsi atomi odbijejo. Čeprav sta oba modela napačna, pa lahko iz njunega prileganja eksperimentalno pridobljenim podatkom ocenim, da vpliv ohišja sonde na gostoto atomov ni velik in da model neskončne cevi s tega stališča ni neupravičen.

Poleg vpliva ohišja sonde na gostoto atomov je pomembno tudi vprašanje vpliva zaključnega elementa stranske cevi. Na sliki 41 sta prikazani ekstrapolaciji profila gostote atomov pri vzorcu a-C in 60 Pa ter teflonskem vzorcu in 200 Pa. Pri vzorcu a-C gostota atomov do konca stranske cevi pade na relativno nizko vrednost, zato je tudi vpliv zaključnega elementa cevi v primerjavi z vplivom stene cevi zelo majhen. Na podlagi tega ocenjujem, da je od uporabljenih treh modelov najustreznejši model neskončne cevi.



Slika 40: Prilaganje modela na meritve a-C pri 80 Pa Ar in 20 Pa H₂. z modelom neskončne cevi (a), zaključene cevi $z_2 = 0$ (b) in $z_2 = 1$ (c).

Gostote atomov pri tem delu meritev so bile okrog $10^{21}/\text{m}^3$ v glavnem delu merilne komore, kar je približno trikratna vrednost najmanjše merljive gostote atomov. Tako sem lahko meril profil gostote v dokaj omejenem obsegu, poleg tega pa sem moral pri večini meritev gostoto določati iz temperature sonde, saj odvod ni bil dovolj jasno berljiv. Posledica tega je razmeroma velika negotovost pri določanju rekombinacijskega koeficienta, zlasti za ogljikov nanos, kjer so bile te težave najbolj očitne. Nasprotno pa je bila težava pri meritvah s teflonom ta, da je bila gostota atomov nad mejo merljivosti tudi ob koncu stranske cevi, kjer se začne zaključni element iz kovarja. Tako vpliva zaključnega elementa, t.j. robnega pogoja Q ni mogoče povsem zanemariti. Glede na to, da je potek gostote skoraj linearen, je vrednost, ki jo dobimo iz prilagajanja modela, zgolj zgornja meja za oceno rekombinacijskega koeficienta, prava vrednost pa je lahko tudi manjša od nje.



Slika 41: Potek gostote atomov, kot ga napove model neskončne cevi, v stranski cevi, katere cev je prevlečena z a-C, pri 60 Pa Ar in 20 Pa H₂ (rdeča barva) in v stranski cevi, katere cev je prevlečena s teflonom pri 160 Pa Ar in 40 Pa H₂ (črna barva). Pri nižjem tlaku je padanje počasnejše kot pri višjem, tako da je za a-C na koncu cevi prikazana najvišja pričakovana gostota, za teflon pa ena od najnižjih.

Izračunani vrednosti rekombinacijskega koeficienta teflona in stekla sta pričakovana, saj se ujemata z vrednostmi, ki so jih objavili že drugi avtorji [47]. Nekoliko preseneča rekombinacijski koeficient za volfram, saj je za velikostni red nižji, kot sta ga izmerila Wood in Wise [24], a pri tem ne smemo pozabiti, da je bil pri njiju volfram v obliki katalitične žarilne nitke in ne napršen na aluminijevo folijo kot v tem primeru.

Glede na to, da se podatka za rekombinacijski koeficient stekla in teflona vsaj do neke mere skladata z vrednostmi iz literature, lahko zaupam tudi vrednosti za rekombinacijski koeficient nanosa a-C, za katerega v literaturi do sedaj še ni podatkov.

Rekombinacijski koeficient napršenega ogljika za kisikove atome

Pri tem delu meritev sem uporabil teflonsko ploščico, s katero sem zaključil stransko cev na razdalji d za konico sonde, tako da je bila negotovost v povezavi z robnim pogojem Q omejena le na negotovost vrednosti rekombinacijskega koeficienta γ_2 . Teflon sem kot material izbral za zaključno ploščico zaradi njegovega nizkega rekombinacijskega koeficienta. Nizek rekombinacijski koeficient zaključne ploščice pri meritvah, kjer se določa rekombinacijski koeficient stene, je dobrodošel iz dveh razlogov. Prvi je ta, da je vpliv zaključne ploščice na obliko profila gostote atomov čim manjši, zaradi česar prilagajanje modela ne postane

bistveno bolj zapleteno. Drugi razlog je to, da z omejitvijo površine, ki jo imajo atomi na razpolago za rekombinacijo, dosežemo večje gostote atomov v stranski cevi. Na ta način lahko pomerimo več merilnih točk in je rekombinacijski koeficient posledično določen z večjo gotovostjo.

Pri prilagajanju modela na eksperimentalno pridobljene podatke sem uporabil dve vrednosti γ_2 . Najprej sem prilagajal model pri $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$, nato pa še pri $\gamma_2 = 0$.

Rezultati prilagajanja so navedeni v tabeli 11.

Tabela 11: Zbrani rekombinacijski koeficienti za model zaključene cevi s ploščico

Vzorec	γ	
	$\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_2 = 0$
a-C:H	$(8,6 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
Al folija	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$
a-C	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
steklo, d = 13 mm	$(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
steklo, d = 8,8 mm	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
teflon, d = 10 mm	$(3,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
teflon, d = 14,7 mm	$(5,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	$(5,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$

Pri tokratni seriji meritev ni bilo tako izrazitih težav s kvaliteto signala kot pri prvem delu meritev. Večino meritev sem lahko odčital iz odvodov. Prenizka gostota atomov je bila le pri najnižjem tlaku izvornega plina (40 Pa). Prav tako ni bilo posebnih nejasnosti glede robnega pogoja Q . Med rezultati, pridobljenimi pri prilagajanju modela z $\gamma_2 = 0$ in $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$, ni posebnih razlik. Pri prilagajanju modela z $\gamma_2 = 0$ sicer dobim višje vrednosti rekombinacijskih koeficientov, a pri večini materialov le za nekaj odstotkov in so razlike manjše od nedoločenosti (standardne deviacije) rezultatov, razen pri teflonu, kjer je razlika za približno faktor 2. Najbolj očitna razlaga za tako velike razlike pri rezultatih za teflon bi bila ta, da je njegov rekombinacijski koeficient dovolj nizek, da postane vpliv zaključne ploščice dovolj pomemben, da vpliva na rezultat prilagajanja meritve. Vendar pa pri aluminiju, ki ima podoben rekombinacijski koeficient, do tega pojava ne pride.

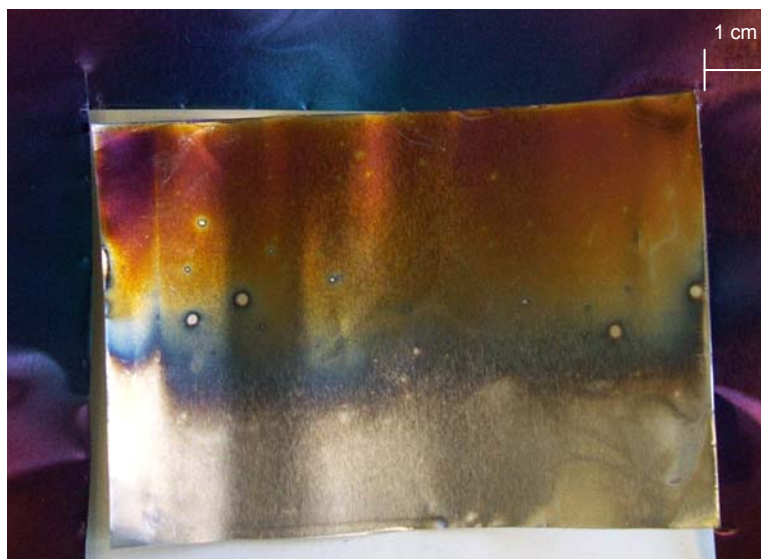
Same vrednosti rekombinacijskih koeficientov so za steklo in teflon pričakovane, večje presenečenje je rekombinacijski koeficient aluminija, ki je precej blizu teflonu.

Pri meritvah z nanosom a-C:H pa rekombinacija ni bila edina interakcija med kisikovimi atomi in steno stranske cevi. Po končani meritvi sem opazil, da je prišlo do erozije nanosa (prikazano na sliki 42). Zgornji, pojedkani pas vzorca je v približno dveh urah skupnega delovanja generatorja prejel dozo atomov $\Gamma \approx 1,5 \times 10^{28}/\text{m}^2$. Debelina depozita je bila $h = 0,5 \mu\text{m}$, kar prinese hitrost jedkanja $\nu \approx 0,06 \text{ nm/s}$. Če za približek gostote atomov v depozitu vzamemo gostoto atomov v grafitu, $1,24 \cdot 10^{29}/\text{m}^3$, ocenimo količino odstranjenih atomov na $6 \cdot 10^{22}/\text{m}^2$. Ob približku, da za vsak odjedkani atom iz nanosa reagira en atom kisika, je potem verjetnost za reakcijo:

$$p = \frac{6 \times 10^{22}}{1,5 \times 10^{28}} = 4 \cdot 10^{-6} \quad (3.21)$$

To je približno tri velikostne rede manj, kot je verjetnost za rekombinacijo. Oksidacija tako na določanje rekombinacijskega koeficienta nima neposrednega vpliva – izgube atomov

zaradi oksidacije so v primerjavi z rekombinacijo zanemarljive. Vendar pa se je zaradi erozije med samo meritvijo v približno 2 cm debelem pasu razkrila podlaga (aluminijeva folija), kar pomeni, da rekombinacijski koeficient ni natančno določen.



Slika 42: Folija z nanosom a-C:H po meritvi v kisiku. Folija je bila izrezana iz kosa, ki jo na sliki uokvirja – vidna razlika med pokritostjo »neobdelane« in »obdelane« folije je očitna.

Zato sem za primer a-C:H poskusil s prilagajanjem modela le na območju, ki ni bilo pojedkano (od 20 mm naprej). Rezultati tega prilagajanja so prikazani v Tabeli 12.

Tabela 12: Rekombinacijski koeficient a-C:H pri prilagajanju z $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_2 = 0$

γ_2	γ
$5 \cdot 10^{-4}$	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
0	$(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Rekombinacijski koeficient niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

Pri tem delu meritev je bil postopek enak kot pri prejšnjem. Določal sem rekombinacijski koeficient materiala stene, stransko cev pa sem zaključil s teflonsko ploščico, ki je bila z nosilcem nameščena na pomično sondo. Določal sem rekombinacijski koeficient niklja pri čistem kisiku in mešanici 80 % Ar in 20 % O₂. Pri prilagajanju modela na eksperimentalno pridobljene podatke sem uporabil dve vrednosti za rekombinacijski koeficient zaključne ploščice, $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_2 = 0$. Rezultati so zbrani v tabeli 13.

Tabela 13: Rekombinacijski koeficienti niklja pri različnih koncentracijah O₂, prilagajanje modela z $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_2 = 0$

koncentracija O ₂	d [mm]	γ	γ
		$\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_2 = 0$
100	10,8	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
100	5,8	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
20	5,8	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1

Pri tem delu meritev sem zaradi visokega rekombinacijskega koeficienta stene lahko gostoto atomov meril le okrog 10 mm v globino stranske cevi, zaradi česar je pri ocenah za rekombinacijski koeficient precejšnja negotovost. Vseeno pa lahko vidimo, da prisotnost argona vsaj v tem primeru ne vpliva na verjetnost za rekombinacijo kisikovih atomov na niklju.

4.2.3. Določanje rekombinacijskega koeficienta zaključne ploščice

Rekombinacijski koeficient zaključne ploščice, v modelu označen z γ_2 , je v robnem pogoju (3.14) zajet v parametru Q . Pri vseh meritvah rekombinacijskega koeficienta ploščice je bila stena stranske cevi obložena s teflonsko folijo. Pri prilagajanju modela sem uporabil po tri različne vrednosti rekombinacijskega koeficienta stene γ_1 , ki sem jih določil v podpoglavju ... Ne glede na vrsto atomov je bila najmanjša ocena za vrednost rekombinacijskega koeficienta teflona 0. V tem primeru je model za gostoto atomov v stranski cevi linearna funkcija:

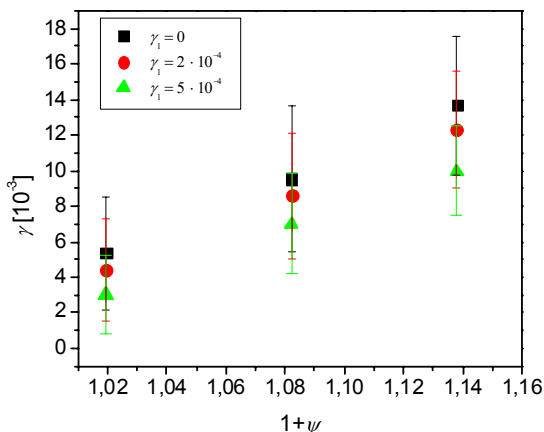
$$n(z) = n_0 \left(\frac{R + Q(L - z)}{R + QL} \right). \quad (3.22)$$

Rekombinacijski koeficient grafita za vodikove atome

Pri določanju rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome sem za rekombinacijski koeficient stene uporabil vrednosti $\gamma_1 = 0$, $\gamma_1 = 2 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_1 = 6 \cdot 10^{-4}$. V Tabeli 14 so prikazani rezultati prilagajanja modela na eksperimentalno pridobljene podatke. Izračunana vrednost rekombinacijskega je manjša, če je pri prilagajanju uporabljen višji rekombinacijski koeficient stene, kar je pa tudi pričakovano. Izmerjeni profili gostote so posledica skupne katalitične aktivnosti stene in zaključne ploščice. Več kot jo pripišemo steni, manjša bo izračunana katalitična aktivnost ploščice. Glede na to, da sem vrednost rekombinacijskega koeficienta teflona ocenil med 0 in $2 \cdot 10^{-4}$, lahko s prilagajanjem modela pri teh dveh vrednostih rekombinacijskega koeficienta stene določim zgornjo in spodnjo mejo za oceno vrednosti rekombinacijskega koeficienta grafita.

Tabela 14: Rezultati prilagajanja modela za vodik

vzorec	$\gamma [10^{-3}]$		
	$\gamma_1 = 0$	$\gamma_1 = 2 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_1 = 6 \cdot 10^{-4}$
grafit #1	$9,5 \pm 4,1$	$8,6 \pm 3,5$	$7,0 \pm 2,8$
grafit #2	$5,7 \pm 3,0$	$4,7 \pm 2,6$	$3,0 \pm 2,2$
grafit #3	$13,7 \pm 3,9$	$12,3 \pm 3,3$	$10,0 \pm 2,5$

Slika 43: Rekombinacijski koeficient grafitnega vodika v odvisnosti od efektivne površine. Na abscisni osi je $1 + \psi = S_{\text{eff}}/S_0$.

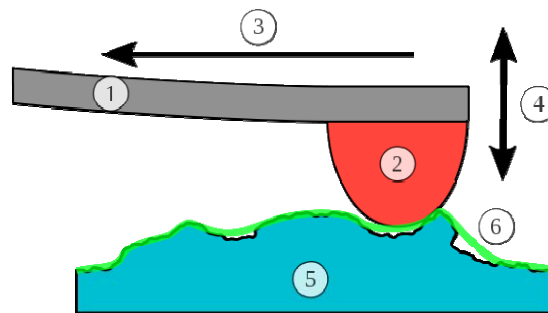
Slika 43 prikazuje rekombinacijski koeficient grafitnega vodika v odvisnosti od ψ . Vrednost rekombinacijskega koeficienta je sicer linearno odvisna od ψ , vendar pa povečanje rekombinacijskega koeficienta ni sorazmerno s povečanjem površine ampak hitreje, kar je razvidno iz tabele 15, v kateri so prikazane vrednosti rekombinacijskega koeficienta, normiranega na efektivno površino, $\gamma_0 = \gamma/(1 + \psi)$. Če bi se rekombinacijski koeficient večal sorazmerno z izmerjenim večanjem površine, bi bile vse vrednosti γ_0 enake, vendar se tudi normirani rekombinacijski koeficient večja s hrapavostjo.

Tabela 15: Vrednosti normiranega rekombinacijskega koeficienta γ_0 v odvisnosti od efektivne površine

vzorec	$1 + \psi$	$\gamma_0 [10^{-3}]$		
		$\gamma_1 = 0$	$\gamma_1 = 2 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_1 = 6 \cdot 10^{-4}$
grafit #1	1,08	$8,8 \pm 3,8$	$8,0 \pm 3,3$	$6,5 \pm 2,6$
grafit #2	1,02	$5,3 \pm 3,1$	$4,3 \pm 2,8$	$3,0 \pm 2,2$
grafit #3	1,14	$12,0 \pm 3,4$	$10,8 \pm 2,9$	$8,8 \pm 2,2$

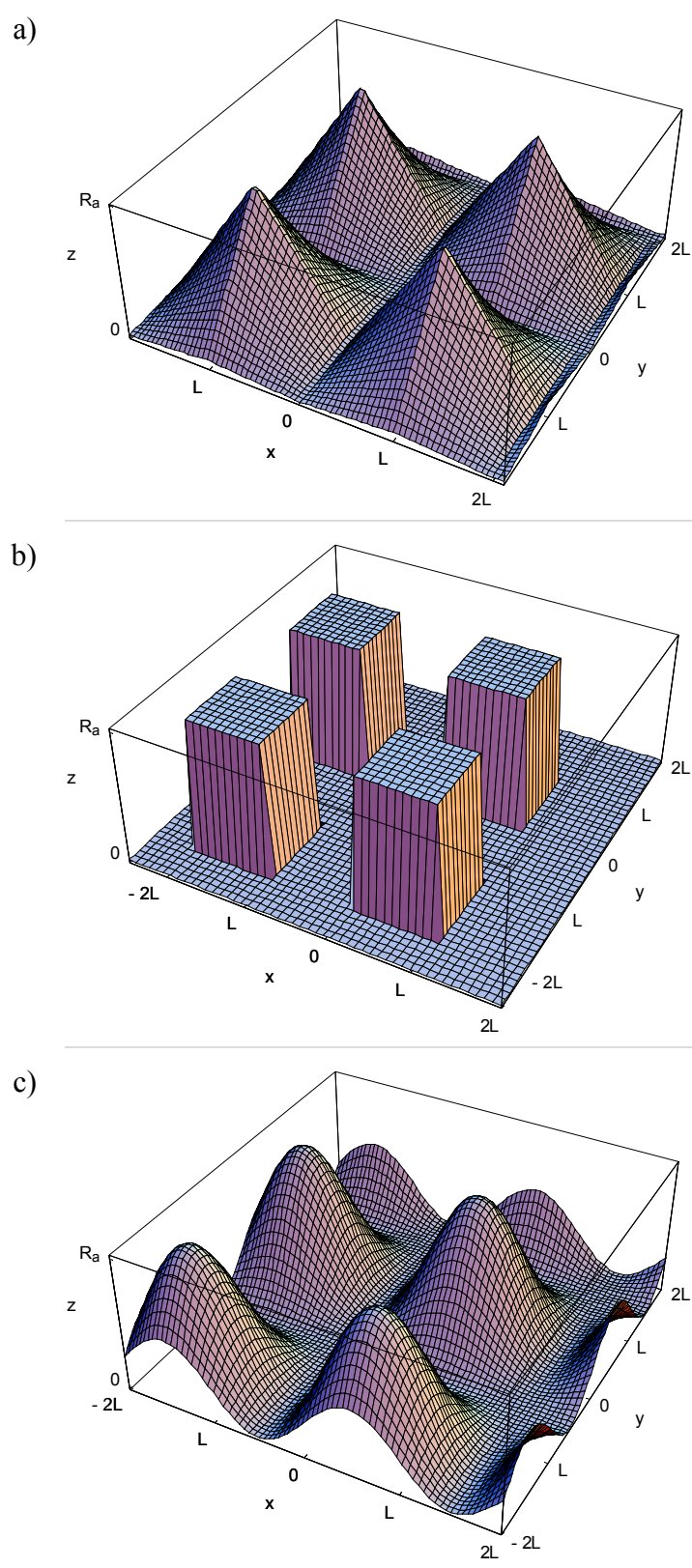
Razlog za to pripisujem dejstvu, da sta izmerjena hrapavost in efektivna površina manjši od dejanske. Kot je prikazano na sliki 44, pri merjenju profila površine zaradi končne

velikosti igle profilometra pride do glajenja profila. Površinski detajli, ki so manjši od prečne dimenzije igle, so posneti popačeno (ostre stopnice so posnete kot gladki prehodi) ali pa sploh ne (luknje oz. utori, v katere igla ne seže). Tudi če je višina detajlov posneta pravilno, to torej še ne pomeni, da je pravilno posneta njihova oblika in s tem efektivna površina.



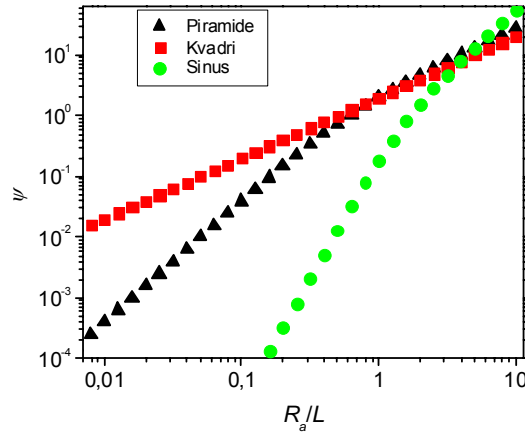
Slika 44: Princip delovanja profilometra (velja tudi za mikroskop na atomsko silo): na nosilu (1) je igla (2), ki drsi vzdolž vodoravne smeri (3) po površini (5). Nosilec se ustrezno s profilom površine giblje v navpični smeri (4). Navpični položaj nosilca se snema kot izmerjeni profil (6) površine. Izmerjeni profil ne sledi profilu površine popolnoma.

Na sliki 45 so prikazani trije različni modeli površine, na sliki pa povečanje površine ψ pri prikazanih modelih površine v odvisnosti od razmerja med višino in valovno dolžino hrapavosti površine. Pri modelu, ki vključuje najbolj ostre kote – za katere je verjetnost, da bodo v izmerjenem profilu zglajeni največja – je povečanje površine pri istem razmerju valovne dolžine in višine hrapavosti največje.



