

# Počet atomů a molekul v monomolekulární vrstvě

$$\vartheta = \frac{N_1}{N_{1p}} \Rightarrow N_1 = \vartheta N_{1p}$$

$\vartheta$  je stupeň pokrytí

$$\nu_1 = \frac{1}{4} n v_a$$

$$\nu_{1ef} = \gamma \nu_1 = \gamma \frac{1}{4} n v_a$$

$\gamma$  je koeficient ulpění

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kN_a}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}}$$

$$\nu_{1ef} = \gamma \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{8kN_a}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}}$$

$$\nu_{1ef} = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}}$$

počet molekul, které ulpí na jednotce povrchu za 1s

# Adsorpční proud a rychlost

$$I = kT\nu_1$$

adsorpční proud na plochu A:

$$I_{ad} = kT\nu_{1ef} = \sqrt{\frac{N_a k}{2\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} P \gamma A$$

adsorpční rychlost :

$$S = \frac{I_{ad}}{P} = \sqrt{\frac{N_a k}{2\pi}} \sqrt{\frac{T}{M_0}} \gamma A$$

# Doba pobytu molekuly na povrchu

$$t_p = t_{p0} \exp\left(\frac{W_{des}}{RT_s}\right)$$

$W_{des}$  - vazbová energie (desorpční energie)  $Jmol^{-1}$

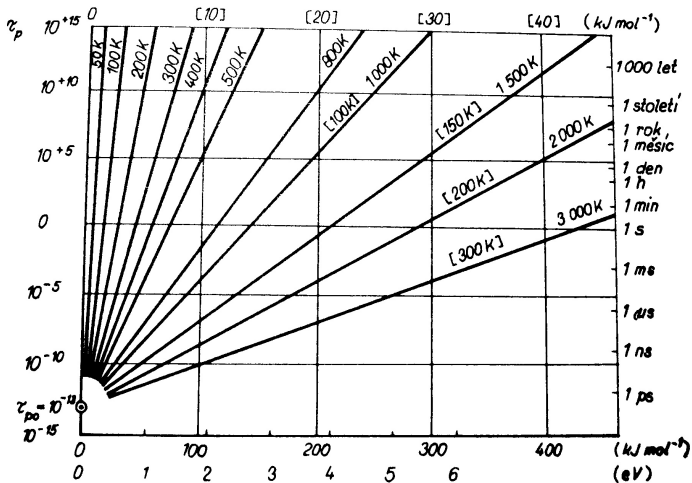
$R = 8314 Jmol^{-1}K^{-1}$

$T_s$  - teplota povrchu

$t_{p0}$  - nejmenší možná doba pobytu molekuly na povrchu, závisí na druhu molekul a vlastnostech povrchu i na teplotě povrchu, může mít hodnoty z intervalu  $10^{-13} - 10^{-4}s$

inertní plyny na grafitu  $\sim 8 \times 10^{-13}s$

inertní plyny na skle  $\sim 0.2 \times 10^{-13}s$



Zavislost doby pobytu na teplotě povrchu <sup>1</sup>

<sup>1</sup>J. Groszkowski: Technika vysokého vakua, SNTL, Praha 1981

# Souvislost doby pobytu molekul na povrchu s tlakem

Dva mezní případy:

- $T_s = 0 \text{ K}$ ,  $P = 0 \text{ Pa}$ , žádné volné molekuly, doba pobytu nekonečně velká
- $T_s$  velmi vysoká,  $P = nkT$ , žádné vázané molekuly  $t_p \rightarrow 0 \text{ s}$

V reálném systému po určité době nastane rovnováha mezi plynem adsorbovaným na povrchu a plynem volným v objemu reaktoru.

# Doba úplného pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou

$$\tau_p = \frac{N_{1p}}{\nu_{1ef}}$$

pro orientační výpočty  $N_{1p} = 0.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

$$\tau_p = N_{1p} \sqrt{\frac{2k\pi}{N_a}} \sqrt{TM_0} \frac{1}{P\gamma}$$

Pro  $M_0 = 30$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $P = 10^{-10} \text{ Pa}$  je doba pokrytí

$$\tau_p = 1.14 \times 10^8 \text{ s} \sim 3.6 \text{ let}$$

# Povrch vakuově čistý

Obvykle se považuje povrch za čistý, pokud je stupeň pokrytí menší než 0.1

Pro fyzikální a technologické procesy a experimenty potřebujeme vyrobit a udržet po dostatečně dlouhou dobu čistý povrch.

