

Počet atomů a molekul v monomolekulární vrstvě

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

ϑ je stupeň pokrytí

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

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

γ 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 1 s

Adsorpční proud a rychlost

$$I = kT\nu_1$$

adsorpční proud na plochu A:

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

adsorpční rychlost :

$$I_{ad} = SP$$

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

Doba pobytu molekuly na povrchu

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

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

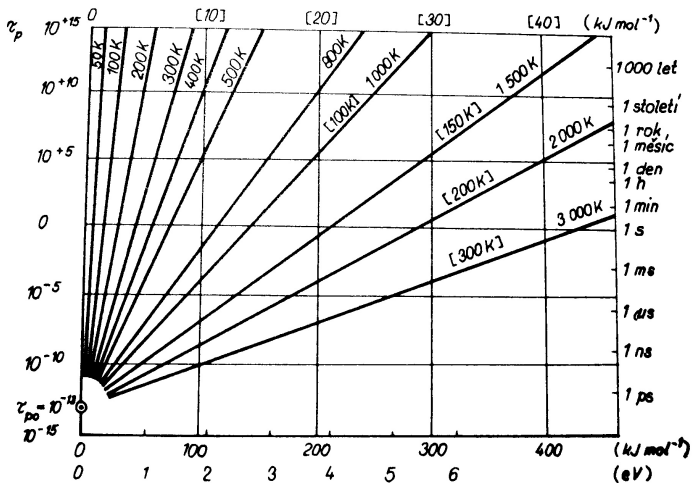
$R = 8314 Jmol^{-1}K^{-1}$

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



Závislost doby pobytu na teplotě povrchu

(C–C 346 kJ mol^{-1} ; N–N 163 kJ mol^{-1} ; fyzisorpce $< 50 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹

¹J. 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 $V = R \frac{T}{P}$

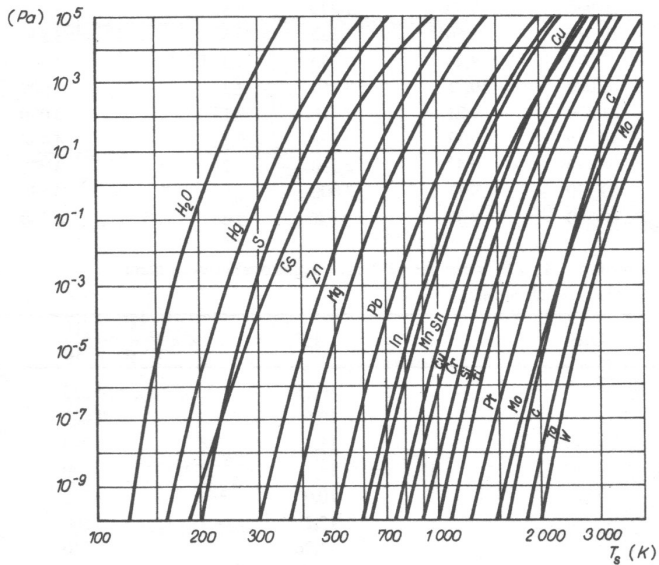
$$W_{\text{vyp}} = R \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{W_{\text{vyp}}}{RT^2} dT$$

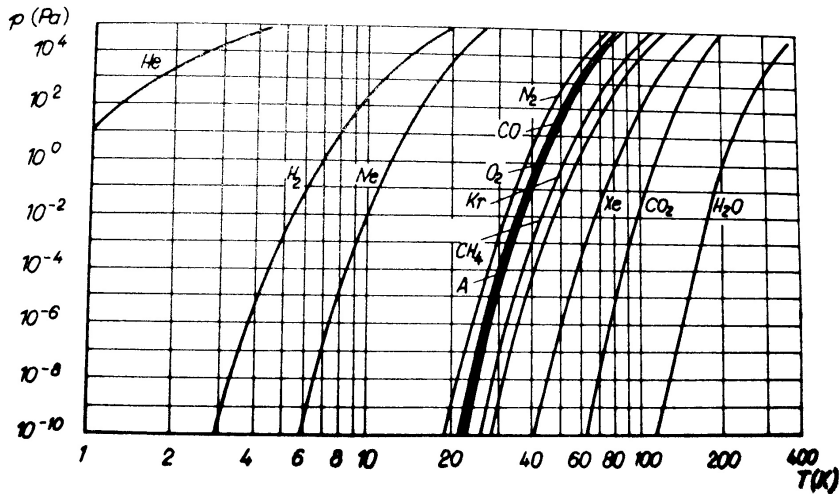
$$\ln P = -\frac{W_{\text{vyp}}}{R} \frac{1}{T} + \text{konst}$$