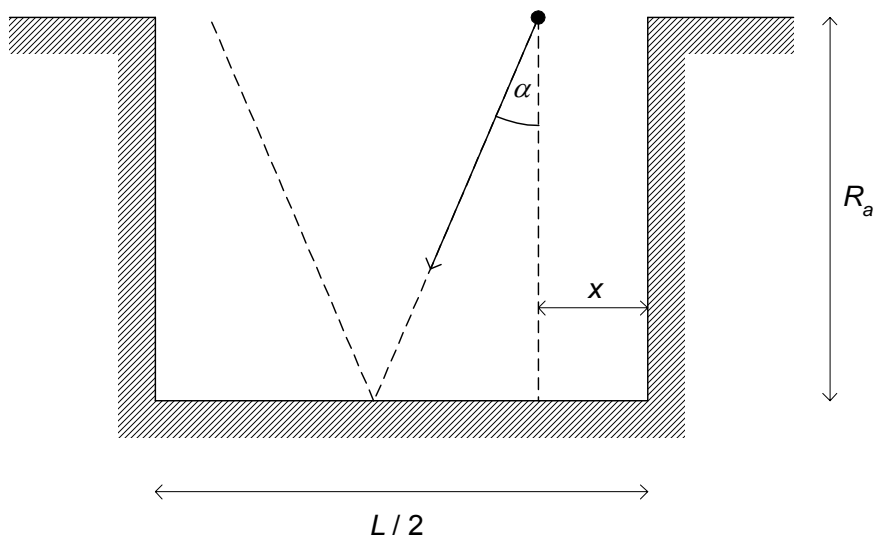
Slika 45: Modeli hrapave površine z valovno dolžino L in višino R_a . a) štistrane piramide, b) kvadri, c) sinusna funkcija.

Na sliki 46 je prikazano povečanje pri prikazanih modelih površine v odvisnosti od razmerja valovne dolžine in višine hrapavosti. Razvidno je, da je prirastek površine največji pri modelu, ki vključuje najbolj ostre robove, torej model površine, pri kateri bi pri merjenju prišlo do največjega popačenja.



Slika 46: Prirastek efektivne površine za tri različne modele površine v odvisnosti od razmerja med valovno dolžino in višino hrapavosti

Izmerjena efektivna površina, ki je manjša od dejanske, pa ni edini razlog, ki bi lahko vplival na to, da rast vrednosti rekombinacijskega koeficienta ni sorazmerna s prirastkom površine. Z večanjem hrapavosti površine se večja tudi verjetnost, da atom, ki se odbije od površine, ne pride nazaj v plinsko fazo, temveč znova trči ob površino. Za ilustracijo si oglejmo poenostavljen, dvodimenzionalen primer površine.



Slika 47: Tirnica atoma, ki prileti v utor. R_a je globina utora, $L/2$ širina utora, x je oddaljenost mesta, kjer atom vstopi v utor, od desne stene, α je kot, ki jo oklepata smer atoma in navpičnica.

Na sliki 47 je prikazan presek hrapave površine, sestavljen iz pravokotnih utorov globine R_a in širine $L/2$. Na sliki je označena tirnica atoma, ki v utor prileti pod kotom α glede

na navpičnico in na razdalji od desnega roba utora x . Za to, da se atom od dna utora odbije nazaj v plinsko fazo, mora biti projekcija poti atoma na vodoravno ravnino manjša od razdalje $a = L/2 - x$, kar pomeni, da mora biti vpadni kot manjši od:

$$\alpha_{\max} = \arctg \frac{\frac{L}{2} - x}{2R_a}. \quad (3.23)$$

Zaradi simetrije sistema lahko obravnavamo samo atome, ki se od navpičnice odklanjajo v eno smer. Njihova verjetnostna porazdelitev po kotu odklona je:

$$\frac{dw_1}{d(\cos \alpha)} = 1. \quad (3.24)$$

Delež tistih atomov, ki se od dna utora odbijejo nazaj v plinsko fazo, je:

$$P(x) = \int_0^{\alpha_{\max}} \frac{dw}{d\alpha} d\alpha = 1 - \cos(\alpha_{\max}), \quad (3.25)$$

kjer je x razdalja od roba utora, pri kateri atom v utor vstopi. Verjetnost za splošen primer dobimo z integriranjem:

$$\Pi = \int_0^{L/2} \frac{dw_2}{dx} P(x) dx, \quad (3.26)$$

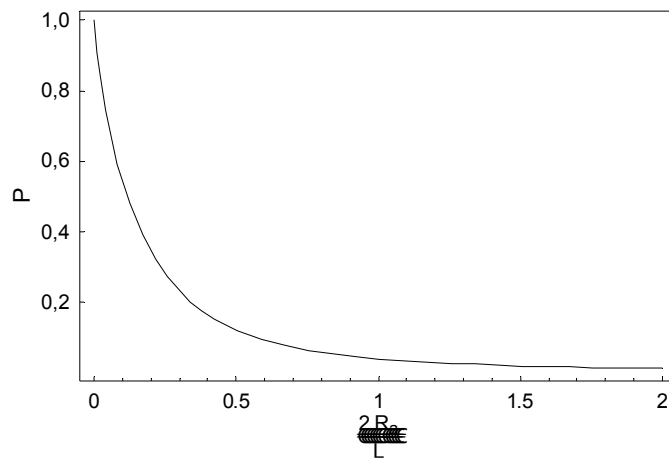
kjer je porazdelitev verjetnosti po mestu vstopa v utor:

$$\frac{dw_2}{dx} = \frac{2}{L} \quad (3.27)$$

Do konca poračunamo izraz (3.26) in dobimo:

$$\Pi = 1 - \frac{2R_a}{L} \operatorname{arcsch} \frac{L}{4R_a} \quad (3.28)$$

Na sliki 48 je prikazana verjetnost, da se atom v utoru odbije le enkrat, v odvisnosti od razmerja R_a/L . V primeru, ko je globina utora enaka njegovi širini, je verjetnost, da se atom odbije od dna nazaj v plinsko fazo le še $3,7 \cdot 10^{-2}$, med tem ko se atom odbije nazaj v plinsko fazo s polovično verjetnostjo takrat, ko je globina utora približno velika približno desetino njegove širine.



Slika 48: Verjetnost, da se atom, ki prileti v pravokoten utor v odvisnosti od razmerja med višino R_a in širino $L/2$ utora.

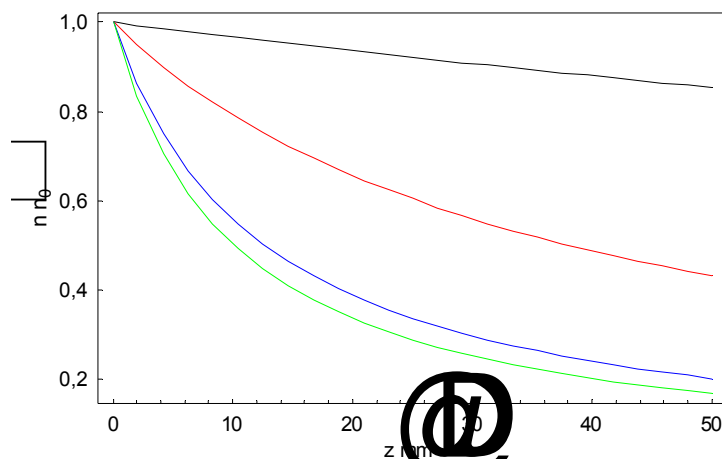
Kljub temu, da rast rekombinacijskega koeficienta ni sorazmerna z izmerjeno rastjo efektivne površine, lahko skeptamo, da je za razliko med izmerjenim rekombinacijskim koeficientom napršenega ogljika (a-C) in grafita odgovorna hrapavost. Glede na to, da je bila hrapavost površine grafita izmerjena s profilometrom, katerega ločljivost v vodoravni smeri je okrog $1 \mu\text{m}$, je predpostavka, da je dejanska efektivna površina večja od izmerjene, upravičena. Poleg tega pa z večanjem hrapavosti raste verjetnost, da se atom, ki se odbije od površine, ne odbije neposredno v plinsko fazo, temveč spet zadane ob površino, kar tudi prispeva k večanju rekombinacijskega koeficienta.

Rekombinacijski koeficient grafita za kisikove atome

Izračun rekombinacijskega koeficienta za kisikove atome je potekal na enak način kot za vodikove atome, le da sem med prilagajanjem uporabil nekoliko drugačne rekombinacijske koeficiente stene, in sicer: vrednosti $\gamma_1 = 0$, $\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, kjer sta zadnji dve vrednosti zgornja in spodnja ocena za vrednost rekombinacijskega koeficienta teflona, ki sem ju določil eksperimentalno.

Poleg grafita sem določil tudi rekombinacijski koeficient niklja, s čimer sem potrdil veljavnost metode. Izračunane vrednosti se skladajo z vrednostmi iz literature [57], so pa obremenjene s precej veliko nedoločenostjo.

Velika nedoločenost je posledica tega, da se z večanjem rekombinacijskega koeficienta zaključne ploščice stranske cevi profili gostote asimptotsko približujejo končni obliki in je pri visokih rekombinacijskih koeficientov razlika med profili mnogo manjša kot pri nižjih rekombinacijskih koeficientih, kar je prikazano na sliki 49. Poleg tega pa zaradi visokega rekombinacijskega koeficienta niklja ni bilo mogoče posneti profila gostote atomov do enake globine v stranski cevi kot sicer pri grafitu, kar tudi prispeva k nedoločenosti.

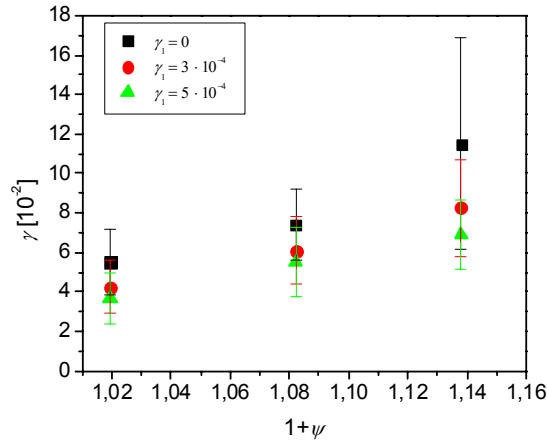


Slika 49: Primer poteka gostote kisikovih atomov v stranski cevi z rekombinacijskim koeficientom stene $\gamma_1 = 0$ pri tlaku 100 Pa za rekombinacijski koeficient ploščice $\gamma = 10^{-3}$ (črna), $\gamma = 10^{-2}$ (rdeča), $\gamma = 10^{-1}$ (modra) in $\gamma = 1$ (zeleni). Krivulje prikazujejo gostoto, izmerjeno s sondo, katere konica je 10 oddaljena od katalitične plošče. Na abscisni osi je razdalja med ustjem stranske cevi in konico sonde, ki se premika skupaj s katalitično ploščico. Z večanjem rekombinacijskega koeficienta se porazdelitev gostote asimptotsko približuje porazdelitvi za $\gamma = 1$.

V tabeli 16 so zbrane izračunane vrednosti rekombinacijskih koeficientov, odvisnost rekombinacijskega koeficienta grafitu v odvisnosti od namerjane efektivne površine pa je prikazana na sliki 50.

Tabela 16: Rezultati prilagajanja modela za kisik

vzorec	γ $\gamma_1 = 0$	γ $\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-4}$	γ $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$
grafit #1	$(7,4 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$	$(6,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$	$(5,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$
grafit #2	$(5,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-2}$	$(4,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$
grafit #3	$(11,5 \pm 5,4) \cdot 10^{-2}$	$(8,2 \pm 2,4) \cdot 10^{-2}$	$(6,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-2}$
nikelj	$0,34 \pm 0,24$	$0,24 \pm 0,12$	$0,17 \pm 0,11$



Slika 50: Rekombinacijski koeficient grafitu za kisikove atome v odvisnosti od efektivne površine. Na abscisni osi je $1 + \psi = S_{\text{eff}}/S_0$

Rekombinacijski koeficienti grafitu za kisikove atome so približno za red velikosti večji kot za vodikove atome, bistveno večji pa so tudi od rekombinacijskega koeficienta za amorfni napršen ogljik (a-C, a-C:H). Glede na to, da je tudi obnašanje normiranega rekombinacijskega koeficienta (tabela 17) podobno kot pri vodiku, razlike med rekombinacijskimi koeficienti ne moremo pripisati zgolj hrapavosti. Razen hrapavosti je glavna razlika med napršenim obliko ogljika in grafitom ta, da je grafit sestavljen iz kristalnih zrn, napršeni ogljik pa je amorfni, tako da pripisujem razliko v rekombinacijskih koeficientih temu dejstvu.

Tabela 17: Vrednosti normiranega rekombinacijskega koeficienta γ_0 v odvisnosti od efektivne površine

vzorec	$1 + \psi$	γ_0 [10^{-2}]		
		$\gamma_1 = 0$	$\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-4}$	$\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$
grafit #1	1,08	$5,4 \pm 1,7$	$4,2 \pm 1,3$	$3,6 \pm 1,3$
grafit #2	1,02	$6,8 \pm 1,7$	$5,6 \pm 1,6$	$5,1 \pm 1,6$
grafit #3	1,14	$10,1 \pm 4,7$	$7,2 \pm 2,1$	$6,1 \pm 1,5$

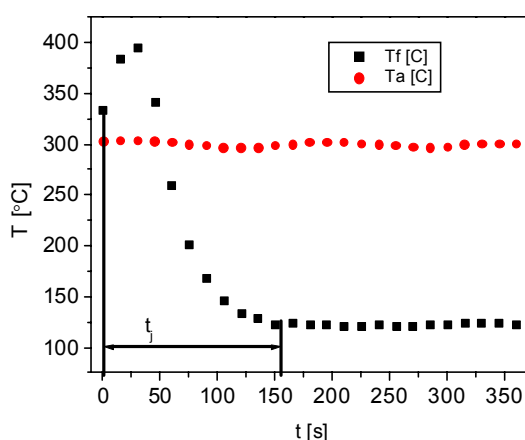
4.3. Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi

Pri tem delu meritev sem meril hitrost jedkanja nanosa a-C s kisikovimi atomi. Proces jedkanja sem spremljal z infrardečim pirometrom. Infrardeči pirometer se sicer uporablja za brezkontaktno merjenje temperature površin, uporabljeni model deluje v razponu med -30 °C in 900 °C z odzivnim časom 250 ms. Temperatura, ki jo prikazuje pirometer, je izračunana iz jakosti sevanja s površine in iz podatka o emisivnosti površine. Jakost sevanja s površine je po Stefanovem zakonu:

$$j = \varepsilon \sigma T^4, \quad (3.29)$$

kjer je σ Stefanova konstanta, ε pa emisivnost površine. Med meritvami se je temperatura, ki jo je sporočil pirometer T_f spreminjala, kljub temu, da je bila dejanska temperatura površine T_a konstantna. Spremembo T_f torej pripišem spreminjanju emisivnosti površine opazovanega vzorca. Emisivnost čiste površine je bila $\varepsilon_s = 0,11$, emisivnost svežega vzorca ε_0 pa je bila okrog 0,5.

Z uporabljenim sistemom sem lahko dobil le zelo grob vpogled v proces jedkanja. Natančna zveza med emisivnostjo površine in debelino nanosa namreč ni poznana. Hkrati pa pirometer zajema sevanje z dokaj širokega območja, iz točke s premerom približno 10 mm. Ker je bilo jedkanje včasih tudi dokaj homogeno (na robovih vzorca je praviloma potekalo hitreje), je signal pirometra informacija o precej širokem povprečju. Vsekakor za merjenje debeline nanosa obstaja veliko številnih primernejših tehnik, vendar pa ima opisana tehnika odločilno prednost – omogoča sprotno, *in-situ* spremljanje spreminjanja debeline, česar pa druge tehnike ne omogočajo.

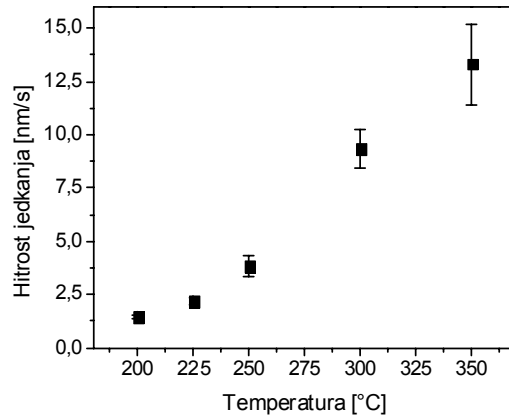


Slika 51: Časovni potek temperature, ki jo prikaže pirometer, pri dejanski temperaturi vzorca $T_a = 350$ °C. S t_j je označen čas, v katerem se nanos a-C odstrani s površine substrata.

Slika 51 kaže časovni potek temperature, ki jo sporoči pirometer, pri temperaturi vzorca 350 °C. Nihanja dejanske temperature vzorca so bila amplitude okrog 2 °C okrog nastavljene vrednosti. Iz časovnega poteka T_f lahko določim čas jedkanja t_j . Hitrost jedkanja ocenim po enačbi:

$$v = \frac{h}{t_j}, \quad (3.30)$$

kjer je h debelina vzorca. Slika 52 prikazuje hitrosti jedkanja v odvisnosti od temperature.



Slika 52: Hitrosti jedkanja a-C s kisikovimi atomi v odvisnosti od temperature površine.

Pri tlaku 75 Pa je stopnja disociacije približno 0,5, torej je gostota atomov $1,8 \cdot 10^{22}/\text{m}^3$, gostota toka atomov je $j = 1,2 \cdot 10^{25}/\text{m}^2\text{s}$. Če uporabimo približek grafita, je gostota ogljikovih atomov v snovi približno $n_C = 1,24 \cdot 10^{29}/\text{m}^3$. V nanometru odjedkane plasti je tako $1,24 \times 10^{20}$ atomov ogljika na kvadratni meter, kar lahko zapišemo kot globinsko porazdelitev površinske gostote atomov, $d\tilde{N}/dh = 1,24 \cdot 10^{20}/\text{m}^2\text{nm}$. Gostoto toka odjedkanih atomov dobimo, če ta izraz pomnožimo s hitrostjo jedkanja:

$$j_c = v \frac{d\tilde{N}}{dh}, \quad (3.31)$$

kjer je $v = dh/dt$, je tako $j_c = d\tilde{N}/dt$. Pri eroziji a-C s kisikovimi atomi poteka reakcija:



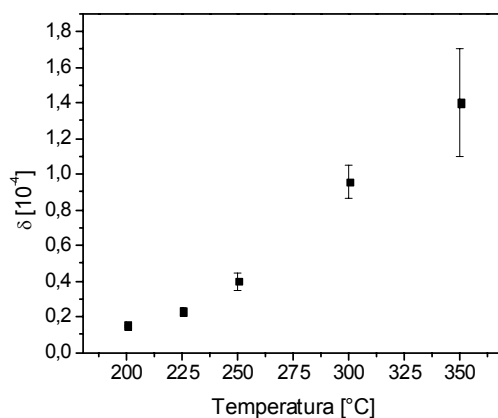
Predpostavimo, da za en odjedkan atom ogljika reagira en atom kisika. Potem je tok atomov, ki se na površini izgubi zaradi reakcije (3.32) kar enak toku ogljikovih atomov, ki (sicer v obliki molekul CO) zapustijo površino, j_c . Verjetnost za reakcijo za kisikov atom je enaka razmerju med gostotama tokov:

$$\delta = \frac{j_c}{j} = v \frac{d\tilde{N}}{dt} \frac{1}{j} \quad (3.33)$$

V tabeli 18 so zbrani rezultati meritev hitrosti jedkanja ogljikovih nanosov, na sliki 53 pa verjetnosti za reakcijo.

Tabela 18: Rezultati meritev hitrosti jedkanja. T_a – temperatura površine, h – debelina nanosa, t_j – čas jedkanja, v – hitrost jedkanja, δ – verjetnost za oksidacijo

T_a [°C]	h [nm]	t_j [s]	v [nm/s]	δ
200	460	315	$1,46 \pm 0,07$	$(1,51 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$
225	460	210	$2,19 \pm 0,16$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
250	460	120	$3,83 \pm 0,48$	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
300	1400	150	$9,33 \pm 0,93$	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
350	1400	105	13 ± 2	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$



Slika 53: Verjetnost za reakcijo kisikovega atoma v odvisnosti od temperature površine.

Vidimo, da je verjetnost za reakcijo izrazita funkcija temperature. Pri pogojih, ki so najbližje tistim, v katerih je bil merjen rekombinacijski koeficient, je verjetnost za reakcijo reda velikosti 10^{-5} , kar je približno dva reda velikosti manj od verjetnosti za rekombinacijo. Tako je očitno, da je v razmerah, v katerih sem določal rekombinacijski koeficient a-C nanosov, za atome kisika rekombinacija najbolj verjeten proces na površini.

5. Zaključki

V pričujoči nalogi sem raziskal verjetnost za heterogeno rekombinacijo vodikovih in kisikovih atomov na površinah fuzijsko relevantnih materialov, predvsem različnih oblik ogljika. Rekombinacijski koeficient snovi sem določal z opazovanjem vpliva, ki ga je imela njihova prisotnost na prostorsko porazdelitev gostote prostih atomov v stranski cevi eksperimentalnega reaktorja.

Vir prostih atomov je bila induktivno sklopljena radiofrekvenčna razelektritev ustvarjena v mešanici argona in kisika oz. vodika pri tlakih med 30 Pa in 280 Pa. Plazma, ustvarjena v razelektritveni komori, je bila prostostorsko omejena, tako da je bila v merilni komori zgolj delno disociirana plinska mešanica, v kateri je stopnja disociacije značilno dosegala vrednosti 10 %, oz. so gostote prostih atomov segale med $3 \cdot 10^{20}/\text{m}^3$ in $7 \cdot 10^{21}/\text{m}^3$. Gostote atomov sem izmeril z optičnimi katalitičnimi sondami, s katerimi je mogoče doseči približno 30 % natančnost.

Vrednosti rekombinacijskega koeficienta sem določil iz prostorske porazdelitve gostote atomov v stranski cevi merilne komore, v katero je bil vstavljen opazovani material. Material je bil bodisi vstavljen tako, da je pokrival steno stranske cevi, bodisi je predstavljal zaključno ploščico stene. Porazdelitev gostote prostih atomov vzdolž osi stranske cevi sem izmeril v diskretno porazdeljenih točkah pri različnih tlakih. Poleg sonde, s katero sem izmeril porazdelitev gostote v stranski cevi, sem uporabljal še referenčno sondo, s katero sem izmeril gostoto atomov v glavnem delu eksperimentalne komore. Posamezna meritev porazdelitve gostote je trajala med 6 in 8 ur. V tem času je gostota atomov v osrednjem delu merilne komore nihala za približno 25 %, kar je vplivalo tudi na gostoto atomov v stranski cevi. Iz tega razloga sem pri nadaljni obdelavi podatkov namesto porazdelitve absolutne gostote obravnaval razmerje med gostoto atomov v stranski cevi in gostoto atomov v osrednjem delu merilne komore. Matematični model, ki sem ga uporabil za izračun vrednosti rekombinacijskega koeficienta, temelji na Smithovem difuzijskem modelu.