Vytvoření čistého povrchu:

- zahřátí na vysokou teplotu
- rozštípnutí monokrystalu
- napaření vrstvy materiálu
- bombardování povrchu ionty, nebo elektrony



# Desorpce plynu

Intenzita tepelných kmitů částic pevné látky roste s teplotou. Molekuly plynu vázané na povrchu se proto mohou uvolňovat. Pro desorpci inertních plynů stačí nižší teplota. Desorpci chemicky aktivních plynů (vázaných chemisorpcí) je obtížná i při vysokých teplotách.

Pro vysoko-vakuovou techniku:

- odplyňování - vysoká teplota
- udržení nízkého tlaku - nízká teplota

# Počet desorbovaných molekul plynu

$$\nu_{1des} = \frac{dN}{d\tau} = \frac{N}{\tau_p} = \frac{N}{\tau_{p0}} \exp\left(-\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

# Rovnováha mezi adsorpcí a desorpcí

$$\nu_{1ads} = \nu_{1des}$$

$$\sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}} = \frac{N_1}{\tau_{p0}} \exp\left(-\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

$$N_1 = \sqrt{\frac{N_a}{2k\pi}} \tau_{p0} \frac{P\gamma}{\sqrt{TM_0}} \exp\left(\frac{H_{des}}{RT_s}\right)$$

# Vypařovací teplo

energie potřebná k přeměně jednotky hmotnosti látky při teplotě  $T$  na nasycenou páru stejné teploty.

Je-li v systému o objemu  $V$  (bez přítomnosti plynu) 1 g látky při teplotě  $T$ , vzroste tlak o  $dP$  při vzrůstu teploty o  $dT$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \Rightarrow P = T \frac{dP}{dT}$$

$$PV = VT \frac{dP}{dT} = W_{\text{vyp}}$$

# Tlak nasycených par

stavová rovnice pro plyn  $V = R \frac{T}{P}$

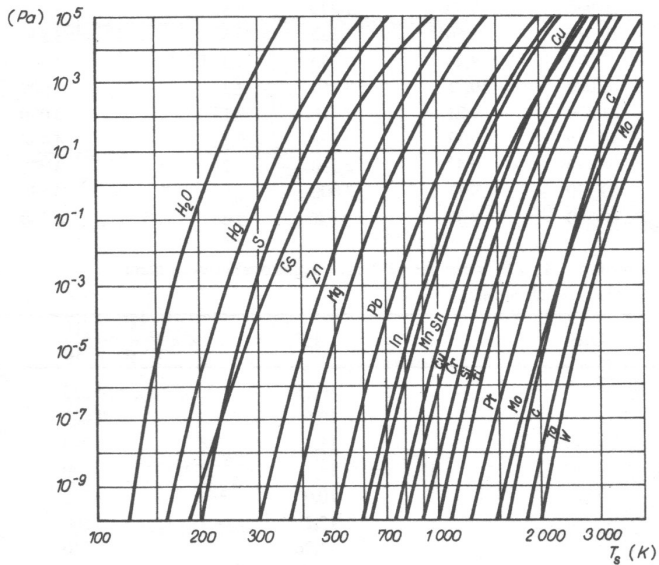
$$W_{\text{vyp}} = R \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{W_{\text{vyp}}}{RT^2} dT$$

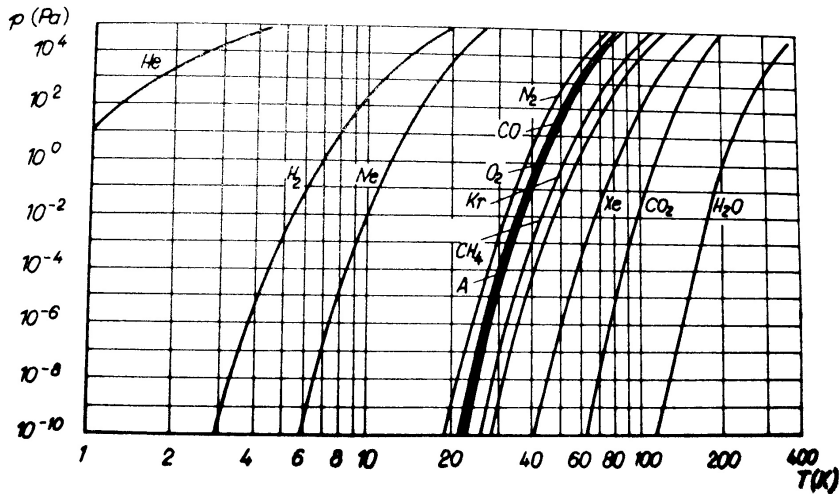
$$\ln P = -\frac{W_{\text{vyp}}}{R} \frac{1}{T} + \text{konst}$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T_s}$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{W_{\text{vyp}}}{RT}\right)$$

