



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Mgr. Marek Kučera

Štúdium transportných vlastností elektrónov v plynných zmesiach

Autoreferát dizertačnej práce na získanie akademického titulu

philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:
4.1.6 Fyzika plazmy

Bratislava 2013

**Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia
Na Katedre experimentálnej fyziky Fakulty matematiky, fyziky a informatiky
Univerzity Komenského v Bratislave.**

Predkladateľ: **Mgr. Marek Kučera**
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Univerzity Komenského
Mlynská dolina 842 48 Bratislava

Školiteľ: **Dr. Michal Stano, PhD.**
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Univerzity Komenského
Mlynská dolina 842 48 Bratislava

Oponenti: **Doc. RNDr. František Krčma, PhD.**
Vosoké učení technické v Brne, Fakulta chemická

prof. RNDr. Ján Urban DrSc.
Univerzity Komenského, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

Mgr. Jaroslav Kočíšek, PhD.
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná o h
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia
vymenovanou predsedom odborovej komisie.**

vo vednom odbore 4.1.6 Fyzika plazmy

**na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského, Mlynská dolina 842
48 Bratislava, v miestnosti č. F2 51.**

Predseda odborovej komisie: prof. RNDr. Štefan Matejčík, DrSc.
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky fyziky a informatiky
Univerzita Komenského
Mlynská Dolina
842 48 Bratislava 4

Úvod

Numerické simulácie v súčasnosti zohrávajú stále významnejšiu úlohu nielen vo výskume v oblasti fyziky plazmy, plazmových technológií a elektrických výbojov, ale aj v ostatných výskumných odvetviach. Je to spôsobené hlavne dostupnosťou výkonných počítačov, ich spájaním do výpočtových klastrov a možnosťou paralelného spúšťania jednotlivých výpočtov. Aby numerická simulácia mohla viesť k správne výsledku, je nutné vychádzať zo správnych vstupných parametrov. V obore fyzika plazmy je zvyčajne potrebné mať presné informácie o pohybe a zrážkach jednotlivých typov častíc. Keď do simulácie vstupujú zrážky častíc, je potrebné poznať parametre, ktoré danú zrážku opisujú. Medzi základné parametre opisujúce zrážku častíc patrí účinný prierez, ktorý v podstate hovorí o pravdepodobnosti, s akou daná zrážka alebo reakcia nastane.

Makroskopicky sa všetky typy zrážok prejavia v parametroch opisujúcich transport častíc. K základným transportným parametrom patrí distribučná funkcia energie elektrónov, driftové rýchlosti, koeficienty difúzie a rýchlostné konštanty pre rôzne typy reakcií ako ionizácia, disociácia, záchyt elektrónov, elektronické, rotačné a vibračné excitácie.

Keďže účinné prierezy pre rôzne typy procesov sa získavajú rôznymi metódami, tieto údaje sú často nekompletné alebo nie sú konzistentné. Pre overenie alebo doplnenie dát o účinných prierezoch má preto veľký význam meranie transportných vlastností elektrónov v danom plyne a ich porovnanie s vypočítanými hodnotami. Pokiaľ sú zistené rozdiely, vstupné dáta o účinných prierezoch možno upraviť tak, aby výsledky numerických simulácií boli v súlade s experimentom. Takto upravené dáta možno následne s vyššou spoľahlivosťou využiť aj pri simulácii takých procesov, kde súlad so skutočnosťou možno overiť len ťažko, prípadne vôbec.

V tejto práci sme sa venovali meraniu dvoch transportných parametrov elektrónov. Porovnaním získaných výsledkov s numerickými simuláciami možno overiť, prípadne upresniť, účinné prierezy pre neelastické zrážky elektrónov s molekulárnou prímiesou pri nízkych energiách elektrónov. Jedná sa najmä o účinné prierezy pre rotačné a vibračné excitácie molekúl.