Določil sem vrednosti rekombinacijskega koeficienta različnih oblik ogljika: grafita EK98 in amorfnih ogljikovih nanosov (a-C in a-C:H). Hrapavost površine amorfnih nanosov je bila nekaj 10 nm, hrapavost grafita pa je bila reda velikosti 1 μm . Rekombinacijski koeficient amorfnih oblik ogljika je bil reda velikosti 10^{-3} tako za kisikove kot za vodikove atome. Vrednost rekombinacijskega koeficienta grafita z najmanjšo hrapavostjo je bila za vodikove atome za približno faktor 2 večja od vrednosti rekombinacijskega koeficienta amorfnega nanosa. V tem primeru sem razliko v vrednosti rekombinacijskih koeficientov pripisal hrapavosti površine grafita, kljub temu, da večanje vrednosti rekombinacijskega koeficienta ni sorazmerno z večanjem efektivne površine. Odstopanje sem razložil z dvema razlogoma. Prvi je ta, da je zaradi omejene ločljivosti profilometra, s katero je bil pomejen profil površine grafita, izmerjena efektivna površina manjša od dejanske. Drugi pa ta, da se z večanjem hrapavosti površine veča verjetnost, da se atom od površine ne odbije nazaj v plinsko fazo, temveč v sosednji predel površine. Z večanjem števila trkov ob površino se tudi poveča verjetnost za rekombinacijo. Vrednosti rekombinacijskega koeficienta grafita za kisikove atome pa so bile od vrednosti rekombinacijskega koeficienta za amorfne nanose višje

tudi za dva reda velikosti, česar nisem mogel pojasniti s hrapavostjo površine. V tem primeru sem razliko v vrednostih rekombinacijskega koeficienta pojasnil z razliko v kristaliničnosti materialov.

Določil sem tudi rekombinacijske koeficiente drugih materialov (borosilikatnega stekla, niklja, teflona in aluminija), ki so že bile objavljene v literaturi, s čimer sem potrdil veljavnost uporabljene metode.

Raziskal sem tudi hitrost jedkanja amorfnih ogljikovih nanosov (a-C) s kisikovimi atomi. Vzorci a-C so bili nameščeni na grelno telo in so bili izpostavljeni atmosferi delno disociiranega kisika. Potek jedkanja a-C s površine sem posredno spremljal preko spremljanja spreminjanja emisivnosti površine z IR-pirometrom. Verjetnost za oksidacijsko reakcijo je bila okrog 10^{-5} , kar je za dva velikostna reda manj kot verjetnost za rekombinacijo.

V sklopu eksperimentalnega dela sem tudi razvil postopek za avtomatizirano obdelavo signala optičnih katalitičnih sond, ki v primerjavi s prejšnjimi načini omogoča bistveno hitrejšo obdelavo, hkrati pa omogoča izvlek širšega nabora podatkov iz signala.

6. Zahvale

Na prvem mestu se zahvaljujem mentorju, doc. dr. Miranu Mozetiču za njegovo vodenje in svetovanje med tekom dela, opisanega v tej nalogi. Zahvaljujem se sodelavcem z odseka F4 za nasvete in pomoč pri delu, zlasti doc. dr. Urošu Cvelbarju, doc. dr. Alenki Vesel, doc. dr. Janezu Kovaču in Tatjani Filipič, ter Janezu Trtniku za vse sonde.

Zahvaljujem se tudi sodelavcem z odseka F3 za vzorce ogljikovih nanosov in pomoč pri karakterizaciji površine.

Posebna zahvala gre dr. Andreju Tomeljaku za pomoč pri matematičnih težavah.

Na koncu pa se zahvaljujem svojim staršem in Manci za vso podporo in vzpodbudo.

Aleksander Drenik

7. Literatura in viri

1. *International Energy Annual 2004*, www.eia.doe.gov/international (dostop: avgust 2007).
2. *BP-Amoco Statistical Review of World Energy, June 199*. www.bpamoco.com, (dostop: avgust 2007)
3. H. Inhaber, H.S., *Road to nowhere: Energy conservation often backfires and leads to increased consumption*. The Sciences, 1994: p. 20-25.
4. M Kleemann, M.M., *Regenerative Energiequellen*. second revised edition ed. 1993: Springer Verlag, Heidelberg & New York.
5. G. Van Oost, E.R., *Thermonuclear Burn Criteria*. Transactions of Fusion Science and Technology, 2008. **53**.
6. Samm, U., *Plasma-Wall Interaction in Magnetically Confined Fusion Plasma*. Transactions of Fusion Science and Technology, 2008. **53**.
7. Linke, J., *High Heat Flux Performance of Plasma Facing Materials and Components Under Service Conditions in Future Fusion Reactors*. Transactions of Fusion Science and Technology, 2008. **53**.
8. http://www.iter.org/mach/machine/vacuumvessel_2.jpg, (dostop: novemer 2009).
9. A. Kirschner, D.B., S. Droste, V. Philipps, U. Samm, G. Federici, A. Kukushkin, A. Loarte, *Modelling of tritium retention and target lifetime of the ITER divertor using the ERO code*. Journal of Nuclear Materials, 2007. **363-365**: p. 91-95.
10. A. Pospieszczyk, e.a., *Chemical erosion measurements from various carbon based limiters*. Journal of Nuclear Materials, 1997. **241-243**.
11. J.P. Coad, e.a., *Carbon deposition and hydrogen isotope retention in JET*. Phys. Scri., 1999. **T81**.
12. G. Counsell, et al, *Tritium retention in next step devices and the requirements mitigation and removal techniques*. Plasma Physics and Controlled Fusion. **48**(12B): p. B189-B199.
13. A. Drenik, A.V., M. Mozetič, *Controlled carbon deposit removal by oxygen radicals* Journal of Nuclear Materials, 2009. **386-388**: p. 893-895.
14. *Bond Energies*. www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenergy.htm (dostop: avgust 2009).
15. C. B. Kretschmer, H.L.P., *Kinetics of Three-Body Atom Recombination*. The Journal of Chemical Physics, 1963. **39**(7).
16. A. Gelb, S.K.K., *Theory of Atomic Recombination on Surfaces*. Journal of Chemical Physics, 1971. **53**(16): p. 4935 – 4939.
17. Guerra, V., *Theoretical Investigation of the Influence of the Wall Temperature on the Probability for Surface Atomic Recombination of a Single Species*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(10B): p. 8200-8203.
18. Guerra, V., *Analytical Model of Heterogeneous Atomic Recombination on Silicalike Surfaces*. IEEE trans. plasma sci., 2007. **35**(5).

19. L. Lefèvre, T.B., H. Michel, *Modeling of nitrogen atom recombination on Pyrex: Influence of the vibrationally excited N₂ molecules on the loss probability of N*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(10).
20. V. Guerra, J.L., *Dynamical Monte Carlo simulation of surface atomic recombination*. Plasma sources Sci Technol., 2004. **13**: p. 85-94.
21. W. Brennen, M.E.S., *A New Example of Formal Non-Steady-State Kinetics, A Model for Heterogeneous Atom Recombination*. The Journal of Physical Chemistry, 1975. **79**(7): p. 741-746.
22. W. Brennen, M.E.S., *Kinetics of the Langmuir-Rideal Mechanism for Heterogeneous Atom Recombination*. The Journal of Physical Chemistry, 1978. **82**(25).
23. Y. C. Kim, M.B., *Recombination of O, N, and H Atoms on Silica: Kinetics and Mechanism*. Langmuir, 1991. **7**: p. 2999-3005.
24. Bernard J. Wood, H.W., *Kinetics of Hydrogen Atom Recombination on Surfaces*. Journal of Physical Chemistry, 1961. **65**: p. 1976-1983.
25. Bernard J. Wood, H.W., *The Kinetics of Hydrogen Atom Recombination On Pyrex Glass and Fused Quartz*. J. Phys. Chem., 1962. **66**(6): p. 1049-1053.
26. Bernard J. Wood, J.S.M., Henry Wise, *Energy Accommodation in Exothermic Heterogeneous Catalytic Reactions*. Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**: p. 1462 - 1465.
27. G. Lanzani, R.M., G. Materzanini, I. Pino, G. F. Tantardini, *Chemistry at surfaces: from ab initio structures to quantum physics*. Theor Chem Acc, 2007. **107**: p. 805-825.
28. Wrede, E., Z. Physik, 1920. **54**.
29. W. Groth, P.W., Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1957. **10**.
30. R. A. Sharpless, K.C.C., R. A. Young, Rev. Phys. Instr., 1961. **32**.
31. E. B. Rawson, R.B., Phys. Rev. (Letters), 1952. **88**.
32. S. Krongelb, M.W.P.S., J. Chem. Phys, J. Chem. Phys., 1959. **31**.
33. Smith, W.V., *The Surface Recombination of H Atoms and OH Radicals*. Journal of Chemical Physics, 1943. **11**: p. 110-125.
34. D. Babič, I.P., M. Mozetič, Review of Scientific Instruments, 2001. **72**(11): p. 4110-4114.
35. D. Babič, I.P., M. Mozetič, Journal of Vacuum Science & Technology A, 2002. **20**.
36. C. Canal, F.G., A. Ricard, M. Mozetič, U. Cvelbar, A. Drenik, *Density of O-atoms in an afterglow reactor during treatment of wool*. Plasma chem. plasma process, 2007. **27**: p. 404-413.
37. T. Belmonte, L.L., T. Czerwiec, M.M. Pejovic, Thin Solid Films, 1999. **341**: p. 27-30.
38. J. W. Coburn, M.C., J. Appl. Phys, 1980. **51**.
39. J. P. Booth, O.J., J. Pelletier, N. Sadeghi, *Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm*. J. Appl. Phys, 1991. **69**(2).
40. A. Rousseau, A.G., G. Gousset, P. Leprince, *Microwave discharge in H₂: influence of H-atom density on the power balance*. J. Phys. D: Appl. Phys, 1994. **27**: p. 1412-1422.
41. R. E. Walkup, K.L.S., G. S. Selwyn, J. Chem. Phys., 1986(84): p. 2688.
42. J. P. Booth, O.J., J. Pelletier, J. Appl. Phys., 1992. **69**(2): p. 618-626.
43. P Macko, P.V., G Cernogora, Plasma sources Sci Technol., 2004. **13**: p. 251-161.
44. L. F. DiMauro, R.A.G., T. A. Miller, *Two-photon laser-induced fluorescence monitoring of O atoms in a plasma etching environment*. J. Appl. Phys, 1984. **56**(7).
45. Angeliki D. Tserepi, J.R.D., Brylan L. Preppernau, Terry A. Miller, *Absolute H-atom concentration profiles in continuous and pulsed rf discharges*. J. Appl. Phys, 1992. **72**(7).

46. Hans Motz, H.W., *Diffusion and Heterogenous Reaction. III. Atom Recombination at a Catalytic Boundary*. The Journal of Chemical Physics, Letters to the editor, 1960. **32** p. 1893 - 1894.
47. Henry Wise, C.A., *Diffusion and Heterogenous Reaction. I. The Dynamics of Radical Reactions*. The Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(3): p. 634 - 639.
48. I. Šorli, W.P., B. Kegel, H. Schmid, G. Liebl, *Plasma Processes, Part III: Surface Activation and Ashing*. MIDE M Informacije, 1996. **26**(3): p. 179-186.
49. I. Šorli, W.P., B. Kegel, H. Schmid, G. Liebl, *Plasma Processes, Part I: Plasma Basics, Plasma Generation*,. MIDE M Informacije, 1996. **26**: p. 35 - 45.
50. I. Šorli, W.P., B. Kegel, H. Schmid, G. Liebl, *Plasma Processes, Part II: Applications in Electronics*. MIDE M Informacije, 1996. **26**(2): p. 113-121.
51. R. d'Agostino, P.F., C. Oehr, M. R. Wertheimer, *Low-Temperature Plasma Processing of Materials: Past, Present, and Future*. Plasma Processes and Polymers, 2004. **2**(1): p. 7 - 15.
52. M. Balat-Pichelin, J.M.B., R. Berjoan, P. Boubert, *Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy*. Chemical Physics, 2003. **291**: p. 181-194.
53. M. Balat, M.C., J.M. Badie, *Thermal and chemical approaches for oxygen catalytic recombination evaluation on ceramic materials at high temperature*. Applied Surface Science, 1997. **120**: p. 225-238.
54. M. Balat-Pichelin, L.B., O. Gerasimova, P. Boubert, *Recombination of atomic oxygen on α -Al₂O₃ at high temperature under air microwave-induced plasma*. Chemical Physics, 2007. **340**: p. 217-226.
55. Schutte, D.B., F. Tommassini, A Turelli, *Recombination of atomic hydrogen on low temperature surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(10): p. 4135 - 4142.
56. Ing-Shin Chen, J.W.N., Philip S. H. Chen, *Application of a downstream calorimetric probe to reactive plasma*. Applied Physics Letters, 2005. **87**.
57. I. Šorli, R.R., J. Vac. Sci. Tech. A, 2000. **18**.
58. Miran Mozetič, M.D., Anton Zalar, *Recombination of neutral hydrogen atoms on AISI 304 stainless steel surface*. Applied Surface Science, 1999. **144-145**: p. 399-403.
59. Sato, S., J. Chem. Soc. Japan., 1955. **76**.
60. Angeliki D. Tserepi, T.A.M., *Two-photon absorption laser-induced fluorescence of H atoms: A probe for heterogeneous processes in hydrogen plasmas*. J. Appl. Phys, 1994. **75**(11).
61. Angeliki D. Tserepi, T.A.M., *Spatially and temporally resolved absolute O-atom concentrations in etching plasmas*. J. Appl. Phys, 1995. **77**(2).
62. André Bouchoule, P.R., *Study of volume and surface processes in low pressure radio frequency plasma reactors by pulsed excitation methods. I. Hydrogen-argon plasma*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991. **9**(2): p. 317 - 326.
63. Rettner, C.T., *Reaction of an H-atom beam with Cl/Au(111): Dynamics of concurrent Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood mechanisms*. J. Chem. Phys., 1994. **101**(2).
64. P. F. Kurunezi, J.G., V. M. Donnelly, *Recombination Reactions of Oxygen Atoms on an Anodized Aluminum Plasma Reactor Wall, Studied by Spinning Wall Method*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 20989-20998.
65. Joydeep Guha, P.K., Luc Stafford, Vincent M. Donnelly, Yi-Kang Pu, *In-Situ Surface Recombination Measurements of Oxygen Atoms on Anodized Aluminum in an Oxygen Plasma*. J. Phys. Chem. C, 2008. **112**(24): p. 8963-8968.
66. T. Belmonte, L.L., T. Czerwiec, H. Michel, A. Ricard, *Measurements of the loss probability of nitrogen atoms versus temperature on various surfaces*. Thin Solid Films, 1999. **341**: p. 27-30.

67. M. Rutigliano, M.C., G. D: Billing, *Hydrogen atom recombination on graphite at 10 K via the Eley - Rideal mechanism*. Chemical Physics Letters, 2001. **340**: p. 13-20.
68. D. Bachellerie, M.S., D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, *Eley-Rideal formation of H₂ involving one of two para-chemisorbed H atoms on a graphite surface*. chemical Physics Letters, 2007. **448**: p. 223-227.
69. R. Martinazo, G.F.T., *Quantum Study of Eley-Rideal reaction and collision induced desorption of hydrogen atoms on a graphite surface. I. H-chemisorbed case*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**.
70. R. Martinazo, G.F.T., *Quantum Study of Eley-Rideal reaction and collision induced desorption of hydrogen atoms on a graphite surface. II. H-physisorbed case*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**.
71. E. Meeks, P.H., *Modeling plasma chemistry for microelectronics manufacturing*. Thin Solid Films, 2000. **365**: p. 334-347.
72. R. K. Janev, W.D.L., K. Evans, D. E. Post, *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*. 1987, New York: Springer.
73. A. Vesel, M.M., M. Balat-Pichelin, *Oxygen atom density in microwave oxygen plasma*. Vacuum, 2007. **81**: p. 1088-1093.
74. U. Cvelbar, M.M., A. Drenik, N. Krstulović, S. Milošević. *Optical emission spectroscopy characterization of low temperature plasma created in water*. 2006. Traverse City, Michigan: Piscataway: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society.
75. U. Cvelbar, M.M., A. Ricard, *Characterization of oxygen plasma with a fiber optic catalytic probe and determination of recombination coefficients*. IEEE trans. plasma sci., 2005. **33**: p. 834-837.
76. U. Cvelbar, M.M., I. Poberaj, D. Babič, A. Ricard, *Characterization of hydrogen plasma with a fiber optics catalytic probe*. Thin solid films, 2003. **475**(1-2): p. 12-16.
77. A. Drenik, U.C., K. Ostrikov, M. Mozetič, *Catalytic probes with nanostructured surface for gas/discharge diagnostics: a study of a probe signal behaviour*. J. Phys. D: Appl. Phys, 2008. **41**(11).
78. A. Drenik, A.T., A. Vesel, M. Mozetič, M. Balat - Pichelin, *Behaviour of neutral hydrogen atom density in the presence of a sample holder in a plasma reactor* Vacuum, 2009. **84**(1): p. 90-93.
79. M Kurepa, B.Č., *Fizika i tehnika vakuuma*. 1988, Beograd: Naučna knjiga.
80. *A Periodic Table of the Elements at Los Alamos National Laboratory*. <http://periodic.lanl.gov/> (dostop: avgust 2009).

8. Kazalo slik

Slika 1:	Presek ITER-jeve reaktorske komore: 1 – območje divertorja, 2 – divertorske plošče iz volframa, 3 – divertorske plošče iz ogljika, 4 – berilijeve plošče [8]	2
Slika 2:	a) shema Wredejevega merilnika: 1 – eksperimentalna komora, 2 – zaslonka, 3 – merilna komora Wredejevega merilnika. b) vakuumška shema Wredejevega merilnika: 1 – eksperimentalna komora, 2 – merilnik tlaka v eksperimentalni komori, 3 – merilna komora Wredejevega merilnika, 4 – merilnik tlaka v komori Wredejevega merilnika	28
Slika 3:	Tok atomov skozi navidezno ploskev	35
Slika 4:	Rekombinacija na površini trdne snovi	35
Slika 5:	Gostota toka atomov, ki nadomesti izgube atomov zaradi rekombinacij na steni.	37
Slika 6:	Smithova eksperimentalna postavitev za kalorimetrično določanje rekombinacijskega koeficienta. 1 – stranska cev merilne komore, 2 – sonda z materialom, katerega rekombinacijski koeficient se določa, 3 – sonda s platinasto konico [33].	38
Slika 7:	Eksperimentalni sistem, ki sta ga za določanje rekombinacijskega koeficienta uporabila Wood in Wise. 1 – vpust plina, 2 – tuljava generatorja, 3 – kvarčna cev, 4 – mikrovalovna votlina, 5 – katalitična žarilna nitka, 6 – profil pola magneta, 7 – ventila, 8 – smer črpanja [26]	39
Slika 8:	Eksperimentalna postavitev, ki jo je Smith uporabil za prostorsko-difuzijski način določanja rekombinacijskega koeficienta. a) 1 – vir H_2 , 2 – pasti za vodo, 3 – vir H_2O , 4 – dozirna ventila, 5 – razelektrivna cev, 6 – sonda, 7 – pomožna razelektritev. b) podrobnejša skica stranske cevi: 5 – razelektrivna komora, 6 – katalitična sonda, 8 – ogrevani del stranske cevi, 9 – del stranske cevi pri sobni temperaturi, x – razdalja od ustja stranske cevi do sonde [33]	40
Slika 9:	Gostota vodikovih atomov (a) in stopnja disociacije (b) pri različnih močeh generatorja v mikrovalovnem plazemskem reaktorju MESOX.....	48
Slika 10:	Skica optične katalitične sonde: 1 – ohišje sonde, 2 – polnilo, 3 – optično vlakno, 4 – okrogla konica vlakna, 5 – katalitična folija [34].....	49
Slika 11:	Časovni potek temperature katalitične sonde pri merjenju gostote atomov. Posnet je s sondo Ni17 na kanalu 1 v osrednjem delu merilne komore pri 120 Pa kisika.	51
Slika 12:	Odvod temperature optične katalitične sonde med ohlajanjem od maksimalne oz. ravnovesne temperature do temperature okolice. Posnet je s sondo Ni17 na kanalu 1 v osrednjem delu merilne komore pri 120 Pa kisika	52
Slika 13:	Simulacija odvodov na notranji in zunanji površini dovolj tanke folije (0,02 mm) [77]. Ker je obnašanje temperature enako na obeh koncih folije, lahko sklepamo, da je temperaturni gradient v prečni smeri katalitične folije zanemarljiv.	54
Slika 14:	Simulacija odvodov na notranji in zunanji površini predebele katalitične konice optične katalitične sonde (0,4 mm porozne plasti) [77]. Ker se odvoda tako močno razlikujeta, je očitno, da približek točkastega telesa za tako sondo ni ustrezen.	55
Slika 15:	Časovni potek temperature sonde, razdeljen po temperaturnemu kriteriju na relevantna območja (rdeča barva), in na območja šuma (črna barva). Meja ločitve med enim in drugim območjem je v tem primeru 500 K.	56
b)	57	
Slika 16:	Časovni odvod temperature sonde (a) in temperatura (b). Označeni sta točka, pri kateri se odčita ravnovesna temperatura sonde (ko je odvod enak nič) in točka, kjer odvod doseže minimum (točka t_0).	57
Slika 17:	Časovni odvod temperature, razdeljen po temperaturnem kriteriju na relevantna območja (rdeča barva) in območja šuma (črna barva). Iz grafa je razvidno, da je amplituda odvoda na območjih šuma mnogo večja kot na območjih uporabnega signala.	58
Slika 18:	Povprečen oz. zglajen odvod s šumom obremenjenega signala (a) in F-moment (b) istega signala. Z rdečo je označeno relevantno območje odvoda, t.j. območje, ki je s pomočjo temperaturnega kriterija in F-momenta izbrano za odčitavanje odvoda.	59
Slika 19:	Minimumi odvoda pri različnih ravnovesnih temperaturah nikljeve sonde v razelektritvi, ustvarjeni pri 40 Pa O_2	60
Slika 20:	Umeritvene krivulje za sonde a) Ni8Ch2, b) Cu2Ch1, c) Au3Ch2, č) Cu3Ch1, d) Ni14Ch1 e) Ni14Ch2.	64