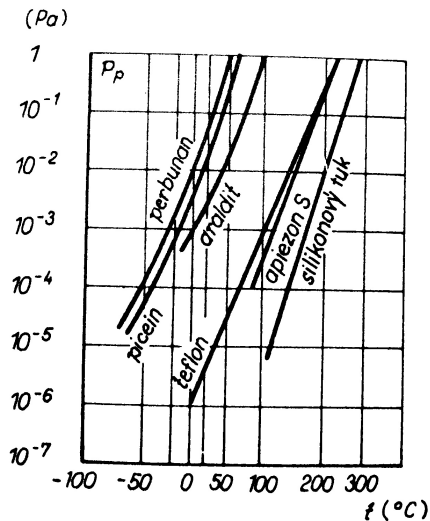
$P_0$  je tlak nasycené páry pro  $T \rightarrow \infty$



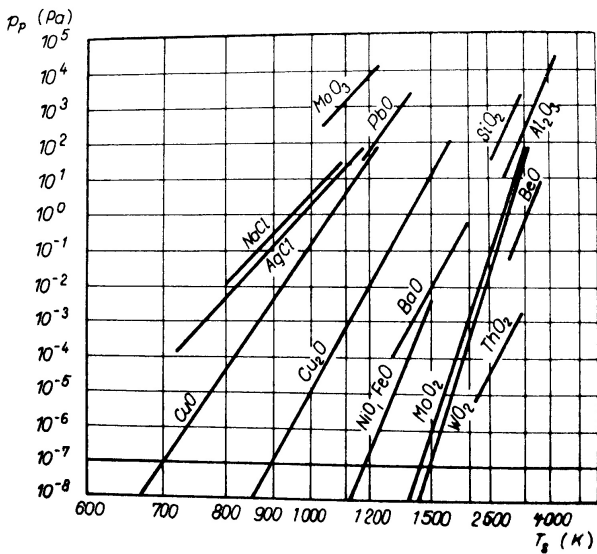


3

<sup>3</sup>J. Groszkowski: Technika vysokého vakua, SNTL, Praha 1981







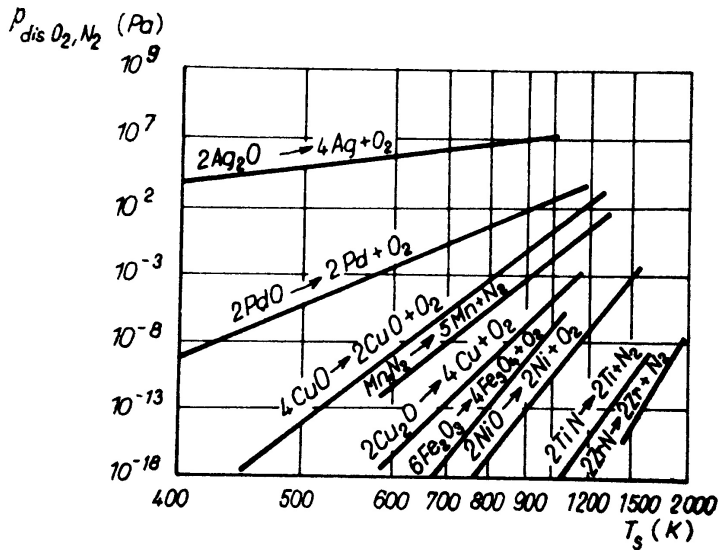
Tenze vodní páry a Hg:

T[K]	$P_{H_2O}$ [Pa]	$P_{Hg}$ [Pa]
90	$10^{-20}$	$10^{-25}$
120	$1 \times 10^{-12}$	$4 \times 10^{-16}$
173	$1.3 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-9}$
233	13.3	$2.7 \times 10^{-4}$
273	613	$2.7 \times 10^{-2}$
303	4266	$4 \times 10^{-1}$

# Význam sorpce a desorpce pro vakuovou techniku

Chceme-li, aby počet molekul na povrchu stěn vakuového systému zůstal co nejmenší, je nutné při dostatečně malém tlaku zajistit co možná největší teplotu desorbujícího povrchu a to tím vyšší čím vyšší je vazbová energie adsorbovaného plynu.