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

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

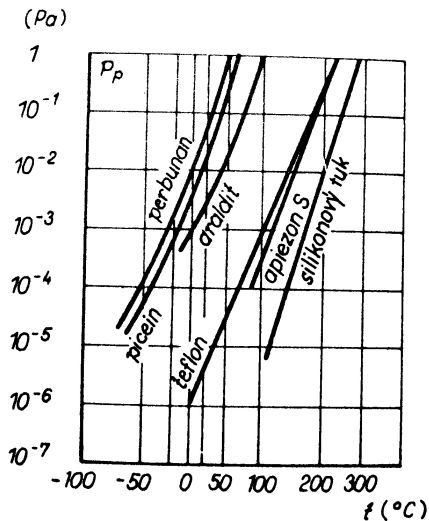
P_0 je tlak nasycené páry pro $T \rightarrow \infty$

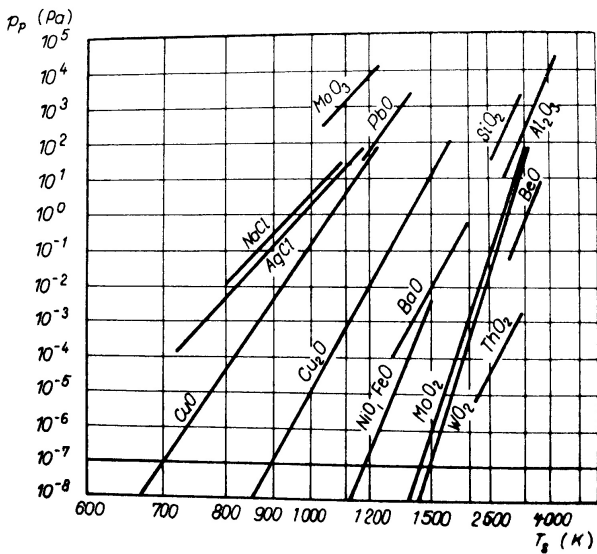




3

³J. Groszkowski: Technika vysokého vakua, SNTL, Praha 1981





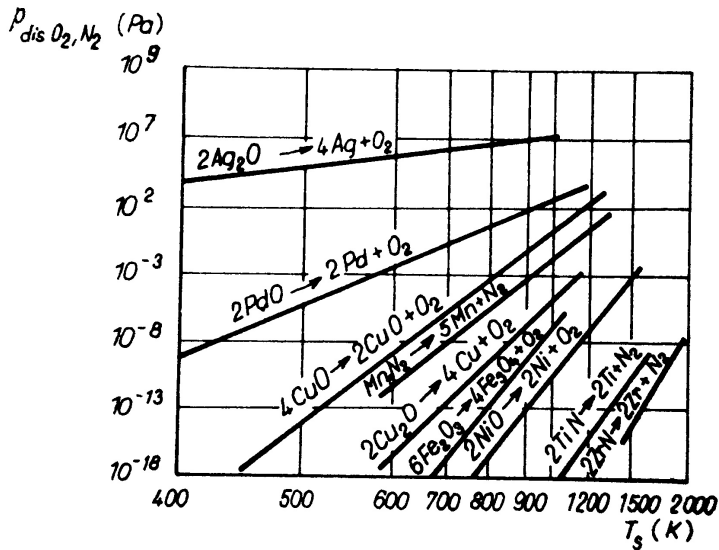
Tenze vodní páry a Hg:

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

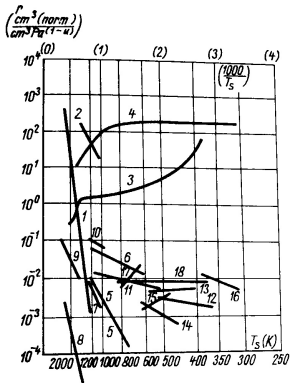
$$n_r = r_1 P$$

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 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}$; 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 - $\text{He} \rightarrow$ sklo 16 (vycor);
 17 - $\text{H}_2 \rightarrow$ sklo 16 (vycor); 18 - $\text{He} \rightarrow$ 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

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

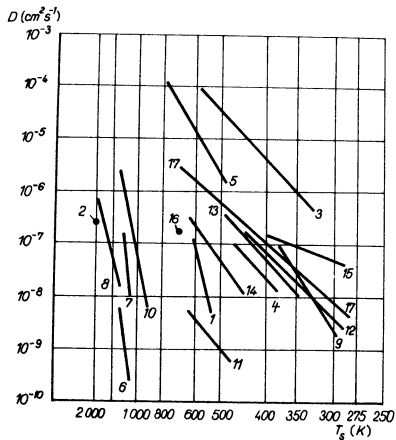
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_{ad}}{RT_s}\right)$$

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 ⁻¹] | 13,1 | 15,5 |
| D_0 [cm ² s ⁻¹] | $3,10^{-4}$ | $7,10^{-4}$ |

| Plyn | sklo | obsah sklotvorných složek [%] | H_{ad} [kJmol ⁻¹] |
|----------------|--------|-------------------------------|---------------------------------|
| He | křemen | 100 | 12,7-13,4 |
| | vycor | 99 | 11,7-14,1 |
| | pyrex | 94 | 14,5-16,4 |
| | duran | 92 | 15 |
| H ₂ | křemen | 100 | 21,1-28,1 |
| | duran | 92 | 32 |
| N ₂ | křemen | 100 | 51,6 - 70,3 |
| O ₂ | 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 – $H_2 \rightarrow W$; 2 – $H_2 \rightarrow Mo$; 3 – $H_2 \rightarrow Pd$; 4 – $H_2 \rightarrow Ni$;
 5 – $H_2 \rightarrow Cu$; 6 – $O_2 \rightarrow Ni$; 7 – $H_2 \rightarrow Fe$; 8 – $O_2 \rightarrow Ti$; 9 – $H_2 \rightarrow Fe$; 10 – $O_2 \rightarrow Cu$.
Plyny ve sklech: 11 – $H_2 \rightarrow SiO_2$; 12 – $H_2 \rightarrow$ sklo 12; 13 – $H_2 \rightarrow$ sklo 13; 14 –
 $H_2 \rightarrow$ sklo 14; 15 – $H_2 \rightarrow$ sklo 15; 16 – $H_2 \rightarrow$ sklo 16 (vycor); 17 – 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 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

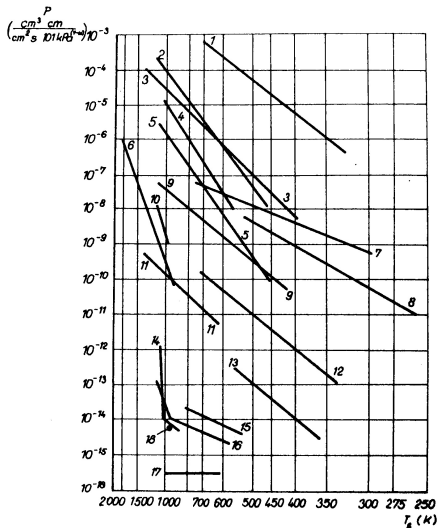
$$P_p = rD$$

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

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 τ

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

Proudění plynu ve stěnách konečné tloušťky

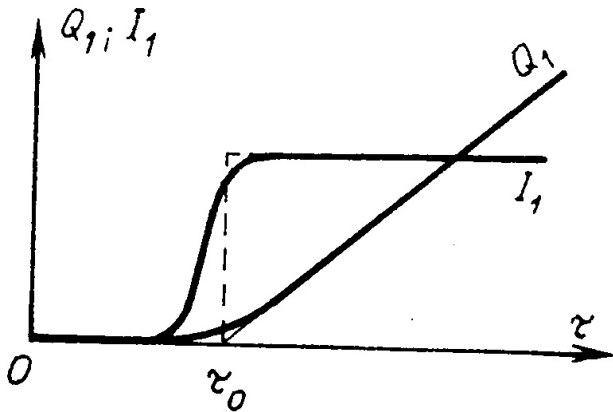
tloušťka stěny L , předem zcela zbavená plynů, $P_2 \gg P_1$