Slika 21: Umeritvene krivulje za sonde a) Ni15Ch1, b) Ni15Ch2, c) Ni16Ch1, č) Ni16Ch2, d) Ni17Ch1, e) Ni17Ch2.....	65
Slika 22: Profili površine grafitu: a) in b) grafit #1, c) in č) grafit #2, d) in e) grafit #3. Profili so bili izmerjeni s profilometrom Talysurf proizvajalca Taylor Hobson.....	71
Slika 23: Skica eksperimentalnega sistema. 1 – razelektritvena komora, 2 – radiofrekvenčni generator, 3 – tuljava generatorja, 4 – zožitev v cevi, 5 – merilna komora, 6 – pomična sonda, 7 – referenčna sonda. Puščica označuje smer pretoka, šrafirani del pa svetlečo plazmo.....	73
Slika 24: Shema vakuumskega sistema. 1 – dvostopenjska rotacijska črpalka, 2 – visokovakuumski premi ventil, 3 – past z zeoliti, 4 – merilna komora, 5 – merilnik absolutnega tlaka, 6 – razelektritvena komora, 7 – dozirna ventila, 8 – reducirna ventila, 9 – jeklenki delovnih plinov (Ar in H ₂ oz. O ₂).....	73
Slika 25: Postavitev sonde v stranski cevi. 1 – ohišje optične katalitične sonde, 2 – kovarski zaključek stranske cevi, 3 – steklena stena stranske cevi, 4 – konica sonde, 5 – tulec, vstavljen v stransko cev, z – razdalja med ustjem stranske cevi in konico sonde.....	74
Slika 26: Skica namestitve vzorca grafitu. 1 – optična katalitična sonda, 2 – nosilec za vzorec, 3 – vzorec, d – razdalja od konice sonde do vzorca, z – razdalja od ustja cevi do konice sonde, L – efektivna dolžina stranske cevi. γ_1 označuje rekombinacijski koeficient stene, γ_2 rekombinacijski koeficient vzorca.....	76
Slika 27: Skica prirejenega eksperimentalnega sistema. 1 – razelektritvena komora, 2 – radiofrekvenčni generator, 3 – tuljava generatorja, 4 – merilna komora, 5 – pomična sonda, 6 – referenčna sonda, 7 – zožitev. Puščica označuje smer pretoka, šrafirani del pa svetlečo plazmo. Za razliko od ostalih sklopov meritev pri tej postavitvi zožitev ne ločuje razelektritvenega in merilnega dela.....	78
Slika 28: Eksperimentalni sistem pri jedkanju vzorcev a-C. 1 – radiofrekvenčni generator, 2 – razelektritvena komora, 3 – zožitev v cevi, 4 – eksperimentalna komora, 5 – grelnik, 6 – okno, prepustno za IR-sevanje, 7 – vzorec. Puščica označuje smer pretoka.....	79
Slika 29: Gostote vodikovih atomov in stopnje disociacije vodika v osrednjem delu eksperimentalne komore. Na abscisni osi grafov je skupni tlak plinske mešanice. V spremljajočih tabelah je navedej skupni tlak pliske mešanice p , parcialni tlak argona p_{Ar} , parcialni tlak vodika p_{H_2} in koncentracija vodika v plinski mešanici c_{H_2}	82
Slika 30: Gostote vodikovih atomov in stopnje disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta grafitu za vodikove atome: a) grafit #1, d = 14,4 mm b) grafit #1, d = 10,3 mm c) grafit #2, d = 14,3 mm, č) grafit #2, d = 9,1 mm, d) grafit #3, d = 13,7 mm, e) grafit #3, d = 10,6 mm.....	85
Slika 31: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za Grafit #1, d = 14,6 mm pri 140 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 3 %.	86
Slika 32: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za Grafit #3, d = 14,6 mm pri 60 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 11 %.	86
Slika 33: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta grafitu za kisikove atome. a) grafit #1, d = 6,9 mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1, d = 14,6 mm, referenčna sonda je bila Ni14, c) grafit #2, d = 6,9 mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) grafit #2, d = 14,6 mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3, d = 6,5 mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3, d = 14,6 mm, referenčna sonda je bila Ni14.....	87
Slika 34: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri določanju rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome, a) pri d = 9,2 mm in b) pri d = 15,9 mm.	88
Slika 35: Gostote kisikovih atomov in stopnje disociacije kisika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskih koeficientov za kisikove atome. a) a-C, d = 10, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C:H, d = 10 mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) Al folija, d = 9,1 mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) steklo, referenčna sonda je bila 8,8 mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) steklo, d = 13 mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflon, d = 9,4 mm, referenčna sonda je bila Ni15.....	80
Slika 36: Gostota kisikovih atomov in stopnja disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri d = 10 mm, referenčna sonda je bila Ni14.....	91
Slika 37: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za aluminijevo folijo, d = 9,1 mm pri 180 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 3 %.....	91
Slika 38: Gostota vodikovih atomov v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za teflon, d = 10 mm pri 80 Pa. Standardna deviacija vseh vrednosti gostote atomov je 20 %.	91
Slika 39: Gostota kisikovih atomov in stopnja disociacije vodika v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja. a) pri d = 5,8 mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni16, b) pri d = 10,8 mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni17, pri d = 5,8 mm in v 20 % mešanici O ₂ - Ar, referenčna sonda je bila Ni16.....	93

Slika 40:	Prilaganje modela na meritve a-C pri 80 Pa Ar in 20 Pa H ₂ z modelom neskončne cevi (a), zaključene cevi z $\gamma_2 = 0$ (b) in z $\gamma_2 = 1$ (c).	100
Slika 41:	Potek gostote atomov, kot ga napove model neskončne cevi, v stranski cevi, katere cev je prevlečena z a-C, pri 60 Pa Ar in 20 Pa H ₂ (rdeča barva) in v stranski cevi, katere cev je prevlečena s teflonom pri 160 Pa Ar in 40 Pa H ₂ (črna barva). Pri nižjem tlaku je padanje počasnejše kot pri višjem, tako da je za a-C na koncu cevi prikazana najvišja pričakovana gostota, za teflon pa ena od najnižjih.	101
Slika 42:	Folija z nanosom a-C:H po meritvi v kisiku. Folija je bila izrezana iz kosa, ki jo na sliki uokvirja – vidna razlika med pokritostjo »neobdelane« in »obdelane« folije je očitna.	103
Slika 43:	Rekombinacijski koeficient grafitu za vodikove atome v odvisnosti od efektivne površine. Na abscisni osi je $1 + \psi = S_{ef}/S_0$.	105
Slika 44:	Princip delovanja profilometra (velja tudi za mikroskop na atomsko silo): na nosilu (1) je igla (2), ki drsi vzdolž vodoravne smeri (3) po površini (5). Nosilec se ustrezno s profilom površine giblje v navpični smeri (4). Navpični položaj nosilca se snema kot izmerjeni profil (6) površine. Izmerjeni profil ne sledi profilu površine popolnoma.	106
Slika 45:	Modeli hrapave površine z valovno dolžino L in višino R_a . a) štiristrane piramide, b) kvadri, c) sinusna funkcija.	107
Slika 46:	Prirastek efektivne površine za tri različne modele površine v odvisnosti od razmerja med valovno dolžino in višino hrapavosti.	108
Slika 47:	Tirnica atoma, ki prileti v utor. R_a je globina utora, $L/2$ širina utora, x je oddaljenost mesta, kjer atom vstopi v utor, od desne stene, α je kot, ki jo oklepata smer atoma in navpičnica.	108
Slika 48:	Verjetnost, da se atom, ki prileti v pravokoten utor v odvisnosti od razmerja med višino R_a in širino $L/2$ utora.	110
Slika 49:	Primer poteka gostote kisikovih atomov v stranski cevi z rekombinacijskim koeficientom stene $\gamma_1 = 0$ pri tlaku 100 Pa za rekombinacijski koeficient ploščice $\gamma = 10^{-3}$ (črna), $\gamma = 10^{-2}$ (rdeča), $\gamma = 10^{-1}$ (modra) in $\gamma = 1$ (zelena). Krivulje prikazujejo gostoto, izmerjeno s sondo, katere konica je 10 oddaljena od katalitične plošče. Na abscisni osi je razdalja med ustjem stranske cevi in konico sonde, ki se premika skupaj s katalitično ploščico. Z večanjem rekombinacijskega koeficienta se porazdelitev gostote asimptotsko približuje porazdelitvi za $\gamma = 1$.	111
Slika 50:	Rekombinacijski koeficient grafitu za kisikove atome v odvisnosti od efektivne površine. Na abscisni osi je $1 + \psi = S_{ef}/S_0$.	112
Slika 51:	Časovni potek temperature, ki jo prikaže pirometer, pri dejanski temperaturi vzorca $T_a = 350$ °C. $S t_j$ je označen čas, v katerem se nanos a-C odstrani s površine substrata.	113
Slika 52:	Hitrosti jedkanja a-C s kisikovimi atomi v odvisnosti od temperature površine.	114
Slika 53:	Verjetnost za reakcijo kisikovega atoma v odvisnosti od temperature površine.	115
Slika 54:	Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) a-C, b) steklo, c) teflon, č) a-W.	133
Slika 55:	Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 14,4$ mm, b) grafit #1 pri $d = 10,3$ mm, c) grafit #2 pri $d = 14,3$ mm, č) grafit #2 pri $d = 9,1$ mm, d) grafit #3 pri $d = 13,7$ mm, e) grafit #3 pri $d = 10,6$ mm.	134
Slika 56:	Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) grafit #2 pri $d = 6,5$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) za grafit #2 pri $d = 14,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3 pri $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.	135
Slika 57:	Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za nikelj a) pri $d = 9,2$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, b) pri $d = 15,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.	136
Slika 58:	Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta a) aluminijeve folije pri $d = 9,1$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) a-C:H pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) stekla pri $d = 8,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) stekla pri $d = 13$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflona pri $d = 9,4$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.	137
Slika 59:	Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.	138
Slika 60:	Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja pri a) $d = 5,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni16, b) $d = 10,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni17, c) $d = 5,8$ mm in v 20 % mešanici O ₂ - Ar, referenčna sonda je bila Ni16.	139
Slika 61:	Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) a-C, b) steklo, c) teflon, č) a-W.	140

- Slika 62: Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 14,4$ mm, b) grafit #1 pri $d = 10,3$ mm, c) grafit #2 pri $d = 14,3$ mm, č) grafit #2 pri $d = 9,1$ mm, d) grafit #3 pri $d = 13,7$ mm, e) grafit #3 pri $d = 10,6$ mm..... 141
- Slika 63: a) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) grafit #2 pri $d = 6,5$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) za grafit #2 pri $d = 14,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3 pri $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14..... 142
- Slika 64: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za nikelj pri a) $d = 9,2$ mm, pomična sonda je bila Ni15, b) $d = 15,9$ mm, pomična sonda je bila Ni15. 143
- Slika 65: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta a) aluminijeve folije pri $d = 9,1$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) a-C:H pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) stekla pri $d = 8,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) stekla pri $d = 13$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflona pri $d = 9,4$ mm, referenčna sonda je bila Ni15..... 144
- Slika 66: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri $d = 10$ mm, pomična sonda je bila Ni15. 145
- Slika 67: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja pri a) $d = 5,8$ mm in v čistem kisiku, pomična sonda je bila Ni17, b) pri $d = 10,8$ mm in v čistem kisiku, pomična sonda je bila Ni16, c) pri $d = 5,8$ mm in v 20 % mešanici O_2 - Ar, pomična sonda je bila Ni17. 146
- Slika 68: Potek dejanske (T_d) in izpisane (T_f) temperature pri jedkanju vzorca a-C in temperaturi površine a) 200 °C, b) 225 °C, c) 250 °C, č) 300 °C, d) 350 °C..... 170

9. Kazalo tabel

Tabela 1:	Disociacijske energije za nekatere dvoatomne molekule v osnovnem stanju [14]	7
Tabela 2:	Rekombinacijski koeficienti nekaterih materialov [24-26, 33, 57, 58, 60-62]	43
Tabela 3:	Največja energija, ki jo pri vzbujanju z elektromagnetnim poljem s frekvenco 27,12 MHz dosežejo elektroni, vodikovi ioni (H^+) in kisikovi ioni (O^+).....	47
Tabela 4:	Konstruktivski podatki uporabljenih sond	62
Tabela 5:	Umeritveni parametri uporabljenih sond	63
Tabela 6:	Pregled vzorcev, R_a – hrapavost površine, ψ – povečanje površine	70
Tabela 7:	Razmerja gostot atomov v osrednjem delu merilne komore, namerjenih s sondo NI15 in Ni14... ..	89
Tabela 8:	Premeri delcev [80]	97
Tabela 9:	Zbrani rekombinacijski koeficienti za model neskončne cevi	98
Tabela 10:	Zbrani rekombinacijski koeficienti za model zaključene cevi s ploščico $\gamma_2 = 0$	98
Tabela 11:	Zbrani rekombinacijski koeficienti za model zaključene cevi s ploščico	102
Tabela 12:	Rekombinacijski koeficient a-C:H pri prilagajanju z $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_2 = 0$	103
Tabela 13:	Rekombinacijski koeficienti niklja pri različnih koncentracijah O_2 , prilagajanje modela z $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ in $\gamma_2 = 0$	104
Tabela 14:	Rezultati prilagajanja modela za vodik	105
Tabela 15:	Vrednosti normiranega rekombinacijskega koeficienta γ_0 v odvisnosti od efektivne površine	105
Tabela 16:	Rezultati prilagajanja modela za kisik	111
Tabela 17:	Vrednosti normiranega rekombinacijskega koeficienta γ_0 v odvisnosti od efektivne površine	112
Tabela 18:	Rezultati meritev hitrosti jedkanja, T_a – temperatura površine, h – debelina nanosa, t_j – čas jedkanja, v – hitrost jedkanja, δ – verjetnost za oksidacijo	115
Tabela 19:	Rezultati prilagajanja podatkov za a-C	147
Tabela 20:	Rezultati prilagajanja podatkov za steklo	147
Tabela 21:	Rezultati prilagajanja podatkov za teflon	147
Tabela 22:	Rezultati prilagajanja podatkov za a-W	148
Tabela 23:	Rezultati prilagajanja podatkov za a-C	148
Tabela 24:	Rezultati prilagajanja podatkov za steklo	148
Tabela 25:	Rezultati prilagajanja podatkov za teflon	148
Tabela 26:	Rezultati prilagajanja podatkov za a-W	149
Tabela 27:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1, $d = 10,3$ mm	149
Tabela 28:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm	149
Tabela 29:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2 $d = 9,1$ mm	150
Tabela 30:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2, $d = 14,3$	150
Tabela 31:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 10,6$	150
Tabela 32:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm	151
Tabela 33:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1 $d = 10,3$ mm	151
Tabela 34:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm	151
Tabela 35:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2 $d = 9,1$ mm	152
Tabela 36:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2, $d = 14,3$	152
Tabela 37:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 10,6$	152
Tabela 38:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm	153
Tabela 39:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1 $d = 10,3$ mm	153
Tabela 40:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm	153
Tabela 41:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2 $d = 9,1$ mm	154
Tabela 42:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2, $d = 14,3$	154
Tabela 43:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 10,6$	154
Tabela 44:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm	155
Tabela 45:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1, $d = 6,9$ mm	155
Tabela 46:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #1, $d = 14,6$ mm	155
Tabela 47:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2, $d = 6,5$ mm	156
Tabela 48:	Rezultati prilagajanja podatkov za grafit #2, $d = 14,8$ mm	156

Tabela 49:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 6,9 mm	156
Tabela 50:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 14,6 mm	157
Tabela 51:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 9,2 mm	157
Tabela 52:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 15,9 mm	157
Tabela 53:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, d = 6,9 mm	158
Tabela 54:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, d = 14,6 mm	158
Tabela 55:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 6,5 mm	158
Tabela 56:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 14, 8 mm	159
Tabela 57:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 6,9 mm	159
Tabela 58:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 14,6 mm	159
Tabela 59:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 9,2 mm	160
Tabela 60:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 15,9 mm	160
Tabela 61:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, d = 6,9 mm	161
Tabela 62:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, d = 14,6 mm	161
Tabela 63:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 6,5 mm	161
Tabela 64:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 14, 8 mm	162
Tabela 65:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 6,9 mm	162
Tabela 66:	Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 14,6 mm	162
Tabela 67:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 9,2 mm	163
Tabela 68:	Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, d = 15,9 mm	163
Tabela 69:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C	163
Tabela 70:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H	164
Tabela 71:	Rezultati prilaganja podatkov za aluminijevo folijo	164
Tabela 72:	Rezultati prilaganja podatkov za steklo, d = 8,8 mm	164
Tabela 73:	Rezultati prilaganja podatkov za steklo, d = 13 mm	165
Tabela 74:	Rezultati prilaganja podatkov za teflon, d = 10 mm	165
Tabela 75:	Rezultati prilaganja podatkov za teflon, d = 14,7 mm	165
Tabela 76:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C	166
Tabela 77:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H	166
Tabela 78:	Rezultati prilaganja podatkov za aluminijevo folijo	166
Tabela 79:	Rezultati prilaganja podatkov za steklo, d = 8,8 mm	167
Tabela 80:	Rezultati prilaganja podatkov za steklo, d = 13 mm	167
Tabela 81:	Rezultati prilaganja podatkov za teflon, d = 10 mm	167
Tabela 82:	Rezultati prilaganja podatkov za teflon, d = 14,7 mm	168
Tabela 83:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H, $\gamma_2 = 0$	168
Tabela 84:	Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H, $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$	168
Tabela 85:	Rezultati prilaganja za mešanico 80 % Ar, 20 % O ₂ , d = 5,8 mm	169
Tabela 86:	Rezultati prilaganja za 100 % O ₂ , d = 10,8 mm	169
Tabela 87:	Rezultati prilaganja za 100 % O ₂ , d = 5,8 mm	169

10. Dodatek A - Izpeljava robnega pogoja Smithovega difuzijskega modela

Equation Section 10 Robni pogoj, ki povezuje gradient gostote atomov s katalitično aktivnostjo stene, je:

$$\nabla n(r = R, z) = -\tilde{C}n(r = R, z). \quad (10.1)$$

Tok atomov proti steni je:

$$j^+ = \frac{1}{2}n\left(\frac{1}{2}\bar{v} + w\right) - \frac{1}{2}D\nabla n, \quad (10.2)$$

kjer je w usmerjena hitrost atomov, D pa njihov difuzijski koeficient. Od stene se odbije za γ zmanjšan delež vpadnega toka in tako pride do izgube atomov na steni, zaradi česar lahko obravnavamo steno kot ponor z dejavnostjo:

$$\Delta j = \gamma j^+ = \frac{1}{4}\gamma\bar{v}n + \frac{1}{2}\gamma wn - \frac{1}{2}\gamma D\nabla n. \quad (10.3)$$

Zgornji izraz izenačimo z difuzijskim tokom atomov v steno, ki se pojavi zaradi rekombinacij:

$$D\nabla n = \frac{1}{4}n\bar{v}\frac{\gamma}{1-\frac{\gamma}{2}} + \frac{1}{2}nw\frac{\gamma}{1-\frac{\gamma}{2}}. \quad (10.4)$$

Čeprav skozi zaprto cev ni pretoka ne atomov ne molekul, se usmerjeni člen pojavi zaradi toka atomov, ki izginjajo v steni. Hkrati se pojavi tudi tok molekul, ki nastajajo na steni. Skupni masni tok je enak nič:

$$m_1\mathbf{j}_1 + m_2\mathbf{j}_2 = 0, \quad (10.5)$$

kjer indeks 1 označuje atome, indeks 2 pa molekule. V primeru dvoatomnega plina velja $j_1 + 2j_2 = 0$, oziroma:

$$-D_1\nabla n_1 + n_1w = 2(D_2\nabla n_2 - n_2w). \quad (10.6)$$

Tako dobimo

$$w = \frac{D_1 - 2D_2}{n_1 + 2n_2}\nabla n_1. \quad (10.7)$$

Na tem mestu vpeljemo interdifuzijski koeficient:

$$D_{12} = \frac{n_1D_2 - n_2D_1}{n_1 + n_2}. \quad (10.8)$$

in dobimo robni pogoj, s katerim upoštevamo katalitično aktivnost stene:

$$n_{1r}(r=R, z) = -n_1(r=R, z) \bar{v} \gamma \frac{2 - \frac{n_1(r=R, z)}{n_1(r=R, z) + n_2(r=R, z)}}{8D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)}. \quad (10.9)$$

V primeru, ko je gostota atomov v primerjavi z gostoto molekul majhna lahko zgornji izraz poenostavimo v:

$$n_r(r=R, z) = -\frac{\bar{v} \gamma}{4D_{12} \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right)} n(r=R, z) \quad (10.10)$$

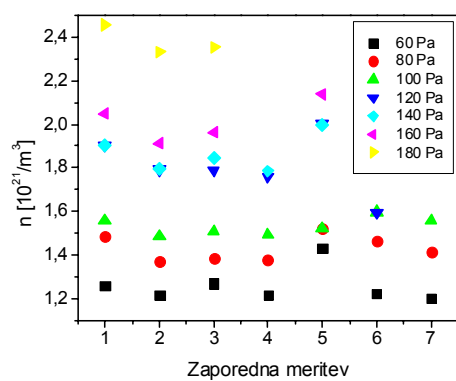
11. Dodatek B – Seznam meritev in rezultatov

11.1. Merjenje rekombinacijskega koeficienta

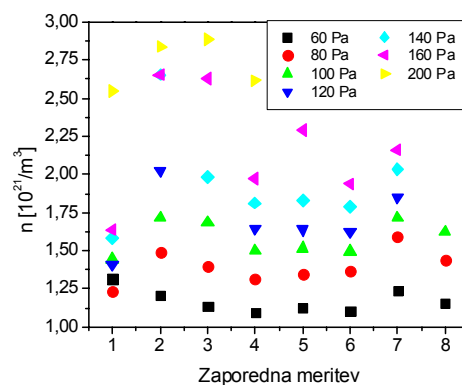
11.1.1. Gostote atomov v stranski cevi

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršnega ogljika in volframa za vodikove atome

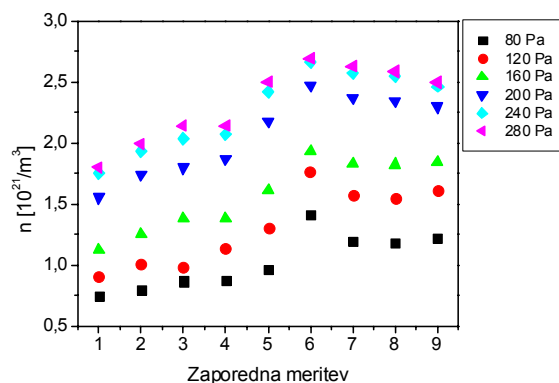
a)



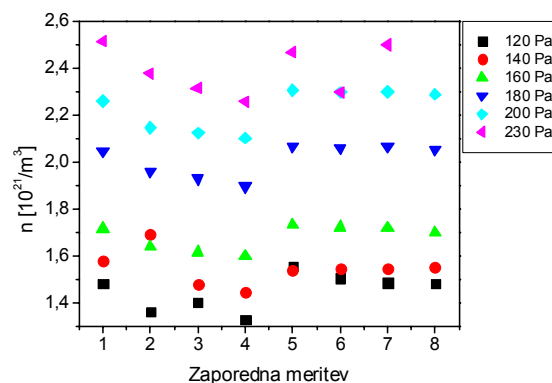
b)



c)