Chceme-li udržet vysoké vakuum v již odplyněné aparatuře, je nutné udržovat teplotu povrchu stěn na co nejnižší možné hodnotě.



# Plyny v pevných látkách

- atomární stav ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  v kovech a polovodičích)
- molekulární stav ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  v sklech a polymerech)
- volný stav
- chemicky vázaný stav

I když jsou stěny bez pórů a štěrbin může nastat pronikání plynů přes stěnu. Týká se to především He, tento proces je velmi pomalý.

Př. Vysílací elektronky - postupné zvyšování napětí a proudu a tím nastane pohlcení iontů do materiálu.

# Rozpouštění plynů v pevných látkách

## koeficient rozpustnosti

Pro atomární plyny v kovech a molekulární plyny ve skle, když nenastává disociace molekul, platí Henryův zákon

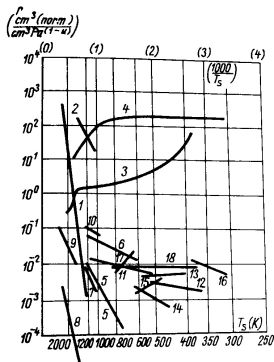
$$n_r = r_1 P$$

Pro dvouatomární molekulární plyny v kovech, když nastává disociace molekul, pak platí Sievertsův zákon

$$n_r = r_2 \sqrt{P}$$

v obecném případě

$$n_r = r P^u, u = 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots; r = r_0 \exp\left(-\frac{H_{ar}}{RT_s}\right)$$



Obr. 3.19. Závislost koeficientu rozpustnosti  $r$  na teplotě  $T$  (podle Waldschmidta, 1954; Dushmana a Laffertyho, 1962; Moorea a Unterwalda, 1964; Rogerse, 1954; Leibyho a Chena, 1960; Eschbacha, 1960; Barrera, 1961)

Plyny v kovech  $\left[ u = \frac{1}{2}, r = \left( \frac{\text{cm}^3(\text{norm})}{\text{cm}^3 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$ : 1 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{W}$ ; 2 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{M}_0$ ; 3 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$ ;

4 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}$ ; 5 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$ ; 6 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  nerezavějící ocel; 7 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Fe}$ ; 8 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{W}$ ;

9 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Mo}$

Plyny ve sklech  $\left[ u = 1, r = \left( \frac{\text{cm}^3(\text{norm})}{\text{cm}^3 \text{ Pa}^0} \right) \right]$ : 11 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ; 12 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 12:

13 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 13; 14 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 14; 15 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 15; 16 - He  $\rightarrow$  sklo 16 (vycor);  
 17 -  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 16 (vycor); 18 - He  $\rightarrow$  sklo 17 (pyrex 7740)

# Difuze plynů v pevných látkách

plyn difunduje v pevné látce z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací

difuzní proud

$$I_1 = -D \text{grad } n_r = -D \frac{dn_r}{dx}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_{ad}}{RT_s}\right)$$

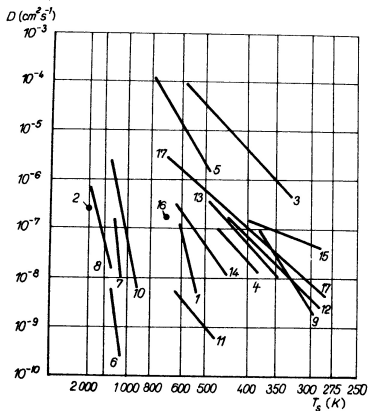
$H_{ad}$  - aktivační teplo difuze,  $T_s$  - teplota pevné látky



## He v taveném křemenu

$T_s$	300-500 K	600-1300 K
$H_{ad}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	13.1	15.5
$D_0$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Plyn	sklo	obsah sklotvorných složek [%]	$H_{ad}$ [kJmol <sup>-1</sup> ]
He	křemen	100	12.7-13.4
	vycor	99	11.7-14.1
	pyrex	94	14.5-16.4
	duran	92	15
H <sub>2</sub>	křemen	100	21.1-28.1
	duran	92	32
N <sub>2</sub>	křemen	100	51.6 - 70.3
O <sub>2</sub>	křemen	100	70.3