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

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

pro $\tau \gg \tau_0$

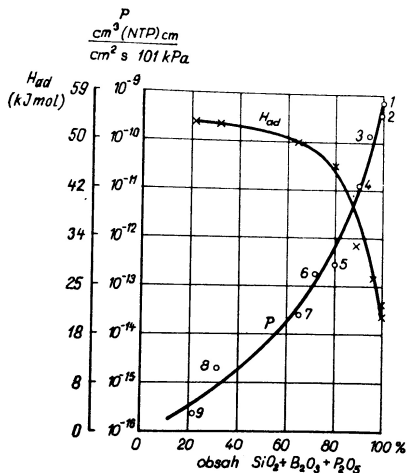
$$Q_1 = I_1 \tau = \frac{n_{r2} D}{L} \tau = \frac{Dr}{L} P_2^u \tau$$



10

¹⁰J. 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 ₂ | B ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Σ | Al ₂ O ₃ | PbO | Na ₂ O + K ₂ 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 ¹⁾ | 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} Pa . Parciální tlak He ve vzduchu je $P_{\text{He}} = 0,5 \text{ Pa}$

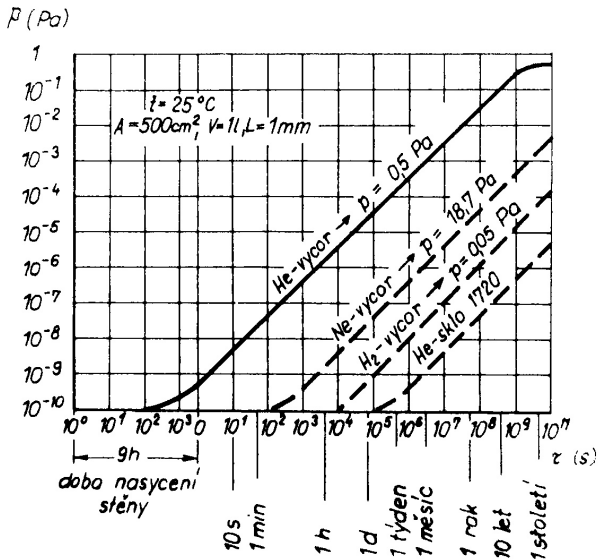
$$I = I_1 A = P_p \frac{P_{\text{He}}}{L} A$$

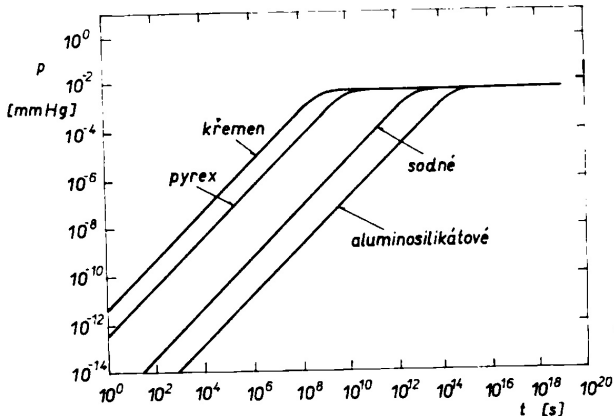
$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{PV}{\tau}$$

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

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

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





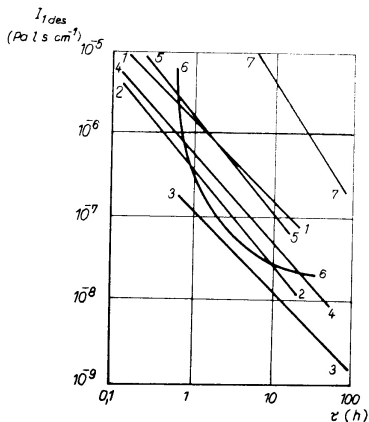
Obr. 5-9b. Vzrůst parciálního tlaku hélia v čase v systémech téže velikosti z různých druhů skla.