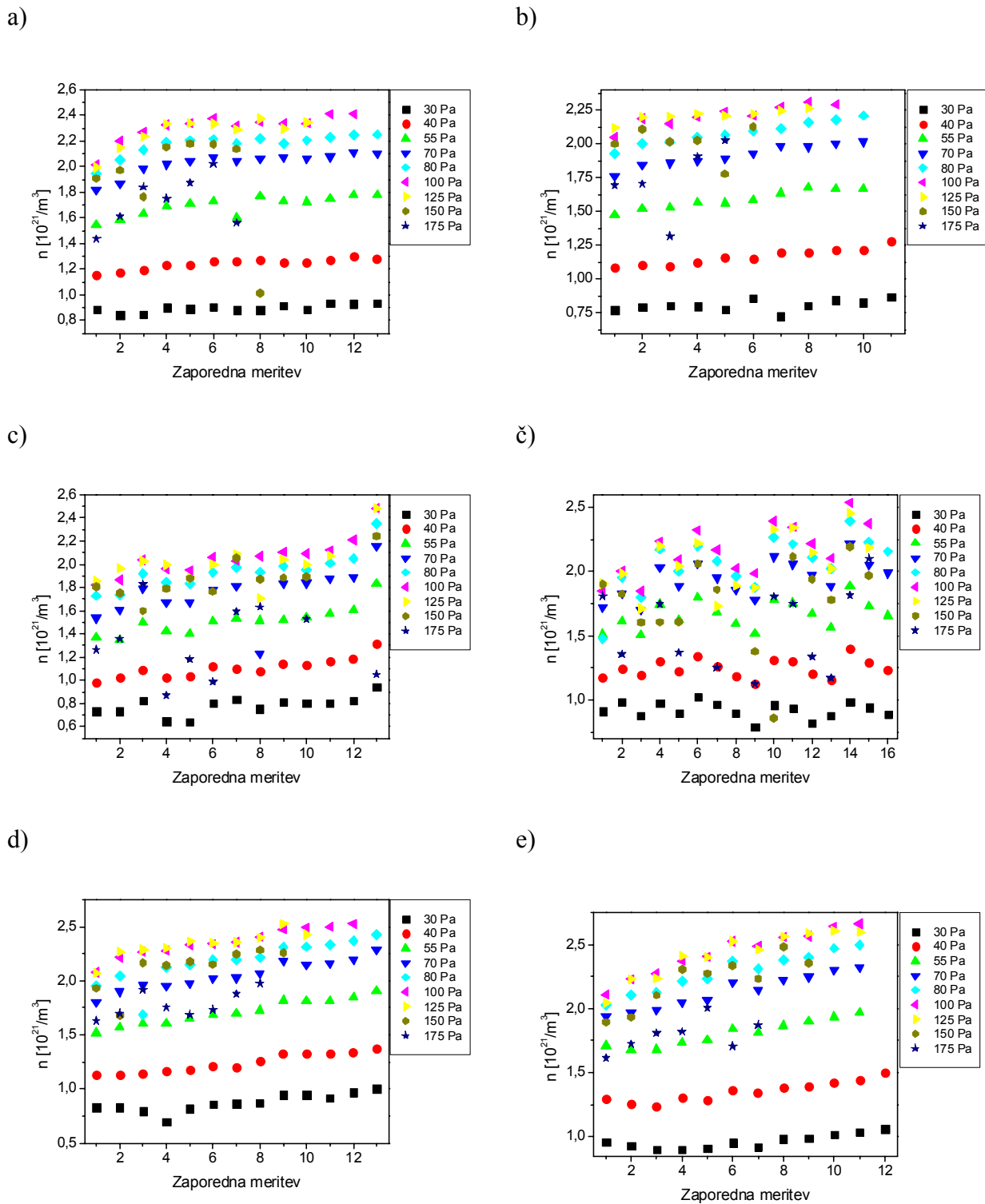


č)



Slika 54: Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) a-C, b) steklo, c) teflon, č) a-W.

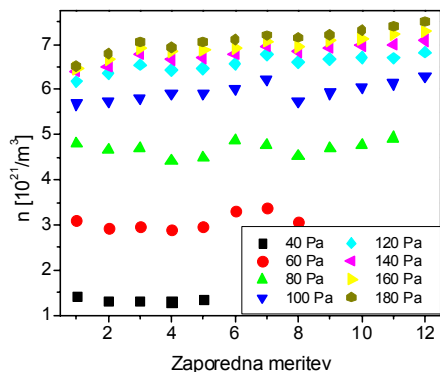
Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome



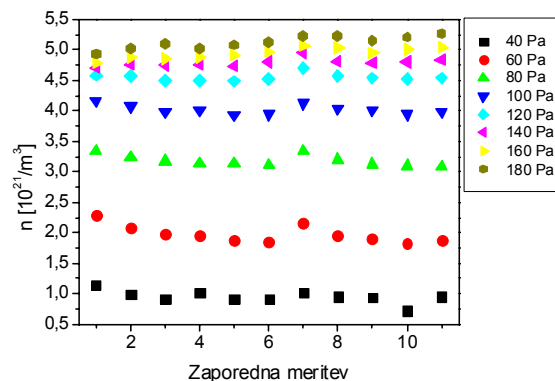
Slika 55: Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 14,4$ mm, b) grafit #1 pri $d = 10,3$ mm, c) grafit #2 pri $d = 14,3$ mm, č) grafit #2 pri $d = 9,1$ mm, d) grafit #3 pri $d = 13,7$ mm, e) grafit #3 pri $d = 10,6$ mm.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za kisikove atome

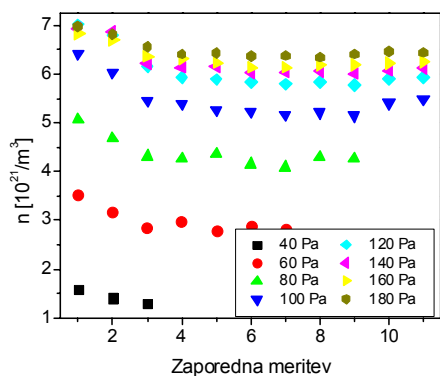
a)



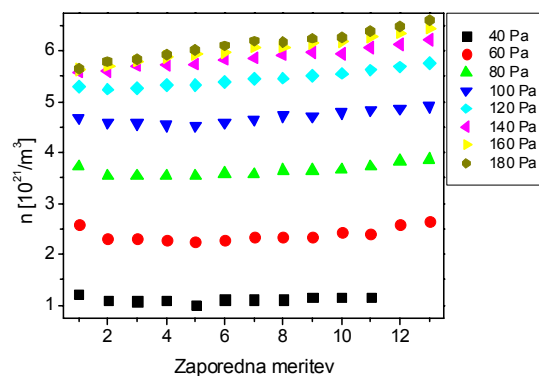
b)



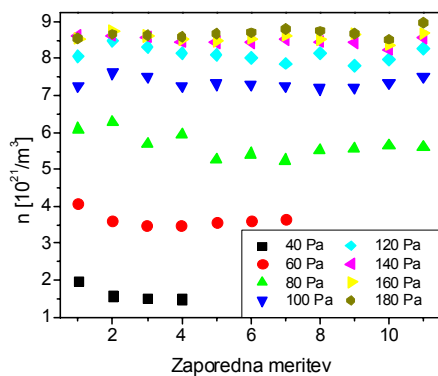
c)



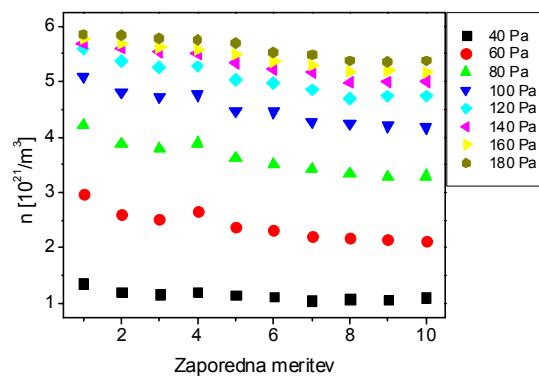
č)



d)

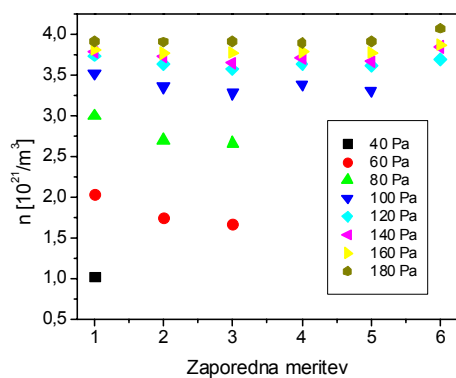


e)

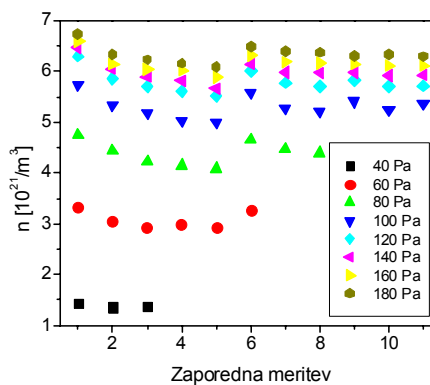


Slika 56: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) grafit #2 pri $d = 6,5$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) za grafit #2 pri $d = 14,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3 pri $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.

a)



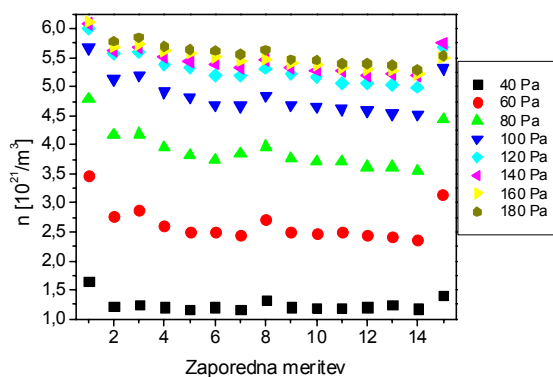
b)



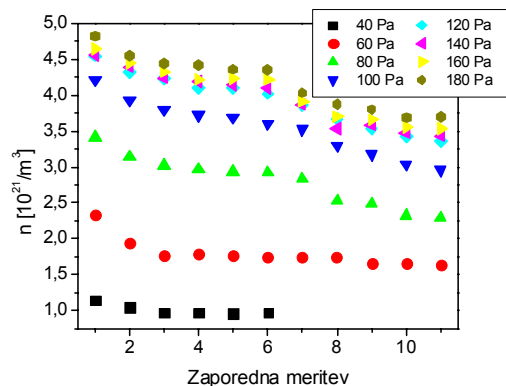
Slika 57: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za nikelj a) pri $d = 9,2$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, b) pri $d = 15,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršnega ogljika za kisikove atome

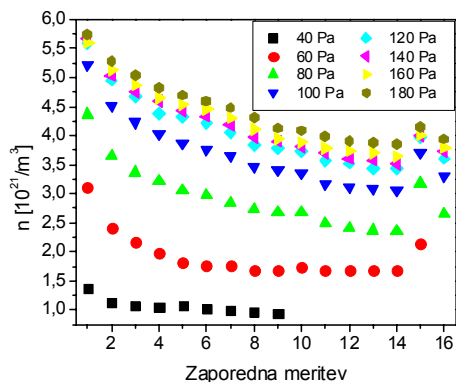
a)



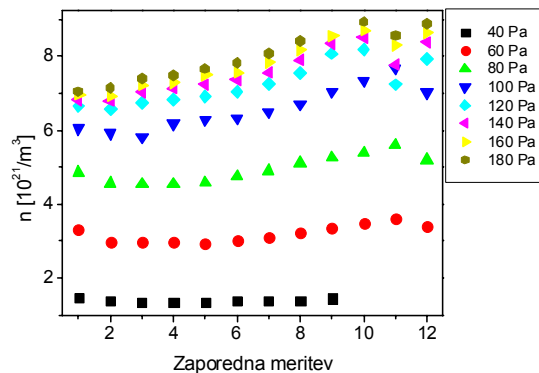
b)



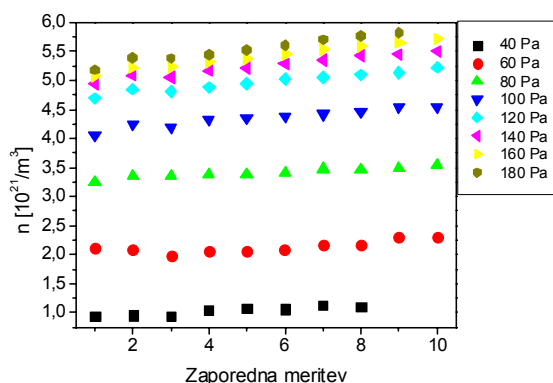
c)



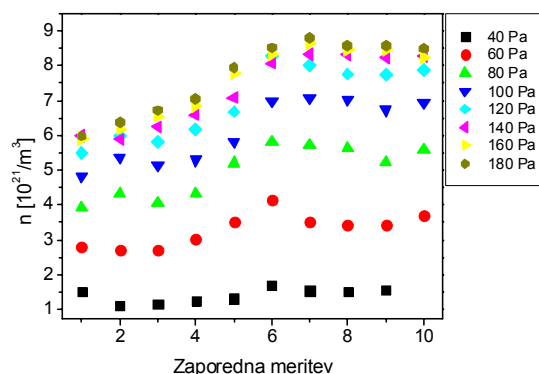
č)



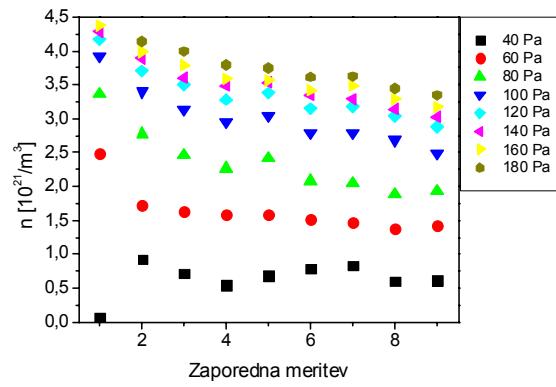
d)



e)



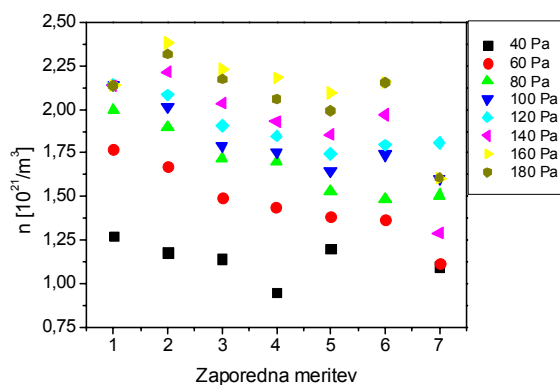
Slika 58: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta a) aluminijeve folije pri $d = 9,1$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) a-C:H pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) stekla pri $d = 8,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) stekla pri $d = 13$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflona pri $d = 9,4$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.



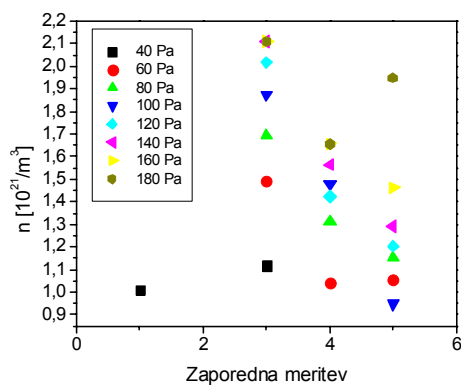
Slika 59: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

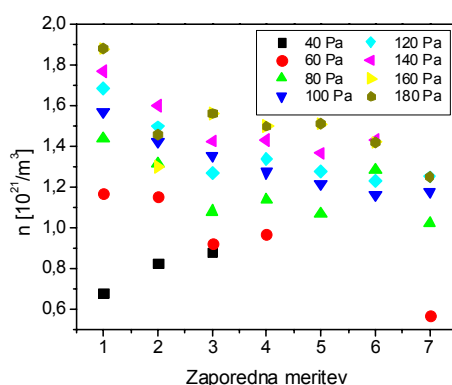
a)



b)



c)

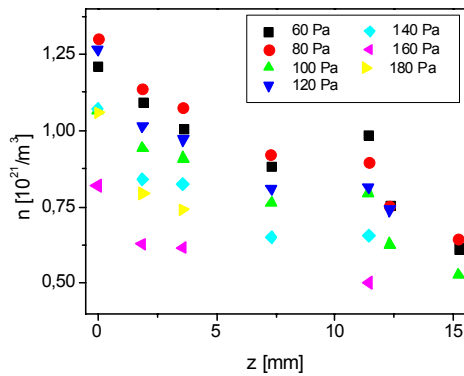


Slika 60: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v osrednjem delu merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja pri a) $d = 5,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni16, b) $d = 10,8$ mm in v čistem kisiku, referenčna sonda je bila Ni17, c) $d = 5,8$ mm in v 20 % mešanici $O_2 - Ar$, referenčna sonda je bila Ni16.

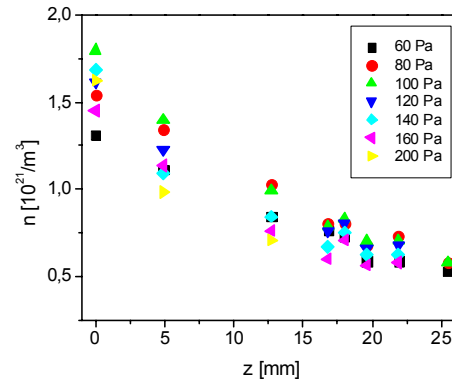
11.1.2. Gostota atomov v stranski cevi

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršnega ogljika in volframa za vodikove atome

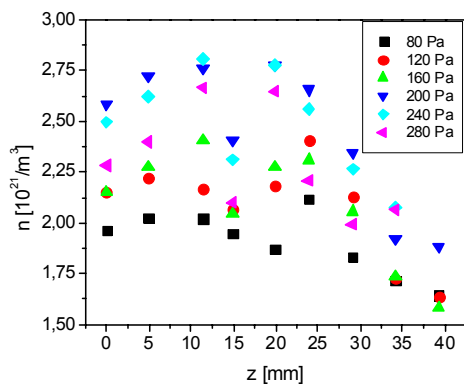
a)



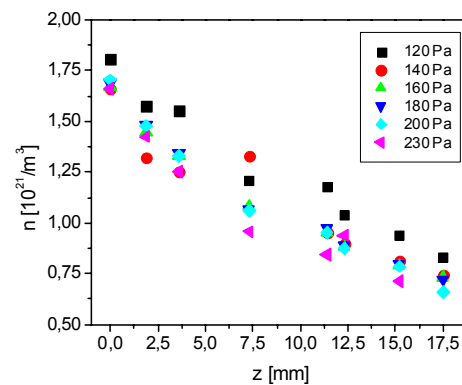
b)



c)



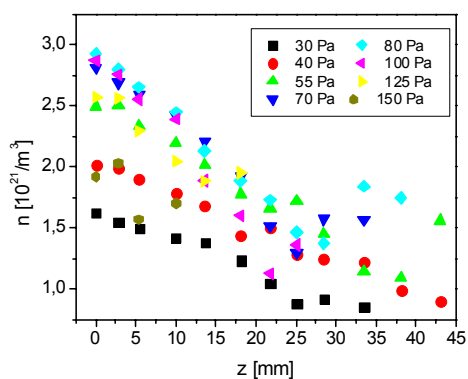
č)



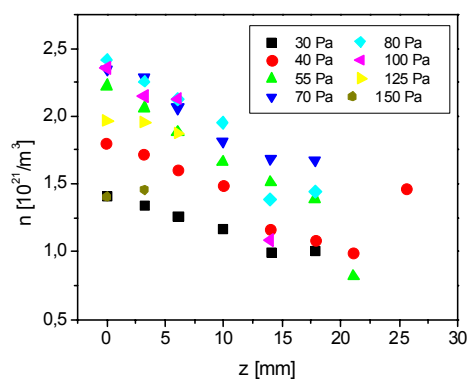
Slika 61: Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) a-C, b) steklo, c) teflon, č) a-W.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za vodikove atome

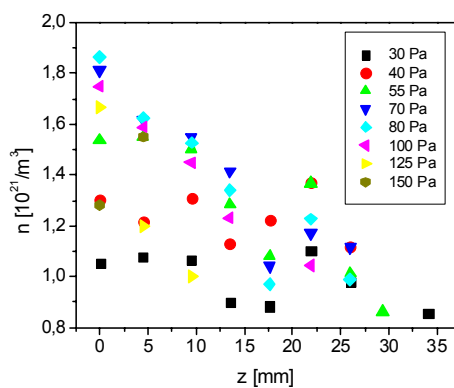
a)



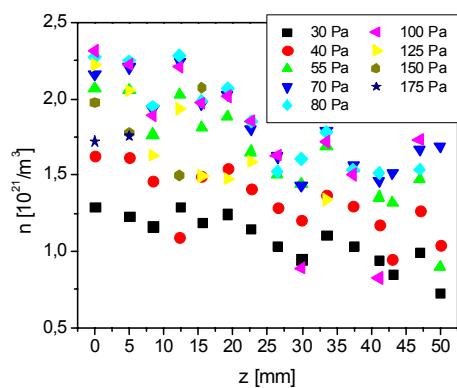
b)



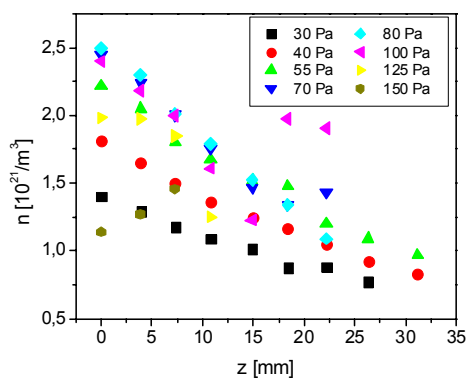
c)



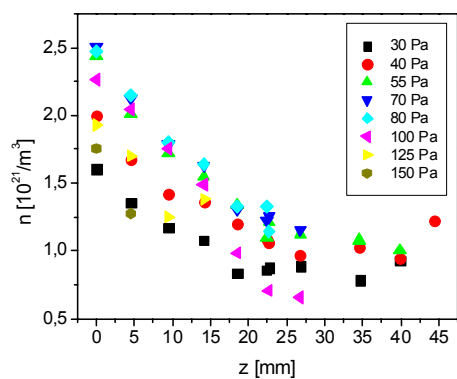
č)



d)