Obr. 3.20. Závislost koeficientu difúze  $D$  na teplotě (podle údajů autorů uvedených v textu k obr. 3.19 a Daytona, 1960)

*Plyny v kovech:* 1 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{W}$ ; 2 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}$ ; 3 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$ ; 4 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}$ ;  
 5 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$ ; 6 –  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}$ ; 7 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$ ; 8 –  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}$ ; 9 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$ ; 10 –  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}$ .  
*Plyny ve sklech:* 11 –  $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ; 12 –  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 12; 13 –  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 13; 14 –  
 $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 14; 15 –  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 15; 16 –  $\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 16 (vycor); 17 –  $\text{He} \rightarrow$  sklo 17 (pyrex 7740). Čísla skel a jejich složení je uvedeno v textu k obr. 3.19

## Pronikání plynů stěnou

Proud plynu přes stěnu závisí na koef. difuze, koef. rozpustnosti a tlacích na obou stranách stěny.

$$I_1 = -D \text{grad } n_r = -D \frac{dn_r}{dx}$$

plocha  $1 \text{ cm}^2$ , tloušťka  $L$ , tlaky  $P_1, P_2$ ;  $P_2 > P_1$

$$I_1 dx = -D dn_r$$

$$I_1 \int_0^L dx = I_1 L = -D \int_{n_{r2}}^{n_{r1}} dn_r = D(n_{r2} - n_{r1})$$

$$I_1 = Dr \frac{P_2^u - P_1^u}{L}$$

# Koeficient pronikání plynu

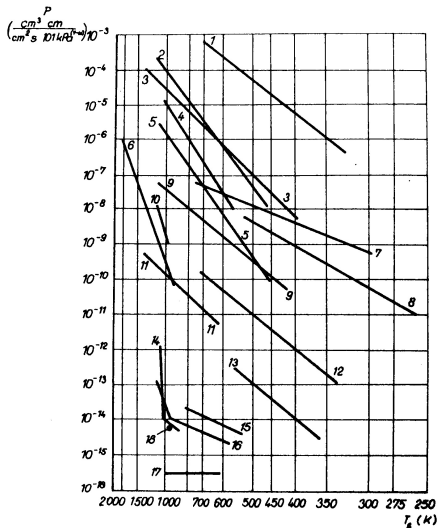
$$P_p = rD$$

$$P_p = P_{p0} \exp\left(-\frac{H_{apr}}{RT_s}\right); P_{p0} = r_0 D_0$$

$H_{apr}$  - aktivační energie pronikání plynu

$$I_1 = Dr \frac{P_2^u - P_1^u}{L}$$

$$I_1 \doteq P_p P_2^u; L = 1 \text{ cm}; P_2 \gg P_1$$



Obr. 3.21. Závislost koeficientu pronikání  $P$  na teplotě (podle Waldschmidta, 1954; Nortona, 1957; Millera a Sheparda, 1961; Rogerse, Dushmana a Laffertyho, 1962).

Plyny v kovech  $\left[ u = \frac{1}{2}, P = \left( \frac{\text{cm}^3 (\text{norm}) \text{cm}}{101 \text{ kPa}^{1/2} \text{cm}^2 \text{s}} \right) \right]$ : 1 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$ ; 2 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}$ ;

3 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$ ; 4 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{kovar}$ ; 5 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$ ; 6 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Ni}$ .

Plyny ve sklech a keramice  $\left[ u = 1, P = \left( \frac{\text{cm}^3 (\text{norm}) \text{cm}}{101 \text{ kPa}^0 \text{cm}^2 \text{s}} \right) \right]$ : 7 - He  $\rightarrow$  vycor; 8 -

He  $\rightarrow$  pyrex 7740; 9 -  $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ; 10 -  $\text{N}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ; 11 - He  $\rightarrow$  keramika; 12 -

$\text{H}_2 \rightarrow$  sklo 1720; 13 - He  $\rightarrow$  sklo G; 14 - vzduch  $\rightarrow$  pyrokeramika; 15 - vzduch  $\rightarrow$  pyrex; 16 - vzduch  $\rightarrow$  keramika; 17 - vzduch  $\rightarrow$  sklo 1720; 18 -  $\text{O}_2, \text{N}_2 \rightarrow$  pyrex