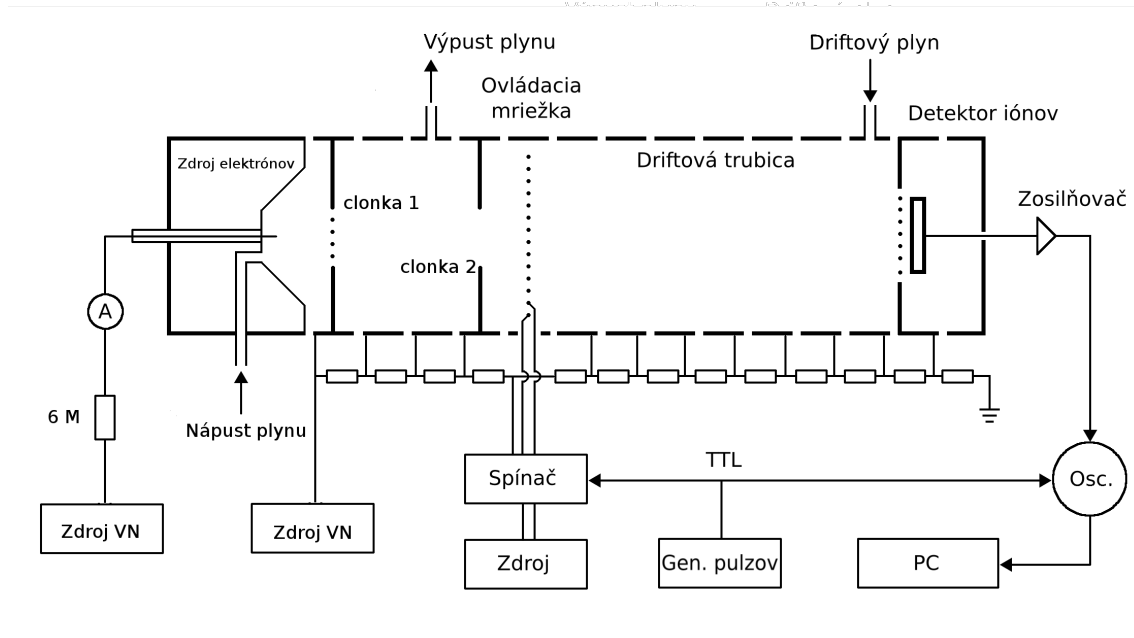
Prvým bolo meranie driftovej rýchlosti elektrónov v plynných zmesiach. Driftová rýchlosť je pomerne dobre merateľným transportným parametrom a jej hodnoty možno v kvalitnom experimente získať s vysokou presnosťou. V práci sme sa venovali skúmaniu driftovej rýchlosti v argóne s malými prímiesami molekulárnych plynov. Táto práca je motivovaná skutočnosťou, že malé prímеси molekulárnych plynov majú zásadný vplyv na transportné vlastnosti elektrónov v argóne.

Druhým skúmaným parametrom bola rýchlostná konštanta pre záchyt elektrónov na molekuly pri atmosférickom tlaku. Za účelom overenia experimentálnych metód a použitej metodiky vyhodnotenia sme uskutočnili merania rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov na kyslík s použitím dusíka ako nosného plynu. Na vyhodnotenie sme použili tri rozličné metódy a výsledky z nich sme navzájom porovnali a taktiež porovnali s referenčnými dátami. Jedna z použitých metód je pôvodná a podľa našich poznatkov nebola doposiaľ publikovaná.

Experiment

Cieľom tejto práce je štúdium transportných vlastností elektrónov v zmesiach plynov, konkrétne driftovej rýchlosti elektrónov a rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov. Výskum sa uskutočnil na aparátúre určenej na skúmanie transportných vlastností elektrónov, ktorá je odvodená z iónovej pohyblivostnej spektrometrie [1]. Aparatúra bola vyvinutá a postavená na Katedre experimentálnej fyziky Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského [2, 3]. Celková konfigurácia aparátúry je zobrazená na obr. 12. Voľne elektróny, ktorých vlastnosti sme študovali, boli generované pomocou výboja v konfigurácii hrot – rovina. Elektróny po vytvorení kontinuálne prechádzajú pod vplyvom homogénneho elektrického poľa k ovládacej mriežke. Tu nastáva prerušenie ich toku a do driftovej trubice vstupujú vo forme pulzov. Po prechode driftovou trubicou dopadajú na kolektor. Predtým ako tok elektrónov dosiahne ovládaciu mriežku, prechádza cez dve clonky, ktoré majú za úlohu zabrániť prenikaniu plynov z komory výboja do driftovej trubice a opačne. Clonky slúžia tiež na obmedzenie elektronového prúdu a z neho vznikajúceho priestorového náboja. Aparatúra pozostáva z mechanických komponentov, ktoré sú konštrukčne zostavené tak, aby na seba navzájom nadväzovali a zároveň, aby zabránili natekaniu vzduchu do aparátúry. Tým sa docielilo, že použité plyny vysokej čistoty nebudú kontaminované nežiaducimi nečistotami. Pri štúdiu driftových rýchlostí elektrónov je driftova