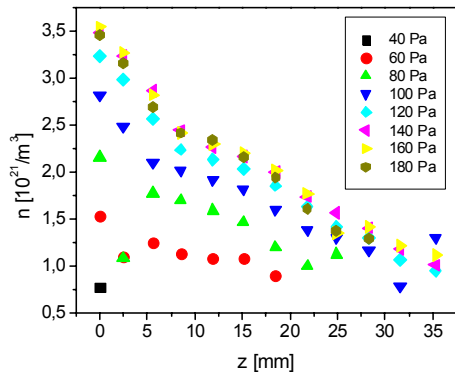
e)



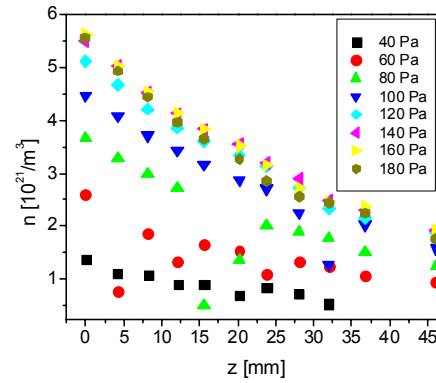
Slika 62: Gostota vodikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za a) grafit #1 pri $d = 14,4$ mm, b) grafit #1 pri $d = 10,3$ mm, c) grafit #2 pri $d = 14,3$ mm, č) grafit #2 pri $d = 9,1$ mm, d) grafit #3 pri $d = 13,7$ mm, e) grafit #3 pri $d = 10,6$ mm.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta grafita za kisikove atome

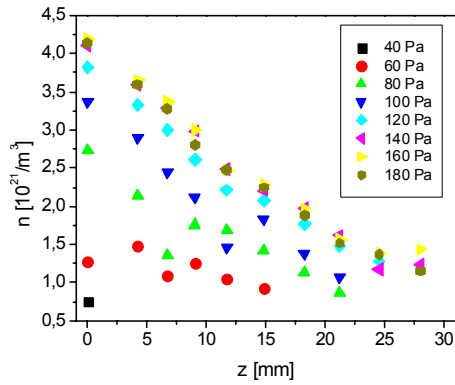
a)



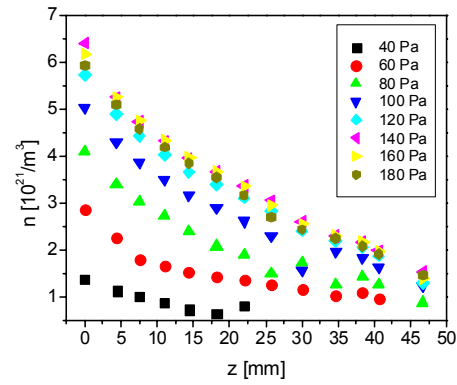
b)



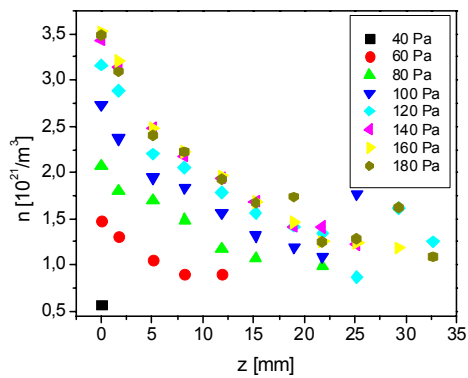
c)



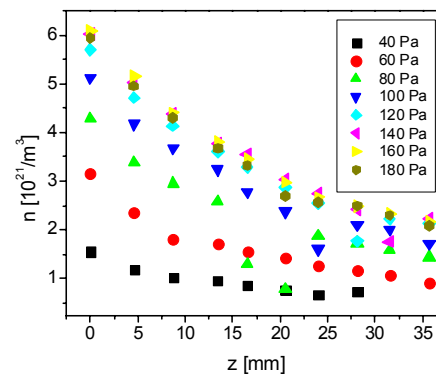
č)



d)

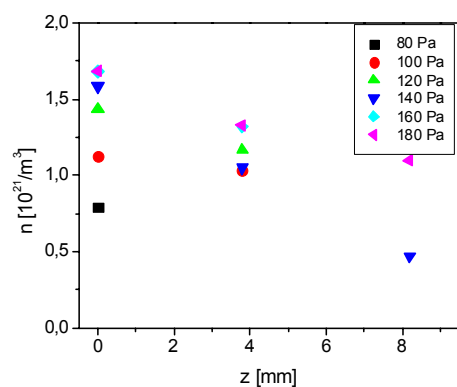


e)

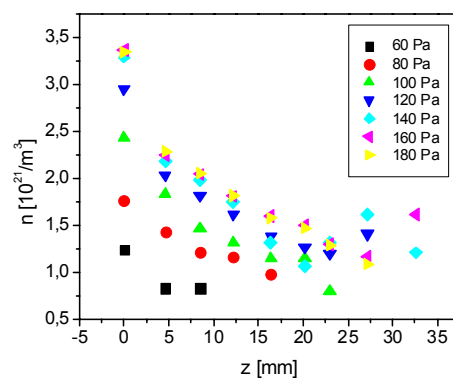


Slika 63: a) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) grafit #1 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) grafit #2 pri $d = 6,5$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) za grafit #2 pri $d = 14,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, d) grafit #3 pri $d = 6,9$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, e) grafit #3 pri $d = 14,6$ mm, referenčna sonda je bila Ni14.

a)



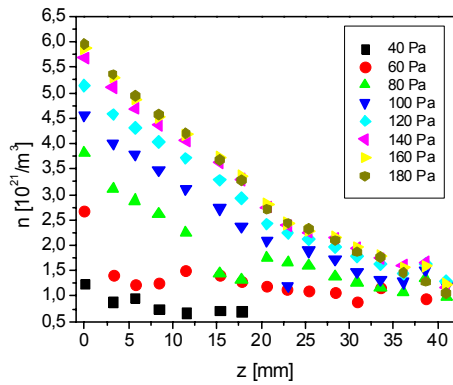
b)



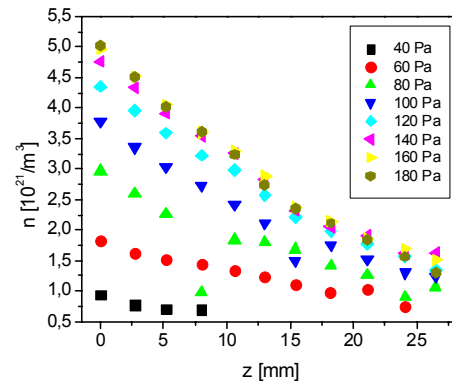
Slika 64: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta za nikelj pri a) $d = 9,2$ mm, pomična sonda je bila Ni15, b) $d = 15,9$ mm, pomična sonda je bila Ni15.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta napršnega ogljika za kisikove atome

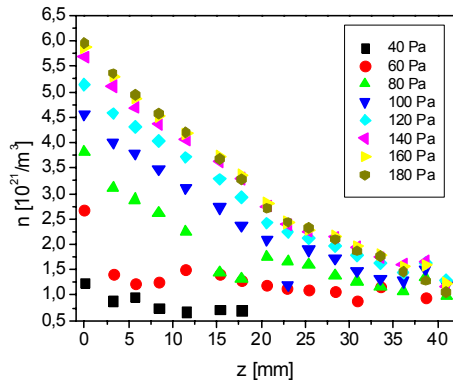
a)



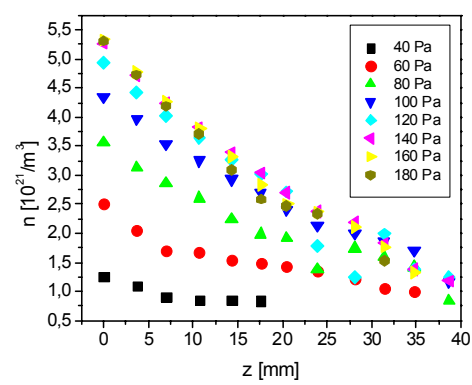
b)



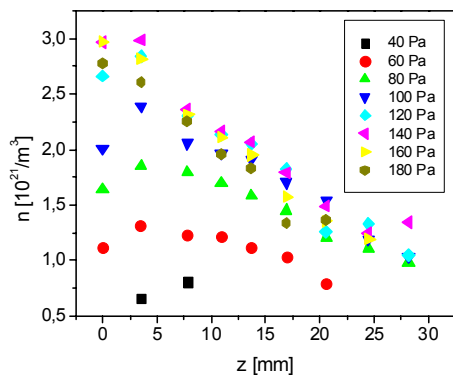
c)



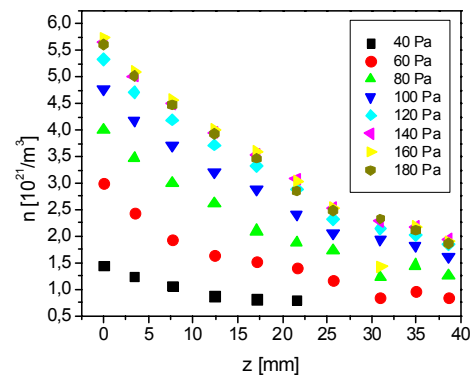
č)



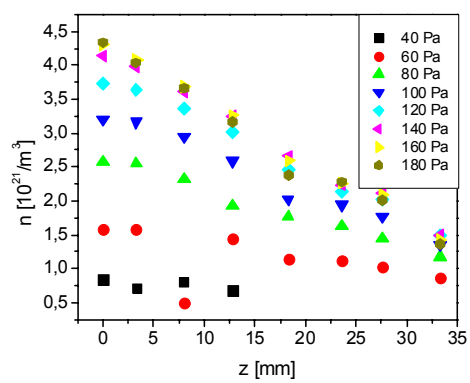
d)



e)



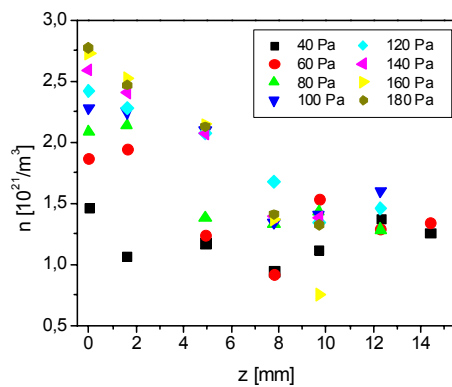
Slika 65: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta a) aluminijeve folije pri $d = 9,1$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, b) a-C pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, c) a-C:H pri $d = 10$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, č) stekla pri $d = 8,8$ mm, referenčna sonda je bila Ni15, d) stekla pri $d = 13$ mm, referenčna sonda je bila Ni14, e) teflona pri $d = 9,4$ mm, referenčna sonda je bila Ni15.



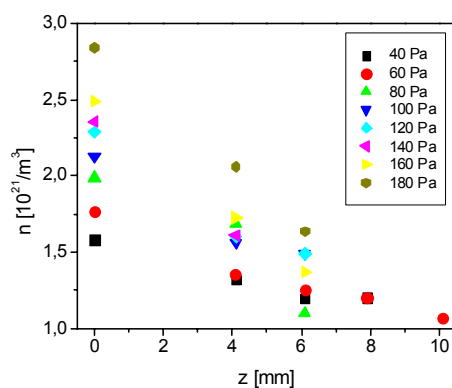
Slika 66: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta teflona pri $d = 10$ mm, pomična sonda je bila Ni15.

Merjenje rekombinacijskega koeficienta niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

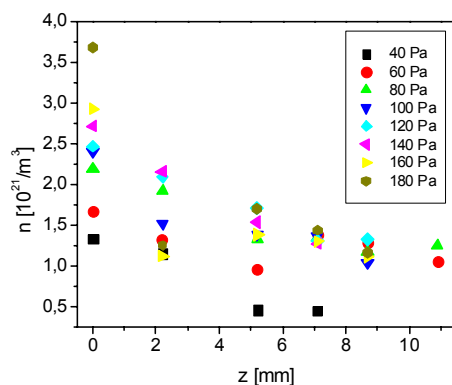
a)



b)



c)



Slika 67: Gostota kisikovih atomov med potekom meritev v stranski cevi merilne komore pri merjenju rekombinacijskega koeficienta niklja pri a) $d = 5,8$ mm in v čistem kisiku, pomična sonda je bila Ni17, b) pri $d = 10,8$ mm in v čistem kisiku, pomična sonda je bila Ni16, c) pri $d = 5,8$ mm in v 20 % mešanici O_2 - Ar, pomična sonda je bila Ni17.

11.2. Rezultati prilagajanja modela na meritve

11.2.1. Rekombinacijski koeficient napršenega ogljika in volframa za vodikove atome

Rezultati prilagajanja podatkov na model neskončne cevi

Tabela 19: Rezultati prilagajanja podatkov za a-C

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
60	0,50	0,12	$4,16 \pm 0,35$
80	0,48	0,18	$4,53 \pm 0,36$
100	0,37	0,16	$3,12 \pm 0,24$
120	0,33	0,11	$1,89 \pm 0,10$

Tabela 20: Rezultati prilagajanja podatkov za steklo

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
60	0,55	0,08	$2,76 \pm 0,22$
80	0,64	0,17	$4,36 \pm 0,35$
100	0,62	0,23	$4,52 \pm 0,36$
120	0,53	0,25	$4,27 \pm 0,30$
140	0,48	0,40	$5,76 \pm 0,42$
160	0,41	0,41	$5,14 \pm 0,36$

Tabela 21: Rezultati prilagajanja podatkov za teflon

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-4}]
80	1,47	0,03	$8,03 \pm 0,47$
120	1,33	0,04	$7,05 \pm 0,40$
160	1,07	0,03	$4,48 \pm 0,25$
200	0,92	0,03	$3,26 \pm 0,09$
240	0,79	0,02	$2,06 \pm 0,05$
280	0,70	0,02	$1,61 \pm 0,04$

Tabela 22: Rezultati prilaganja podatkov za a-W

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
120	0,67	0,21	$3,54 \pm 0,19$
140	0,53	0,16	$2,27 \pm 0,18$
160	0,51	0,24	$3,04 \pm 0,24$
180	0,44	0,26	$2,99 \pm 0,16$
200	0,40	0,29	$3,01 \pm 0,12$
230	0,34	0,27	$2,40 \pm 0,08$

Rezultati prilaganja modela zaključene cevi, $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-3}$

Tabela 23: Rezultati prilaganja podatkov za a-C

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
60	0,49	0,27	$9,06 \pm 0,75$
80	0,46	0,34	$8,62 \pm 0,69$
100	0,36	0,32	$6,35 \pm 0,50$
120	0,32	0,25	$4,27 \pm 0,23$

Tabela 24: Rezultati prilaganja podatkov za steklo

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
60	0,54	0,18	$6,06 \pm 0,48$
80	0,62	0,29	$7,18 \pm 0,58$
100	0,6,1	0,38	$7,66 \pm 0,61$
120	0,51	0,40	$6,64 \pm 0,47$
140	0,44	0,44	$6,21 \pm 0,45$
160	0,39	0,53	$6,65 \pm 0,47$

Tabela 25: Rezultati prilaganja podatkov za teflon

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-4}]
80	1,40	0,08	$20,22 \pm 1,17$
120	1,27	0,10	$16,05 \pm 0,90$
160	1,02	0,09	$10,84 \pm 0,60$
200	0,88	0,08	$8,12 \pm 0,24$
240	0,76	0,07	$5,99 \pm 0,13$
280	0,68	0,07	$4,96 \pm 0,12$

Tabela 26: Rezultati prilaganja podatkov za a-W

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
120	0,65	0,38	$6,47 \pm 0,35$
140	0,51	0,30	$4,29 \pm 0,35$
160	0,50	0,42	$5,18 \pm 0,42$
180	0,43	0,47	$5,30 \pm 0,28$
200	0,39	0,50	$5,16 \pm 0,20$
230	0,34	0,50	$4,49 \pm 0,14$

11.2.2. Rekombinacijski koeficient grafita za vodikove atome

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 0$

Tabela 27: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 10,3$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,72	0,48	$5,33 \pm 0,33$
40	0,67	0,76	$8,39 \pm 0,57$
55	0,59	0,87	$9,62 \pm 0,65$
70	0,53	0,73	$8,10 \pm 0,52$
80	0,51	1,19	$13,11 \pm 0,79$
100	0,45	0,98	$10,94 \pm 0,56$
125	0,38	0,67	$7,56 \pm 0,31$
150	0,31	0,40	$4,48 \pm 0,14$

Tabela 28: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,76	0,60	$6,59 \pm 0,46$
40	0,71	0,68	$7,43 \pm 0,54$
55	0,66	0,91	$9,97 \pm 0,72$
70	0,61	1,13	$12,39 \pm 0,84$
80	0,58	0,95	$10,46 \pm 0,66$
100	0,55	1,93	$21,25 \pm 1,12$
125	0,51	1,18	$13,21 \pm 0,55$
150	0,40	0,37	$4,18 \pm 0,12$
175	0,36	0,82	$9,28 \pm 0,21$

Tabela 29: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2 d = 9,1 mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,58	0,19	$2,07 \pm 0,15$
40	0,54	0,22	$2,40 \pm 0,18$
55	0,56	0,36	$3,92 \pm 0,28$
70	0,52	0,36	$3,93 \pm 0,26$
80	0,62	0,84	$9,27 \pm 0,55$
100	0,51	0,57	$6,30 \pm 0,31$
125	0,47	0,65	$7,26 \pm 0,27$
150	0,47	0,36	$4,07 \pm 0,11$
175	0,44	0,21	$2,41 \pm 0,05$

Tabela 30: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 14,3

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,62	0,28	$3,07 \pm 0,19$
40	0,54	0,30	$3,37 \pm 0,22$
55	0,47	0,62	$6,85 \pm 0,44$
80	0,42	1,00	$11,09 \pm 0,62$
100	0,38	0,97	$10,77 \pm 0,51$
125	0,32	0,66	$7,46 \pm 0,27$
150	0,34	0,61	$6,92 \pm 0,20$

Tabela 31: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 10,6

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,66	0,70	$7,71 \pm 0,58$
40	0,60	0,84	$9,15 \pm 0,73$
55	0,56	1,26	$13,71 \pm 1,06$
70	0,50	1,14	$12,47 \pm 0,89$
80	0,47	1,12	$12,27 \pm 0,82$
100	0,43	1,70	$18,75 \pm 1,05$
125	0,36	1,24	$13,78 \pm 0,61$
150	0,36	1,24	$13,88 \pm 0,46$

Tabela 32: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,70	0,72	$7,87 \pm 0,54$
40	0,64	1,01	$11,09 \pm 0,80$
55	0,58	1,43	$15,66 \pm 1,14$
70	0,53	1,42	$15,58 \pm 1,06$
80	0,54	1,99	$21,78 \pm 1,37$
100	0,45	1,33	$14,70 \pm 0,80$
125	0,39	1,46	$16,30 \pm 0,69$
150	0,31	1,62	$18,12 \pm 0,58$
175	0,38	0,86	$9,71 \pm 0,22$

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 2 \cdot 10^{-4}$

Tabela 33: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1 $d = 10,3$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,72	0,46	$5,11 \pm 0,32$
40	0,67	0,73	$8,03 \pm 0,55$
55	0,59	0,83	$9,15 \pm 0,62$
70	0,53	0,69	$7,56 \pm 0,48$
80	0,50	1,11	$12,24 \pm 0,74$
100	0,45	0,91	$10,14 \pm 0,52$
125	0,38	0,61	$6,83 \pm 0,28$
150	0,31	0,35	$3,92 \pm 0,12$

Tabela 34: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,71	0,63	$6,91 \pm 0,50$
40	0,66	0,83	$9,10 \pm 0,66$
55	0,61	1,01	$11,09 \pm 0,75$
70	0,58	0,83	$9,17 \pm 0,58$
80	0,55	1,66	$18,35 \pm 0,97$
100	0,50	1,01	$11,29 \pm 0,47$
125	0,40	0,29	$3,32 \pm 0,10$
150	0,36	0,69	$7,86 \pm 0,18$

Tabela 35: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2 d = 9,1 mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,57	0,17	$1,86 \pm 0,13$
40	0,53	0,19	$2,11 \pm 0,15$
55	0,55	0,31	$3,46 \pm 0,25$
70	0,51	0,31	$3,37 \pm 0,22$
80	0,62	0,75	$8,28 \pm 0,49$
100	0,50	0,48	$5,40 \pm 0,27$
125	0,46	0,54	$6,05 \pm 0,23$
150	0,46	0,26	$2,95 \pm 0,08$
175	0,43	0,11	$1,31 \pm 0,03$

Tabela 36: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 14,3

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,54	0,27	$2,99 \pm 0,19$
40	0,47	0,55	$6,11 \pm 0,39$
70	0,42	0,86	$9,56 \pm 0,54$
80	0,38	0,80	$8,94 \pm 0,42$
100	0,31	0,52	$5,79 \pm 0,21$
125	0,33	0,47	$5,31 \pm 0,15$
150	0,00	0,05	$0,57 \pm 0,01$

Tabela 37: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 10,6

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,65	0,67	$7,38 \pm 0,56$
40	0,60	0,79	$8,67 \pm 0,69$
55	0,56	1,19	$12,99 \pm 1,00$
70	0,50	1,06	$11,63 \pm 0,83$
80	0,47	1,03	$11,33 \pm 0,75$
100	0,43	1,55	$17,07 \pm 0,96$
125	0,36	1,09	$12,12 \pm 0,54$
150	0,35	1,09	$12,29 \pm 0,41$

Tabela 38: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,64	0,95	$10,38 \pm 0,75$
40	0,58	1,31	$14,34 \pm 1,04$
55	0,53	1,27	$13,89 \pm 0,95$
70	0,54	1,74	$19,07 \pm 1,20$
80	0,44	1,14	$12,64 \pm 0,69$
100	0,39	1,26	$14,03 \pm 0,60$
125	0,31	1,39	$15,57 \pm 0,50$
150	0,38	0,72	$8,13 \pm 0,19$

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$

Tabela 39: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1 $d = 10,3$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,72	0,42	$4,67 \pm 0,29$
40	0,67	0,67	$7,35 \pm 0,50$
55	0,59	0,75	$8,26 \pm 0,56$
70	0,52	0,59	$6,55 \pm 0,42$
80	0,50	0,97	$10,67 \pm 0,64$
100	0,45	0,78	$8,66 \pm 0,44$
125	0,38	0,49	$5,47 \pm 0,22$
150	0,31	0,25	$2,87 \pm 0,09$

Tabela 40: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1 $d = 14,4$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,70	0,54	$5,96 \pm 0,43$
40	0,65	0,69	$7,57 \pm 0,55$
55	0,61	0,81	$8,90 \pm 0,60$
70	0,57	0,64	$7,02 \pm 0,44$
80	0,55	1,25	$13,84 \pm 0,73$
100	0,50	0,73	$8,17 \pm 0,34$
125	0,40	0,16	$1,80 \pm 0,05$
150	0,35	0,48	$5,46 \pm 0,12$