Koeficient pronikání  $P_p$  [ $10^{-8} \frac{\text{cm}^3 \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s} 101 \text{kPa}}$ ]

materiál	$N_2$	$O_2$	$H_2$	$CO_2$	$He$
přírodní kaučuk	6	18	38	100	20
methylkaučuk	0.4	2	13	6	11
butylkaučuk	0.25	1	6	4	5
neopren G	25	3	10	20	4
buna-S	5	13	30	95	18
teflon	0.002	0.007		0.05	
polymetakrylát	2		18		5

# Uvolňování plynu a z povrchu a tok plynu na povrch u velmi tlusté stěny

$$I_{10} = -D \left( \frac{\partial n_r}{\partial x} \right)_{x=0}$$

druhý Fickův zákon

$$\frac{\partial n_r}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial n_r}{\partial x} \right)$$

$$I_{1\tau} = n_{r0} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}}$$

Množství plynu uvolněné z jednotky povrchu za dobu  $\tau$

$$Q_1 = \int_0^\tau I_{1\tau} d\tau = 2n_{r0} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}$$

# Proudění plynu ve stěnách konečné tloušťky

tloušťka stěny  $L$ , předem zcela zbavená plynů,  $P_2 \gg P_1$

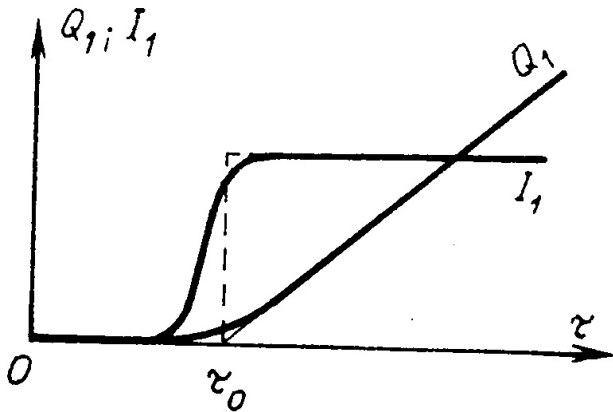
$$Q_1 = \int_0^\tau I_1 d\tau \approx \frac{n_{r2} D}{L} (\tau - \tau_0)$$

$$\tau_0 = \frac{L^2}{6D}$$

pro  $\tau \gg \tau_0$

$$Q_1 = I_1 \tau = \frac{n_{r2} D}{L} \tau = \frac{Dr}{L} P_2^u \tau$$

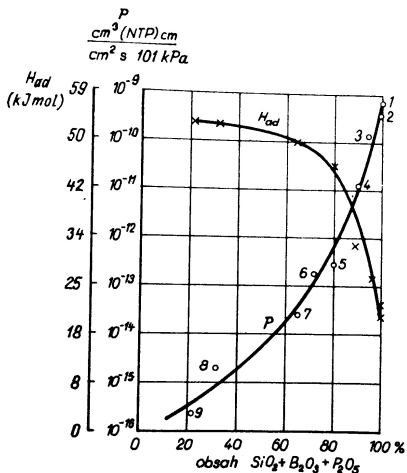




10

<sup>10</sup>J. Groszkowski: Technika vysokého vakua, SNTL, Praha 1981

# Pronikání He sklem



Obr. 3.24. Závislost aktivační energie difúze  $H_{ad}$  a pronikání helia sklem s různým obsahem sklotvorných složek ( $SiO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$ ) při teplotě 373 K (podle Nortona, 1953; Eschbacha, 1960 a dalších). Čísla u křivek odpovídají číslům skel v tab. 3.16

Tab. 3.16. Složení skel, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v obr. 3.24

Pořadové číslo v obr. 3.24	Název skla	Druh skla (Corning), blízký danému	Sklotvorné složky (%)									
			SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	CaO + MgO	BaO	ZnO
1	tavený křemen	C-7940	100	–	–	100	–	–	–	–	–	–
2	vycor	C-7910	96	3	–	99	1	–	–	–	–	–
3	pyrex	C-7710	81	13	–	94	2	–	4	–	–	–
4	borokřemičité	–	65	25	–	90	3	–	7	–	–	–
5	hlinitofosforové	–	–	5	77	82	11	–	–	–	–	7
6	sodnodraselné	C-0080	72	–	–	72	1	1	17	10	–	–
7	hlinitokřemičité	C-1720	62	5	–	67	18	–	–	15	–	–
8	olovnaté <sup>1)</sup>	C-8363	31	–	–	31	–	61	–	–	8	–
9	olovnaté bez křemíku s malým obsahem alkálií	–	–	22	–	22	7	78	–	–	–	–