Desorpční proud z různých povrchů

Důležitá je teplotní a vakuová historie látek vakuové aparatury. Uvádí se I_{1des} a směrnice α_1 pro různé časy např. pro $\tau_1 = 1 h$ a $\tau_4 = 4 h$

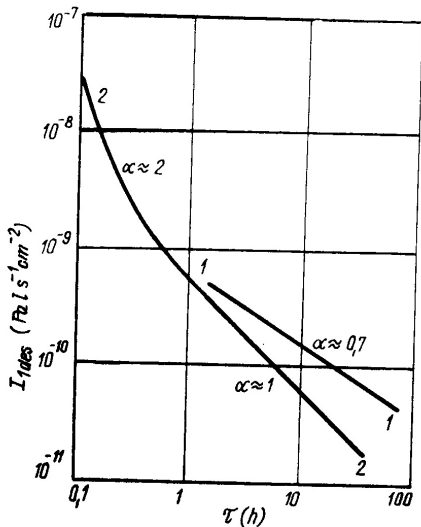
Tab. 3.18. Intenzita desorpce $I_{1 \text{ des}}$ ($10^{-5} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) za 1 h a za 4 h od počátku čerpání a koeficienty α_1 a α_4 některých látek při $T \approx 300 \text{ K}$. (Orientační hodnoty, podle Daytona a kol., 1959)

| Látka | Doba od počátku čerpání | | | |
|--|-------------------------|------------|------------------------|------------|
| | 1 h | | 4 h | |
| | $I_{1 \text{ des}(1)}$ | α_1 | $I_{1 \text{ des}(4)}$ | α_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 | – | – |

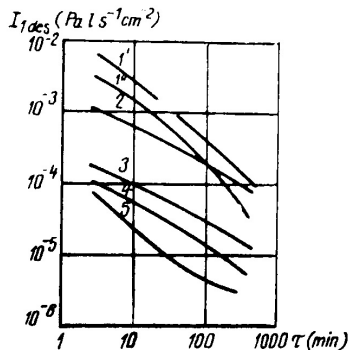


Obr. 3.26. Závislost intenzity desorpce $I_{1 \text{ des}}$ na čase τ pro různé kovy při $T \approx 300 \text{ K}$ (podle Schrama, 1963)

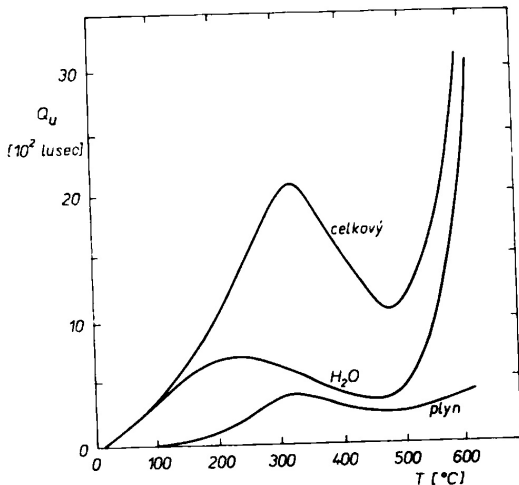
1 – chromniklová nerezavějící ocel Z3CN s nepracovaným povrchem; 2 – ocel Z3CN elektrolyticky vyleštěná; 3 – ocel, vyleštěná skleněnými kuličkami; 4 – měkká ocel poniklovaná a vyleštěná; 5 – vysoce čistá měď elektrolyticky vyleštěná; 6 – hliník; 7 – dural



Obr. 3.27. Závislost intenzity desorpce $I_{1,des}$ na čase τ pro borokřemičité sklo M02A při $T_s = 300$ 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 .