Tabela 41: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2 d = 9,1 mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,57	0,13	$1,46 \pm 0,10$
40	0,52	0,14	$1,56 \pm 0,11$
55	0,54	0,24	$2,63 \pm 0,19$
70	0,50	0,21	$2,35 \pm 0,15$
80	0,60	0,59	$6,55 \pm 0,39$
100	0,49	0,34	$3,83 \pm 0,19$
125	0,45	0,36	$4,01 \pm 0,15$
150	0,45	0,10	$1,08 \pm 0,03$

Tabela 42: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, d = 14,3

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,53	0,21	$2,29 \pm 0,15$
40	0,47	0,44	$4,81 \pm 0,31$
70	0,41	0,64	$7,08 \pm 0,40$
80	0,37	0,54	$6,08 \pm 0,29$
100	0,30	0,28	$3,21 \pm 0,12$
125	0,33	0,25	$2,82 \pm 0,08$

Tabela 43: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, d = 10,6

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,65	0,62	$6,76 \pm 0,51$
40	0,60	0,71	$7,79 \pm 0,62$
55	0,56	1,07	$11,67 \pm 0,90$
70	0,49	0,92	$10,13 \pm 0,72$
80	0,47	0,88	$9,65 \pm 0,64$
100	0,42	1,28	$14,18 \pm 0,80$
125	0,36	0,84	$9,36 \pm 0,42$
150	0,35	0,85	$9,55 \pm 0,32$

Tabela 44: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 13,7$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
30	0,63	0,83	$9,11 \pm 0,66$
40	0,58	1,10	$12,08 \pm 0,88$
55	0,52	1,01	$11,11 \pm 0,76$
70	0,54	1,35	$14,87 \pm 0,94$
80	0,44	0,84	$9,34 \pm 0,51$
100	0,38	0,93	$10,39 \pm 0,44$
125	0,30	1,02	$11,49 \pm 0,37$
150	0,38	0,48	$5,51 \pm 0,13$

11.2.3. Rekombinacijski koeficient grafita za kisikove atome

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 0$

Tabela 45: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 6.9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,38	1,43	$8,23 \pm 0,76$
80	0,34	1,08	$6,18 \pm 0,70$
100	0,36	1,26	$7,18 \pm 0,85$
120	0,38	1,53	$8,73 \pm 0,92$
140	0,40	1,57	$9,00 \pm 0,82$
160	0,41	1,80	$10,36 \pm 0,81$
180	0,40	1,43	$8,37 \pm 0,58$

Tabela 46: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,13	0,59	$3,59 \pm 0,14$
60	1,04	0,98	$5,85 \pm 0,33$
80	1,02	1,01	$6,00 \pm 0,39$
100	1,01	1,08	$6,40 \pm 0,42$
120	1,03	1,00	$5,93 \pm 0,36$
140	1,06	1,17	$6,94 \pm 0,37$
160	1,07	1,41	$8,39 \pm 0,39$
180	1,02	1,68	$9,95 \pm 0,42$

Tabela 47: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 6,5$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,48	0,66	$3,96 \pm 0,30$
80	0,47	0,82	$4,83 \pm 0,43$
100	0,50	1,07	$6,22 \pm 0,56$
120	0,53	1,19	$6,95 \pm 0,57$
140	0,56	1,18	$6,96 \pm 0,49$
160	0,56	1,29	$7,59 \pm 0,47$
180	0,51	0,89	$5,32 \pm 0,30$

Tabela 48: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 14,8$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,25	0,42	$2,58 \pm 0,08$
60	1,17	0,55	$3,38 \pm 0,16$
80	1,15	0,80	$4,81 \pm 0,27$
100	1,13	0,69	$4,18 \pm 0,24$
120	1,16	0,77	$4,65 \pm 0,25$
140	1,21	0,93	$5,59 \pm 0,27$
160	1,20	1,13	$6,78 \pm 0,29$
180	1,16	1,47	$8,76 \pm 0,33$

Tabela 49: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 6,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,50	0,67	$4,01 \pm 0,30$
80	0,57	1,13	$6,61 \pm 0,54$
100	0,58	1,40	$8,12 \pm 0,66$
120	0,59	1,08	$6,33 \pm 0,47$
140	0,65	1,18	$6,95 \pm 0,44$
160	0,67	1,28	$7,60 \pm 0,42$
180	0,64	1,40	$8,27 \pm 0,41$

Tabela 50: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,19	2,17	$12,69 \pm 0,46$
60	1,12	1,78	$10,40 \pm 0,57$
80	1,15	3,19	$17,77 \pm 1,10$
100	1,12	2,12	$12,17 \pm 0,80$
120	1,12	2,32	$13,23 \pm 0,84$
140	1,17	3,30	$18,39 \pm 1,03$
160	1,13	3,36	$18,80 \pm 0,93$
180	1,08	3,82	$21,14 \pm 0,92$

Tabela 51: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 9,2$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
80	0,27	2,28	$0,13 \pm 0,01$
100	0,34	2,60	$0,15 \pm 0,01$
120	0,40	5,59	$0,30 \pm 0,01$
160	0,45	14,19	$0,62 \pm 0,01$
180	0,44	5,77	$0,31 \pm 0,01$

Tabela 52: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 15,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
80	0,39	2,43	$0,14 \pm 0,01$
100	0,43	24,40	$0,85 \pm 0,04$
120	0,46	6,01	$0,31 \pm 0,02$
160	0,49	5,17	$0,27 \pm 0,01$

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 3 \cdot 10^{-4}$

Tabela 53: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 6,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	0,29	2,36	$13,52 \pm 0,76$
60	0,38	1,38	$7,96 \pm 0,73$
80	0,34	0,99	$5,70 \pm 0,64$
100	0,36	1,14	$6,52 \pm 0,77$
120	0,38	1,37	$7,83 \pm 0,83$
140	0,40	1,38	$7,94 \pm 0,73$
160	0,41	1,56	$9,02 \pm 0,71$
180	0,39	1,22	$7,15 \pm 0,50$

Tabela 54: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,12	0,52	$3,20 \pm 0,13$
60	1,03	0,83	$5,01 \pm 0,29$
80	1,01	0,82	$4,90 \pm 0,32$
100	1,01	0,83	$4,96 \pm 0,33$
120	1,02	0,73	$4,36 \pm 0,26$
140	1,05	0,81	$4,86 \pm 0,26$
160	1,05	0,93	$5,60 \pm 0,26$
180	1,01	1,05	$6,31 \pm 0,27$

Tabela 55: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 6,5$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,48	0,63	$3,74 \pm 0,29$
80	0,47	0,75	$4,40 \pm 0,40$
100	0,49	0,95	$5,55 \pm 0,51$
120	0,53	1,04	$6,10 \pm 0,50$
140	0,55	1,01	$5,98 \pm 0,43$
160	0,55	1,08	$6,42 \pm 0,40$
180	0,51	0,72	$4,35 \pm 0,24$

Tabela 56: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 14,8$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,24	0,36	$2,22 \pm 0,07$
60	1,16	0,45	$2,77 \pm 0,13$
80	1,13	0,62	$3,77 \pm 0,21$
100	1,11	0,50	$3,04 \pm 0,18$
120	1,14	0,53	$3,20 \pm 0,17$
140	1,19	0,60	$3,67 \pm 0,18$
160	1,18	0,70	$4,24 \pm 0,18$
180	1,14	0,86	$5,20 \pm 0,20$

Tabela 57: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 6,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,50	0,64	$3,84 \pm 0,29$
80	0,57	1,06	$6,23 \pm 0,51$
100	0,58	1,28	$7,43 \pm 0,60$
120	0,59	0,95	$5,64 \pm 0,42$
140	0,64	1,03	$6,11 \pm 0,39$
160	0,66	1,11	$6,60 \pm 0,37$
180	0,64	1,19	$7,08 \pm 0,36$

Tabela 58: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,19	1,91	$11,22 \pm 0,41$
60	1,11	1,43	$8,43 \pm 0,47$
80	1,14	2,24	$12,85 \pm 0,82$
100	1,11	1,46	$8,55 \pm 0,58$
120	1,11	1,47	$8,59 \pm 0,56$
140	1,15	1,83	$10,63 \pm 0,62$
160	1,11	1,72	$10,10 \pm 0,52$
180	1,07	1,77	$10,39 \pm 0,48$

Tabela 59: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 9,2$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
80	0,27	2,21	$0,13 \pm 0,01$
100	0,34	2,43	$0,14 \pm 0,01$
120	0,40	4,84	$0,26 \pm 0,01$
160	0,45	10,27	$0,49 \pm 0,01$
180	0,44	4,69	$0,26 \pm 0,01$

Tabela 60: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 15,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
80	0,39	1,93	$0,11 \pm 0,01$
100	0,43	6,80	$0,34 \pm 0,02$
120	0,46	3,05	$0,17 \pm 0,01$
140	0,49	6,54	$0,33 \pm 0,02$
160	0,49	2,37	$0,14 \pm 0,01$
180	0,49	4,44	$0,24 \pm 0,01$

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$

Tabela 61: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 6,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,38	1,35	$7,79 \pm 0,72$
80	0,34	0,94	$5,40 \pm 0,61$
100	0,36	1,07	$6,11 \pm 0,72$
120	0,38	1,27	$7,28 \pm 0,77$
140	0,40	1,26	$7,30 \pm 0,67$
160	0,41	1,42	$8,23 \pm 0,65$
180	0,39	1,09	$6,43 \pm 0,45$

Tabela 62: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #1, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,12	0,48	$2,96 \pm 0,12$
60	1,03	0,75	$4,52 \pm 0,26$
80	1,01	0,71	$4,27 \pm 0,28$
100	1,00	0,70	$4,18 \pm 0,28$
120	1,01	0,58	$3,53 \pm 0,21$
140	1,04	0,63	$3,81 \pm 0,21$
160	1,05	0,71	$4,28 \pm 0,20$
180	1,00	0,77	$4,68 \pm 0,20$

Tabela 63: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 6,5$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,48	0,60	$3,61 \pm 0,28$
80	0,46	0,70	$4,13 \pm 0,37$
100	0,49	0,88	$5,14 \pm 0,47$
120	0,52	0,95	$5,59 \pm 0,46$
140	0,55	0,91	$5,40 \pm 0,39$
160	0,55	0,96	$5,73 \pm 0,36$
180	0,50	0,62	$3,77 \pm 0,21$

Tabela 64: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #2, $d = 14,8$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,24	0,32	$2,00 \pm 0,06$
60	1,16	0,39	$2,41 \pm 0,11$
80	1,13	0,53	$3,19 \pm 0,18$
100	1,10	0,40	$2,42 \pm 0,14$
120	1,13	0,40	$2,44 \pm 0,13$
140	1,17	0,44	$2,72 \pm 0,13$
160	1,17	0,50	$3,07 \pm 0,13$
180	1,12	0,60	$3,68 \pm 0,14$

Tabela 65: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 6,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
60	0,50	0,63	$3,73 \pm 0,28$
80	0,57	1,02	$5,98 \pm 0,49$
100	0,57	1,20	$7,00 \pm 0,57$
120	0,59	0,88	$5,22 \pm 0,39$
140	0,64	0,94	$5,59 \pm 0,36$
160	0,66	1,00	$5,99 \pm 0,33$
180	0,63	1,06	$6,37 \pm 0,32$

Tabela 66: Rezultati prilaganja podatkov za grafit #3, $d = 14,6$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ [10^{-2}]
40	1,18	1,75	$10,37 \pm 0,38$
60	1,10	1,25	$7,39 \pm 0,42$
80	1,14	1,83	$10,61 \pm 0,68$
100	1,10	1,17	$6,88 \pm 0,47$
120	1,10	1,12	$6,63 \pm 0,44$
140	1,14	1,32	$7,79 \pm 0,46$
160	1,10	1,20	$7,15 \pm 0,38$
180	1,05	1,19	$7,09 \pm 0,33$

Tabela 67: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 9,2$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
60	0,27	2,16	$0,13 \pm 0,01$
80	0,34	2,32	$0,13 \pm 0,01$
100	0,40	4,44	$0,24 \pm 0,01$
140	0,45	8,58	$0,42 \pm 0,01$
160	0,44	4,13	$0,23 \pm 0,01$

Tabela 68: Rezultati prilaganja podatkov za nikelj, $d = 15,9$ mm

p [Pa]	A	Q [m^{-1}]	γ
100	0,38	1,67	$0,10 \pm 0,01$
120	0,43	4,40	$0,24 \pm 0,02$
140	0,46	2,19	$0,13 \pm 0,01$
160	0,49	3,76	$0,21 \pm 0,01$
180	0,48	1,62	$0,10 \pm 0,01$

11.2.4. Rekombinacijski koeficient napršenega ogljika za kisikove atome

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 0$

Tabela 69: Rezultati prilaganja podatkov za a-C

p [Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
40	0,81	0,17	$2,24 \pm 0,08$
60	0,88	0,11	$1,53 \pm 0,06$
80	0,82	0,11	$1,50 \pm 0,08$
100	0,88	0,14	$1,90 \pm 0,10$
120	0,95	0,16	$2,09 \pm 0,10$
140	1,02	0,16	$2,10 \pm 0,08$
160	1,05	0,17	$2,33 \pm 0,08$
180	1,03	0,20	$2,68 \pm 0,09$

Tabela 70: Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H

p[Pa]	A	C [m ⁻¹]	γ [10 ⁻³]
40	0,81	0,17	1,64 ± 0,06
60	0,88	0,11	0,65 ± 0,03
80	0,82	0,11	0,90 ± 0,05
100	0,88	0,14	0,98 ± 0,05
120	0,95	0,16	1,01 ± 0,05
140	1,02	0,16	1,11 ± 0,05
160	1,05	0,17	1,20 ± 0,04
180	1,03	0,20	1,40 ± 0,05

Tabela 71: Rezultati prilaganja podatkov za aluminijevo folijo

p[Pa]	A	C [10 ⁻² /m]	γ [10 ⁻⁴]
40	1,11	3,03	4,03 ± 0,18
60	1,00	3,63	4,77 ± 0,31
80	1,00	3,66	4,77 ± 0,35
100	1,02	3,20	4,19 ± 0,31
120	1,07	3,29	4,32 ± 0,28
140	1,12	3,78	4,99 ± 0,28
160	1,13	4,32	5,74 ± 0,28
180	1,09	4,73	6,31 ± 0,27

Tabela 72: Rezultati prilaganja podatkov za steklo, d = 8,8 mm

p[Pa]	A	C [m ⁻¹]	γ [10 ⁻³]
40	0,81	0,17	1,79 ± 0,09
60	0,88	0,11	1,52 ± 0,12
80	0,82	0,11	1,85 ± 0,18
100	0,88	0,14	2,02 ± 0,21
120	0,95	0,16	2,18 ± 0,21
140	1,02	0,16	2,57 ± 0,21
160	1,05	0,17	3,06 ± 0,22
180	1,03	0,20	3,97 ± 0,26

Tabela 73: Rezultati prilaganja podatkov za steklo, $d = 13$ mm

p[Pa]	A	C [m^{-1}]	$\gamma [10^{-3}]$
60	0,88	0,11	$1,59 \pm 0,08$
80	0,82	0,11	$1,21 \pm 0,08$
100	0,88	0,14	$1,47 \pm 0,09$
120	0,95	0,16	$2,25 \pm 0,14$
140	1,02	0,16	$2,55 \pm 0,14$
160	1,05	0,17	$3,30 \pm 0,16$
180	1,03	0,20	$3,36 \pm 0,15$

Tabela 74: Rezultati prilaganja podatkov za teflon, $d = 10$ mm

p[Pa]	A	C [$10^{-2}/m$]	$\gamma [10^{-4}]$
60	1,00	1,91	$2,56 \pm 0,10$
80	1,00	1,67	$2,23 \pm 0,09$
100	1,02	2,93	$3,90 \pm 0,17$
120	1,07	3,43	$4,58 \pm 0,18$
140	1,12	3,69	$4,95 \pm 0,17$
160	1,13	4,11	$5,53 \pm 0,17$
180	1,09	4,50	$6,06 \pm 0,17$

Tabela 75: Rezultati prilaganja podatkov za teflon, $d = 14,7$ mm

p[Pa]	A	C [$10^{-2}/m$]	$\gamma [10^{-4}]$
40	1,11	3,45	$4,60 \pm 0,20$
80	1,00	2,99	$3,93 \pm 0,25$
100	1,02	3,63	$4,78 \pm 0,29$
120	1,07	4,37	$5,79 \pm 0,31$
140	1,12	5,14	$6,84 \pm 0,31$
160	1,13	6,08	$8,13 \pm 0,33$
180	1,09	6,76	$9,06 \pm 0,33$

Rezultati prilaganja za rekombinacijski koeficient stene $\gamma_1 = 5 \cdot 10^{-4}$

Tabela 76: Rezultati prilaganja podatkov za a-C

p[Pa]	A	C [m^{-1}]	$\gamma [10^{-3}]$
40	0,81	0,17	$1,80 \pm 0,06$
60	0,88	0,11	$1,28 \pm 0,05$
80	0,82	0,11	$1,25 \pm 0,06$
100	0,88	0,14	$1,55 \pm 0,08$
120	0,95	0,16	$1,73 \pm 0,08$
140	1,02	0,16	$1,75 \pm 0,07$
160	1,05	0,17	$1,97 \pm 0,07$
180	1,03	0,20	$2,25 \pm 0,07$

Tabela 77: Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H

p[Pa]	A	C [m^{-1}]	$\gamma [10^{-3}]$
40	0,81	0,17	$1,33 \pm 0,05$
60	0,88	0,11	$0,55 \pm 0,02$
80	0,82	0,11	$0,75 \pm 0,04$
100	0,88	0,14	$0,83 \pm 0,04$
120	0,95	0,16	$0,87 \pm 0,04$
140	1,02	0,16	$0,94 \pm 0,04$
160	1,05	0,17	$1,03 \pm 0,04$
180	1,03	0,20	$1,20 \pm 0,04$

Tabela 78: Rezultati prilaganja podatkov za aluminijevo folijo

p[Pa]	A	C [$10^{-2}/\text{m}$]	$\gamma [10^{-4}]$
40	1,11	3,19	$3,40 \pm 0,15$
60	1,00	3,89	$4,09 \pm 0,27$
80	1,00	4,00	$4,18 \pm 0,31$
100	1,02	3,65	$3,82 \pm 0,28$
120	1,07	3,80	$4,00 \pm 0,26$
140	1,12	4,37	$4,62 \pm 0,26$
160	1,13	5,01	$5,32 \pm 0,26$
180	1,09	5,42	$5,78 \pm 0,25$

Tabela 79: Rezultati prilaganja podatkov za steklo, $d = 8,8$ mm

p[Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
40	0,81	0,17	$1,44 \pm 0,07$
60	0,88	0,11	$1,24 \pm 0,10$
80	0,82	0,11	$1,51 \pm 0,15$
100	0,88	0,14	$1,67 \pm 0,18$
120	0,95	0,16	$1,84 \pm 0,17$
140	1,02	0,16	$2,14 \pm 0,18$
160	1,05	0,17	$2,53 \pm 0,19$
180	1,03	0,20	$2,65 \pm 0,17$

Tabela 80: Rezultati prilaganja podatkov za steklo, $d = 13$ mm

p[Pa]	A	C [m^{-1}]	γ [10^{-3}]
60	0,88	0,11	$1,28 \pm 0,07$
80	0,82	0,11	$0,98 \pm 0,06$
100	0,88	0,14	$1,22 \pm 0,08$
120	0,95	0,16	$1,88 \pm 0,11$
140	1,02	0,16	$2,06 \pm 0,11$
160	1,05	0,17	$2,68 \pm 0,13$
180	1,03	0,20	$2,77 \pm 0,12$

Tabela 81: Rezultati prilaganja podatkov za teflon, $d = 10$ mm

p[Pa]	A	C [$10^{-2}/\text{m}$]	γ [10^{-4}]
60	1,00	2,17	$2,33 \pm 0,09$
80	1,00	2,06	$2,20 \pm 0,09$
100	1,02	3,37	$3,60 \pm 0,15$
120	1,07	3,96	$4,23 \pm 0,17$
140	1,12	4,32	$4,63 \pm 0,16$
160	1,13	4,80	$5,17 \pm 0,16$
180	1,09	5,15	$5,55 \pm 0,16$

Tabela 82: Rezultati prilaganja podatkov za teflon, $d = 14,7$ mm

p[Pa]	A	C [$10^{-2}/m$]	$\gamma [10^{-4}]$
40	1,11	3,67	$3,92 \pm 0,17$
80	1,00	3,31	$3,48 \pm 0,22$
100	1,02	4,06	$4,29 \pm 0,26$
120	1,07	4,90	$5,19 \pm 0,28$
140	1,12	5,74	$6,11 \pm 0,28$
160	1,13	6,70	$7,17 \pm 0,29$
180	1,09	7,46	$8,00 \pm 0,29$

Rezultati ponovnega prilaganja za a-C:H

Tabela 83: Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H, $\gamma_2 = 0$

p[Pa]	A	C [$10^2/m$]	$\gamma [10^{-4}]$
60	0,94	5,97	$7,95 \pm 0,36$
80	0,81	5,07	$6,71 \pm 0,36$
10	0,84	6,57	$8,70 \pm 0,46$
120	0,93	7,57	$10,06 \pm 0,49$
140	1,07	9,33	$12,45 \pm 0,52$
160	1,09	9,94	$13,31 \pm 0,49$
180	1,10	12,01	$16,11 \pm 0,55$

Tabela 84: Rezultati prilaganja podatkov za a-C:H, $\gamma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$

p[Pa]	A	C [$10^2/m$]	$\gamma [10^{-4}]$
60	0,97	5,44	$7,24 \pm 0,33$
80	0,84	4,50	$5,96 \pm 0,32$
100	0,87	6,24	$8,27 \pm 0,44$
10	0,96	7,17	$9,53 \pm 0,46$
140	1,10	8,96	$11,96 \pm 0,50$
160	1,12	9,61	$12,87 \pm 0,48$
180	1,13	11,71	$15,71 \pm 0,53$

11.2.5. Rekombinacijski koeficient niklja za kisikove atome pri različnih koncentracijah argona

Tabela 85: Rezultati prilagajanja za mešanico 80 % Ar, 20 % O₂, d = 5,8 mm

p [Pa]	A	C [m ⁻¹]	γ
40	2,53	16,53	0,38 ± 0,09
60	2,55	24,99	0,39 ± 0,06
80	2,57	24,99	0,30 ± 0,04
100	2,39	25,08	0,25 ± 0,03
120	2,35	24,97	0,21 ± 0,02
10	2,28	25,08	0,19 ± 0,02
160	1,96	24,66	0,16 ± 0,02
180	2,17	17,34	0,10 ± 0,01