Objem  $V = 1$  l, povrch  $A = 500 \text{ cm}^2$ , tloušťka stěny  $L = 1$  mm, teplota  $T = 293$  K, vyčerpáme na tlak  $10^{-10} \text{ Pa}$ . Parciální tlak He ve vzduchu je  $P_{\text{He}} = 0.5 \text{ Pa}$

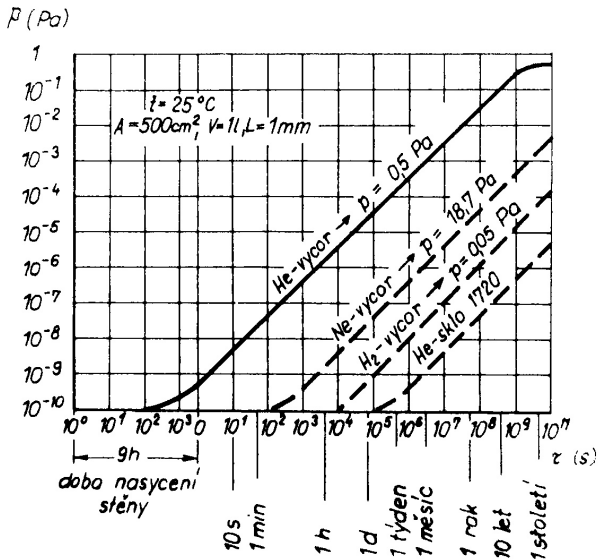
$$I = I_1 A = P_p \frac{P_{\text{He}}}{L} A$$

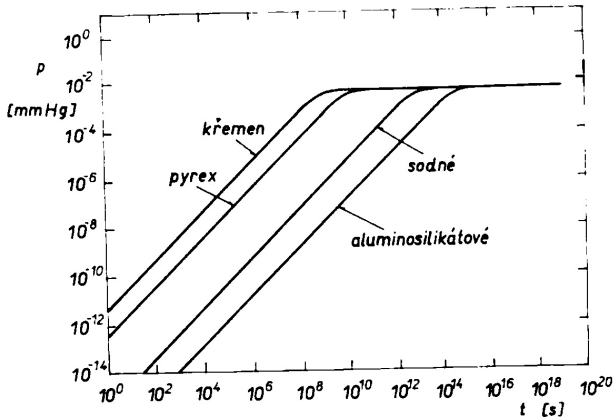
$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{PV}{\tau}$$

$$P = \frac{I}{V} \tau$$

$$P = 10^{-10} + 6 \cdot 10^{-10} \tau$$

$$\tau_0 = \frac{L^2}{6D} \doteq 9 \text{ h}$$





Obr. 5-9b. Vzdůst parciálního tlaku hélia v čase v systémech téže velikosti z různých druhů skla.

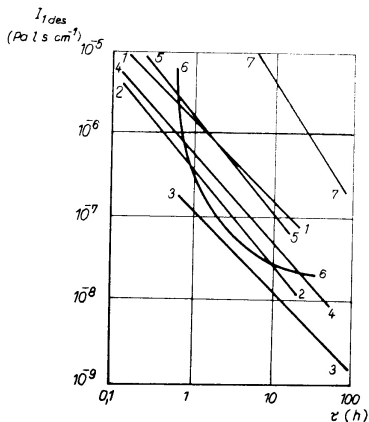
# Desorpční proud z různých povrchů

Důležitá je teplotní a vakuová historie látek vakuové aparatury. Uvádí se  $I_{1des}$  a směrnice  $\alpha_1$  pro různé časy např. pro  $\tau_1 = 1 h$  a  $\tau_4 = 4 h$

Tab. 3.18. Intenzita desorpce  $I_{1 \text{ des}}$  ( $10^{-5} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) za 1 h a za 4 h od počátku čerpání a koeficienty  $\alpha_1$  a  $\alpha_4$  některých látek při  $T \approx 300 \text{ K}$ . (Orientační hodnoty, podle Daytony a kol., 1959)