Tabela 86: Rezultati prilagajanja za 100 % O₂, d = 10,8 mm

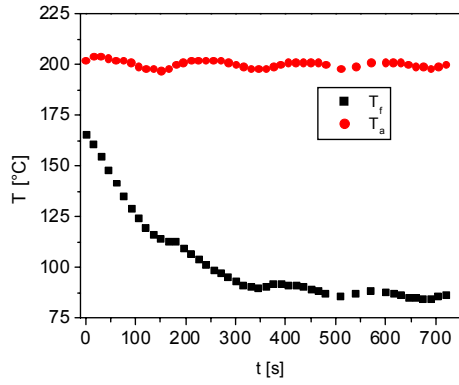
p [Pa]	A	C [m ⁻¹]	γ
40	1,58	22,97	0,58 ± 0,02
60	1,91	24,97	0,45 ± 0,02
80	1,68	23,82	0,35 ± 0,01
100	2,02	22,93	0,28 ± 0,01
120	1,86	43,44	0,41 ± 0,01
140	1,64	50,35	0,40 ± 0,01
160	1,80	42,65	0,32 ± 0,01
180	2,18	44,89	0,30 ± 0,01

Tabela 87: Rezultati prilagajanja za 100 % O₂, d = 5,8 mm

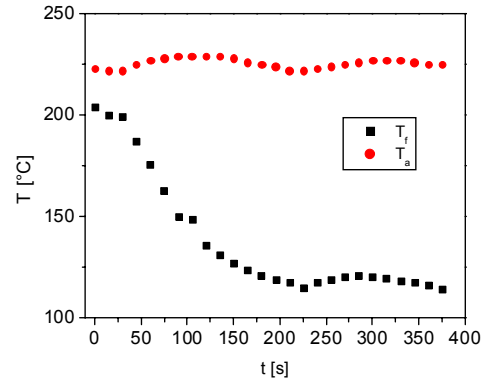
p [Pa]	A	C [m ⁻¹]	γ
40	2,26	24,99	0,61 ± 0,02
60	2,08	21,53	0,40 ± 0,02
80	1,88	21,53	0,32 ± 0,01
100	1,86	24,99	0,30 ± 0,01
120	1,86	24,99	0,26 ± 0,01
140	1,76	25,08	0,22 ± 0,01
160	1,72	25,74	0,20 ± 0,01
180	1,87	23,85	0,17 ± 0,01

11.3. Jedkanje napršenega ogljika s kisikovimi atomi

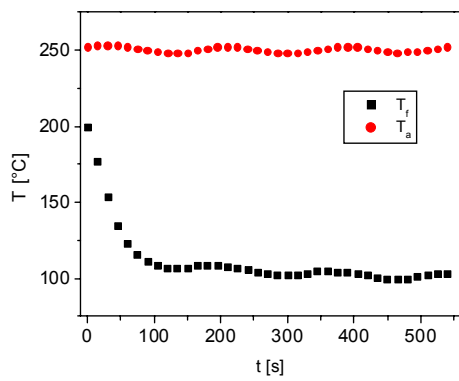
a)



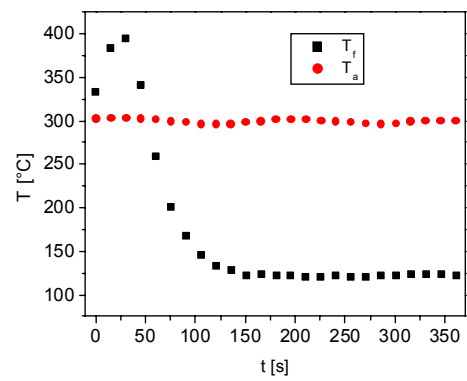
b)



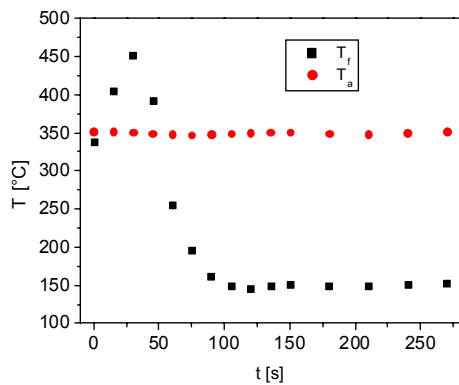
c)



č)



d)



Slika 68: Potek dejanske (T_a) in izpisane (T_f) temperature pri jedkanju vzorca a-C in temperaturi površine a) 200 °C, b) 225 °C, c) 250 °C, č) 300 °C, d) 350 °C.

12. Dodatek C – Lastne objave

12.1. Članki in drugi sestavni deli

12.1.1. Izvirni znanstveni članek

1. A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; M. Mozetič;. Weakly ionized oxygen plasma = Šibko ionizirana kisikova plazma. *Inf. MIDEEM*, 2005, vol. 35, str. 85-91
2. A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; M. Mozetič; Z. Vratnica; D. Vujošević; Meritve gostote atomov v šibkoionizirani kisikovi plazmi vzdolž zaprte cevi. *Vakuumist*, 2005, letn. 25, št. 1-2, str. 16-19.
3. Z. Vratnica; D. Vujošević; M. Bele; A. Drenik; A. Vesel; U. Cvelbar; M. Mozetič;. Preiskave bakterij s sodobnim vrstičnim elektronskim mikroskopom. *Vakuumist*, 2005, letn. 25, št. 1-2, str. 20-23.
4. A. Vesel; M. Mozetič; A. Drenik; S. Milošević; N. Krstulović; M. Balat-Pichelin; I. Poberaj;, D. Babič; Cleaning of porous aluminium titanate by oxygen plasma. *Plasma chem. plasma process.*, 2006, vol. 26, str. 577-584.
5. A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; M. Mozetič;. Detection of atoms in weakly ionised oxygen plasma along a closed tube. *Strojarstvo*, 2006, vol. 48, no. 1/2, str. 17-22.
6. U. Cvelbar; M. Mozetič; I. Junkar; A. Vesel; J. Kovač; A. Drenik; T. Vrlinič; N. Hauptman; M. Klanjšek Gunde; B. Markoli;, N. Krstulović; S. Milošević; F. Gaborioau; T. Belmonte; Oxygen plasma functionalization of poly(p-phenylene sulphide). *Appl. surf. sci.* 2007, iss. 19, vol. 253, str. 8669-8673.
7. M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; I. Poberaj;, D. Babič; Catalytic probes for measuring H distribution in remote parts of hydrogen plasma reactors. *J. nucl. mater.* 2007, vol. 363-365, str.1457-1460.
8. C. Canal; F. Gaborioau; A. Ricard; M. Mozetič; U. Cvelbar; A. Drenik; Density of O-atoms in an afterglow reactor during treatment of wool. *Plasma chem. plasma process.*, 2007, vol. 27, str. 404-413.
9. A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; A. Zalar; M. Balat-Pichelin; M. Bele; AES investigation of the stainless steel surface oxidized in plasma. *Vacuum*. [Print ed.], 2007, vol. 82, no. 2, str. 228-231
10. U. Cvelbar; K. Ostrikov; A. Drenik; M. Mozetič;. Nanowire sensor response to reactive gas environment : [selected as a topical article for the April 14, 2008 issue of Virtual journal of nanoscale science & technology (ISSN 1553-9644, published by the American Institute of Physics and the American Physical Society)]. *Appl. phys. lett.*, 2008, vol. 92, no. 13, str. 133505-1-133505-3.

11. A. Vesel; M. Mozetič; A. Drenik; N. Hauptman; M. Balat-Pichelin; High temperature oxidation of stainless steel AISI316L in air plasma. *Appl. surf. sci.*, 2008, vol. 255, issue 5, Part 1, str. 1759-1765.
12. A. Drenik; U. Cvelbar; K. Ostrikov; M. Mozetič;. Catalytic probes with nanostructured surface for gas/discharge diagnostic: a study of a probe signal behaviour. *J. phys., D, Appl. phys.*, 2008, vol. 41, no. 11, 115201.
13. Č. Donik; A. Kocijan; M. Jenko; A. Drenik; B. Pihlar; XPS study of duplex stainless steel oxidized by oxygen atoms. *Corros. sci.*, 2009, vol. 51, no. 4, doi: [10.1016/j.corsci.2009.01.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.021).
14. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič;. Controlled carbon deposit removal by oxygen radicals. *J. nucl. mater.*, 2009, vol. 386-388, str. 893-895
15. A. Drenik; A. Tomelj; M. Mozetič; A. Vesel; D. Babič; M. Balat-Pichelin; Behaviour of neutral hydrogen atom density in the presence of a sample holder in a plasma reactor. *Vacuum.*, 2010, vol. 84, no. 1, 90-93.

12.1.2. Pregledni znanstveni članek

16. D. Vujošević; Z. Vratnica; A. Vesel; U. Cvelbar; M. Mozetič; A. Drenik; T. Mozetič; M. Klanjšek Gunde; N. Hauptman; Plazemska sterilizacija bakterij s kisikovo plazmo = Oxygen plasma sterilization of bacteria. *Mater. tehnol.*, 2006, letn. 40, št. 6, str. 227-232.

12.1.3. Strokovni članek

17. N. Glavan; N. Krstulović; N. Čutić; S. Milošević; U. Cvelbar; A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič;. Preiskava značilnosti nizekotlačne plazme vodne pare z optično emisijsko spektroskopijo = Optical emission spectroscopy characterization of low-pressure plasma created in water vapour. *Vakuumist*, 2005, letn. 25, št. 4, str. 23-27.
18. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič;. Merjenje koeficienta rekombinacije vodikovih atomov na trdnih površinah = Measuring of recombination coefficient of hydrogen on solid surfaces. *Vakuumist*, 2006, letn. 26, št. 1-2, str. 4-10.
19. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; P. Panjan; M. Čekada; Odstranjevanje amorfnih hidrogeniziranih ogljikovih tankih plasti s kisikovimi atomi = Removal of amorphous hydrogenated carbon thin films by oxygen atoms. *Vakuumist*, 2008, letn. 28, št. 1/2, str. 8-11.

12.1.4. Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

20. A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; M. Mozetič;. Research of neutral oxygen atom density in weakly ionized plasma along a side vessel of a plasma reactor. V: B. Malič (ur.), D. Belavič (ur.), I. Šorli (ur.). 41th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Green electronics, September, 14. - September 16. 2005, Ribno, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2005, str. 357-362.

- 21.** A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; A. Zalar; Disturbance of the H-atom density caused by a catalytic probe. V: 33rd European Physical Society Conference on Plasma Physics, Roma, June 19-23, 2006. *Contributed papers*, (Europhysics conference abstracts, vol. 301). [Mulhouse Cedex]: European Physical Society, cop. 2006, 4 str.
- 22.** A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; Measurements of probability for heterogeneous recombination of hydrogen atoms on surface of fusion relevant materials. V: 33rd European Physical Society Conference on Plasma Physics, Roma, June 19-23, 2006. *Contributed papers*, (Europhysics conference abstracts, vol. 301). [Mulhouse Cedex]: European Physical Society, cop. 2006, 4 str.
- 23.** A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; Recombination of neutral hydrogen atoms on teflon surface. V: D. Vratčnik (ur.), I. Šorli (ur.). 42th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on MEMS and NEMS, September, 13. - September 15, 2006, Strunjan, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, cop. 2006, str. 107-111.
- 24.** A. Vesel; U. Cvelbar; M. Mozetič; A. Drenik; N. Krstulović; S. Milošević; Discharge cleaning of porous ceramics. V: D. Vratčnik (ur.), I. Šorli (ur.). 42th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on MEMS and NEMS, September, 13. - September 15, 2006, Strunjan, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, cop. 2006, str. 113-118.
- 25.** A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; Measurements of recombination coefficient of hydrogen atoms on plasma deposited thin films. V: B. Gluman (ur.), I. Lengar (ur.). International Conference Nuclear Energy for New Europe, Portorož, 2006. *Proceedings*. Ljubljana: Nuclear Society of Slovenia, 2006, str. 501-1-501-4.
- 26.** A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; Measurement of H-atom density by a catalytic probe. V: B. Gluman (ur.), I. Lengar (ur.). International Conference Nuclear Energy for New Europe, Portorož, 2006. *Proceedings*. Ljubljana: Nuclear Society of Slovenia, 2006, str. 503-1-503-4.
- 27.** M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; Discharge cleaning of carbon deposits. V: B. Gluman (ur.), I. Lengar (ur.). International Conference Nuclear Energy for New Europe, Portorož, 2006. *Proceedings*. Ljubljana: Nuclear Society of Slovenia, 2006, str. 505-1-505-5.
- 28.** A. Vesel; A. Drenik; M. Balat-Pichelin; M. Passarelli; M. Mozetič; Oxidation of graphite with neutral oxygen atoms at elevated temperature. V: 35th European Physical Society Conference on Plasma Physics, 10th International Workshop on Fast Ignition of Fusion Targets, Hersonissos, Crete, Greece, June 9-13, 2008, *Contributed papers*, (Europhysics conference abstracts, vol. 32D). [S. l.]: European Physical Society, 2008, 4 str.
- 29.** A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; Aleksander, D. Babič; I. Poberaj; M. Mozetič; Characterisation of weakly ionised plasma with catalysis probes. V: S. Amon (ur.), M. Mozetič; (ur.), I. Šorli (ur.). 44th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Advanced Plasma Technologies, September 17. - September 19. 2008, Fiesa, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008, str. 201-204.
- 30.** K. Eleršič, I. Junkar; J. Kovač; U. Cvelbar; A. Drenik; M. Mozetič; Investigation of damages on bacteria *Escherichia coli* caused by afterglow plasma treatment. V: S. Amon (ur.), M. Mozetič; (ur.), I. Šorli (ur.). 44th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Advanced Plasma Technologies, September 17. -

September 19. 2008, Fiesa, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008, str. 231-233.

31. A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; M. Balat-Pichelin; M. Passarelli; Treatment of graphite in oxygen plasma at temperatures of 800 K. VS. Rožman (ur.), ŽEFRAN, Bojan (ur.), T. Žagar (ur.). International Conference Nuclear Energy for New Europe 2008, Portorož, Slovenia, September 8-11. *Proceedings*. Ljubljana: Nuclear Society of Slovenia, 2008, 5 str.

32. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič;. Removal of carbon deposits by weakly ionised oxygen plasma. V: M. Topič (ur.), J. Krč (ur.), I. Šorli (ur.). 45th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Advanced Photovoltaic Devices and Technologies, September 9 - September 11, 2009, Postojna, Slovenia. *Proceedings*. Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2009, str. 115-121.

12.1.5. Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

33. A. Drenik; U. Cvelbar; A. Vesel; M. Mozetič;. Meritve gostote atomov v šibko ionizirani kisikovi plazmi vzdolž zaprte cevi. V: N. Radić (ur.). Vakuumska znanost i tehnika - 12. Međunarodni sastanak, Trakošćan, 18. maja 2005. *Zbornik sažetaka*. Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2005, str. 31.

34. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič;. Measuring probability coefficient for heterogeneous recombination of hydrogen atoms on surface of fusion relevant materials. V: 33rd European Physical Society Conference on Plasma Physics, Roma, Italy, June 19-23, 2006. *Book of abstracts (oral and poster contributions)*. Frascati: ENEA, str. 744.

35. U. Cvelbar; M. Mozetič; A. Drenik; N. Krstulović; S. Milošević; Optical emission spectroscopy characterization of low temperature plasma created in water. V: 2006, Traverse City, Michigan. *Conference record abstracts*. Piscataway: IEEE Nuclear and Plasma Sciences Society, 2006, str. 126.

36. M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; I. Poberaj;, D. Babič; Catalytic probes for measuring H distribution in remote parts of hydrogen plasma reactors. V: 17th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Hefei Anhui, China, May 22-26, 2006. *Program and book of abstracts*. [S.l.: s. n.], 2006, str. 355.

37. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; A. Zalar; M. Balat-Pichelin; High temperature oxidation of stainless steel. V: JVC 11, 11th Joint Vacuum Conference, September 24 - 28, 2006, Prague, Czech Republic. *Programme and book of abstracts*. [S.l.: s.n.], 2006, str. 87-88.

38. N. Glavan; N. Krstulović; N. Čutić; S. Milošević; U. Cvelbar; A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič;. Optical emission spectroscopy characterization of low-pressure inductively coupled plasma created in oxygen-water mixture. V: JVC 11, 11th Joint Vacuum Conference, September 24 - 28, 2006, Prague, Czech Republic. *Programme and book of abstracts*. [S.l.: s.n.], 2006, str. 88-89.

39. A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič;. Measuring recombination coefficient for hydrogen atoms on surfaces of fusion relevant materials. V: N. Radić (ur.). 13. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika, Koprivnica, 13. lipnja 2006, Koprivnica. *Zbornik sažetaka*. [Zagreb]: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2006, str. 15.

- 40.** I. Junkar; A. Vesel; U. Cvelbar; A. Drenik; M. Mozetič; J. Kovač; A. Zalar; Functionalization of polymer surfaces by plasma treatment. V: *European polymer congress : [also] EPF, 2-6 july, 2007, Portorož*. [Ljubljana]: [Slovensko kemijsko društvo: = Slovenian Chemical Society, Section for Polymers], 2007.
- 41.** T. Vrlinič; A. Vesel; I. Junkar; A. Drenik; U. Cvelbar; M. Mozetič; Funkcionalizacija polimernih materialov z visoko reaktivno kisikovo plazmo. V: J. Šetina (ur.), J. Kovač (ur.). 14. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika, Bled, 1. junij 2007. *Zbornik povzetkov*. Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije; Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2007, str. 8-9.
- 42.** A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; M. Balat-Pichelin; Rast oksidnih plasti na nerjavnem jeklu pri povišani temperaturi med obdelavo v zračni plazmi. V: J. Šetina (ur.), J. Kovač (ur.). 14. mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika, Bled, 1. junij 2007. *Zbornik povzetkov*. Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije; Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2007, str. 23.
- 43.** U. Cvelbar; A. Drenik; M. Mozetič; K. Ostrikov; Nanowire catalytic sensing of reactive post-glow plasmas. V: Fourteenth International Congress on Plasma Physics 2008, ICPP 2008, September 8-12, 2008, Fukuoka, Japan. *Abstracts*. [S. l.: s. n.], 2008, str. 235.
- 44.** M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; M. Balat-Pichelin; Dissociation fraction of Co₂ molecules in an early afterglow of microwave plasma. V: S. Bohátka (ur.). 12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of the German Vacuum Society, JVC-12/EVC-10/AMDVG-7, September 22-26, 2008, Balatonalmádi, Lake Balaton, Hungary. *Programme & book of abstracts*. [S.l.]: REPS, 2008, str. 47.
- 45.** A. Drenik; A. Vesel; D. Babič; M. Balat-Pichelin; Behavior neutral hydrogen atom density in the presence of a sample holder in a plasma reactor. V: BOHÁTKA, Sándor (ur.). 12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of the German Vacuum Society, JVC-12/EVC-10/AMDVG-7, September 22-26, 2008, Balatonalmádi, Lake Balaton, Hungary. *Programme & book of abstracts*. [S.l.]: REPS, 2008, str. 106.
- 46.** A. Vesel; A. Drenik; R. Zaplotnik; M. Mozetič; A. Zalar; M. Balat-Pichelin; Reduction of thin oxide films on tungsten substrate with highly reactive cold hydrogen plasma. V: ECASIA'09, 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, October 18-23, 2009, Antalya, Turkey. *Book of abstract*. [S. l.: s. n.], 2009, str. 295.
- 47.** A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; Experimental setup for studying erosion of carbon deposits by neutral oxygen atoms. V: 12th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Jülich, Germany, 11-14 May 2009. *Book of abstracts*. Jülich: Forschungszentrum, 2009, str. 67.
- 48.** M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; P. Panjan; A. Kreter; S. Brezinšek; Recombination coefficient for neutral hydrogen and oxygen atoms on graphite. V: 12th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Jülich, Germany, 11-14 May 2009. *Book of abstracts*. Jülich: Forschungszentrum, 2009, str. 67.
- 49.** A. Vesel; A. Drenik; M. Mozetič; M. Balat-Pichelin; Reduction of thin oxide films on tungsten substrate with highly reactive cold hydrogen plasma. V: 12th International Workshop on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, Jülich, Germany, 11-14 May 2009. *Book of abstracts*. Jülich: Forschungszentrum, 2009, str. 70.

- 50.** A. Drenik; A. Vesel; M. Mozetič; P. Panjan; M. Čekada; N. Krstulović; S. Milošević; Research of amorphous hydrogenised carbon deposit removal by neutral oxygen radicals. V: J. Kovač (ur.), M. Mozetič; (ur.). 16th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Bohinj, 4-5th June 2009. *Book of abstracts*. Ljubljana: Slovenian Society for Vacuum Technique, 2009, str. 17.
- 51.** N. Krstulović; D. Vujošević; Z. Vratnica; S. Milošević; U. Cvelbar; K. Eleršič; I. Junkar; A. Drenik; T. Vrlinič; M. Mozetič; Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of bacteria. V: J. Kovač (ur.), M. Mozetič; (ur.). 16th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Bohinj, 4-5th June 2009. *Book of abstracts*. Ljubljana: Slovenian Society for Vacuum Technique, 2009, str. 27.
- 52.** A. Drenik; M. Mozetič; U. Cvelbar; K. Ostrikov; Catalytic sensor for reactive gas mixture with nanostructured surface. V U. Cvelbar (ur.), M. Mozetič; (ur.). 2nd International Conference on Advanced Plasma Technologies (iCAPT-II) & 1st International Plasma Nanoscience Symposium (iPlasmaNanoSym-I), September 29th - October 2nd 2009, Piran, Slovenia. *Conference proceedings*. Ljubljana: Slovenian Society for Vacuum Technique: = DVTS - Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2009, str. 177-180.

12.1.6. Objavljeni povzetek strokovnega prispevka na konferenci

- 53.** A. Drenik; M. Mozetič; I. Poberaj; D. Babič; Karakterizacija šibko ionizirane plazme s katalitičnimi sondami. J. Lužnik (ur.), Z. Trontelj (ur.), J. Pirnat (ur.). 11. slovensko srečanje o uporabi fizike, Cerklje, 25.nov.2005. *Zbornik povzetkov*, (Slovensko srečanje o uporabi fizike, 11). Ljubljana: Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije: Nacionalni komite za fiziko, 2005
- 54.** M. Mozetič; A. Vesel; A. Drenik; U. Cvelbar; I. Poberaj; D. Babič; M. Klanjšek Gunde; M. Kunaver; Reaktivne plazemske tehnologije. V J. Lužnik (ur.), Z. Trontelj (ur.), J. Pirnat (ur.). 11. slovensko srečanje o uporabi fizike, Cerklje, 25.nov.2005. *Zbornik povzetkov*, (Slovensko srečanje o uporabi fizike, 11). Ljubljana: Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije: Nacionalni komite za fiziko, 2005.