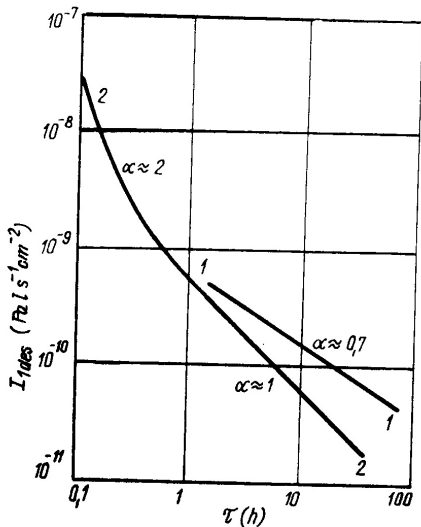
Látka	Doba od počátku čerpání			
	1 h		4 h	
	$I_{1 \text{ des}(1)}$	$\alpha_1$	$I_{1 \text{ des}(4)}$	$\alpha_4$
elastomery				
přírodní kaučuk – bílá a červená guma	12	0,5	6	0,5
butylkaučuk	20	0,7	6	0,6
neoprén	30–300	0,4–0,5	15–180	0,4–0,5
odplyněný neoprén	120	0,5	–	–
perbunan	5–90	0,65	2–40	0,6–1,1
plastické látky				
teflon	5	0,7	1,5	1
odplyněný teflon	0,1	2	–	–
araldit	5–80	0,3–1,3	1–20	0,5–1,3
epoxidová pryskyřice				
odplyněná	0,2	1,5	–	–
obsahující vodu	100	0,6	–	–
polyethylen	2,5	0,5	1,2	0,5
polyuretan	5	0,5	2,5	0,5
polychlorvinyl				
odplyněný	0,1	3	–	–



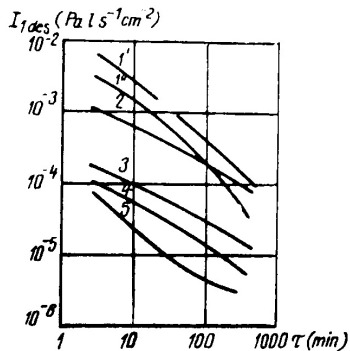


Obr. 3.26. Závislost intenzity desorpce  $I_{1 \text{ des}}$  na čase  $\tau$  pro různé kovy při  $T \approx 300 \text{ K}$  (podle Schrama, 1963)

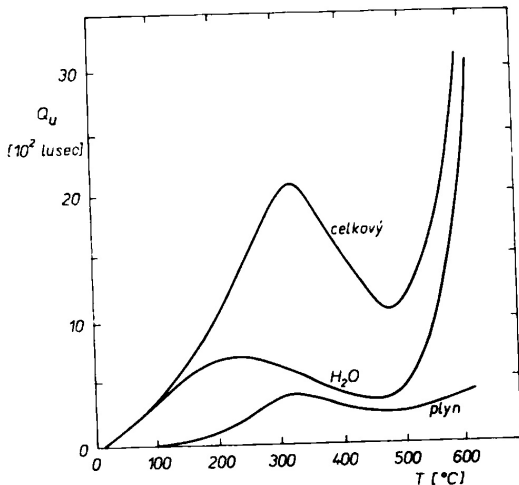
1 – chromniklová nerezavějící ocel Z3CN s nepracovaným povrchem; 2 – ocel Z3CN elektrolyticky vyleštěná; 3 – ocel, vyleštěná skleněnými kuličkami; 4 – měkká ocel ponikovaná a vyleštěná; 5 – vysoce čistá měď elektrolyticky vyleštěná; 6 – hliník; 7 – dural



Obr. 3.27. Závislost intenzity desorpce  $I_{1,des}$  na čase  $\tau$  pro borokřemičité sklo M02A při  $T_s = 300 \text{ K}$  (podle Henryho, 1961): 1 – po prvním ohřevu; 2 – po ohřevu trvajícím 5 h při teplotě 373 K a vystavení působení vzduchu po dobu 14 h



Obr. 3.28. Intenzita desorpce  $I_{1,des}$  z povrchu elastomerů při teplotě 298 K jako funkce času (podle Hellera, 1958)  
 1 – syntetická guma (ploché těsnění 1', kruhové 1''); 2 – perbunan; 3 – araldit, polyuretan; 4 – teflon; 5 – hostaflon



Obr. 5-11. Závislost proudu uvolňovaných molekul z tvrdého skla na teplotě a podíl plynu a vodní páry na celkovém proudu  $Q_u$ .