trubica plnená študovanou zmesou plynu a na výstupe pozorujeme priebeh elektronového prúdu v čase. Pri určovaní rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov pozorujeme okrem elektronového aj časový prebeh iónového prúdu, z ktorých určíme hľadanú konštantu.



Obr. 1: Schematické zobrazenie.

Ako zdroj elektrónov je použitý výboj, ktorý je zostavený v konfigurácii hrot rovina. Použitý volfrámový drôt ma priemer $125 \mu\text{m}$ a od roviny je vo vzdialenosti 5 mm . V rovine je vytvorený otvor, ktorým elektróny prechádzajú pod vplyvom homogénneho elektrického poľa do ďalších častí aparatury. Clonka zároveň bráni prieniku plynu z driftovej trubice do komory zdroja elektrónov. Pri použití plynov argón a dusík, ktoré nemajú kladnú elektronovú afinitu, výboj nie je schopný tvoriť záporne ióny a nedochádza tak k vytvoreniu korónového výboja [4]. Na zapálenie výboja sme využívali dva vysokonapäťové zdroje, jeden pripojený na hrot a druhý na rovinu, ktorý zároveň v driftovej trubici vytvoril pomocou odporového deliča homogénne elektrické pole. Výboj sme prúdovo stabilizovali a udržiavali na hodnote $100 \mu\text{A}$. Za komorou výboja sa v aparature nachádza komora, v ktorej je umiestnený výpust plynov, ktoré sa sem dostávajú z driftovej trubice a z komory výboja.

Veľmi dôležitú časť zariadenia tvorí ovládacia mriežka, ktorej účelom je vpúšťanie elektrónov do driftovej trubice v presne definovaných časových intervaloch. Tuto mriežku navrhli a popísali Bradbury a Nielsen [5]. Mriežka je zložená z tenkých, paralelných vodičov

uložených v jednej rovine. Vodiče su galvanicky spojené do dvoch skupín tak, že sa striedajú vodiče z jednej a z druhej skupiny.

Privedením kladného a záporného potenciálu na skupiny vodičov vzniká priečne elektrické pole, ktoré má za následok zmenu dráhy nabitých častíc prichádzajúcich na ovládacie mriežky. Tieto častice odklonené z pôvodného smeru potom zanikajú na vodičoch ovládacej mriežky opačnej polarít. V priepustnom stave je potenciál na všetkých vodičoch mriežky rovnaký a nabité častice prechádzajú mriežkou plynulo, bez zmeny smeru. Doba otvorenia ovládacej mriežky je upravovaná podľa potreby merania.

Pri meraní rýchlostí elektrónov sme použili kratší čas otvorenia ovládacej mriežky aby sme dosiahli čo najvyššiu presnosť merania. Hodnoty boli v rozsahu 0,5 – 2,0 μ s. Pri meraní rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov bola potrebná vyššia intenzita elektrónového a iónového prúdu preto bol čas otvorenia ovládacej mriežky v rozsahu 0,5 – 1,0 ms.

Po prechode elektrónov a iónov ovládacou mriežkou vstupujú tieto do driftovej trubice, kde driftujú svojimi driftovými rýchlosťami. Driftová trubica je zakončená kolektorom na meranie prúdu, pred ktorým sa vo vzdialenosti 1 mm nachádza mriežka. Táto mriežka (angl. aperture grid) slúži na odtienenie náboja, ktorý prichádza na kolektor, ale ešte nie je v jeho tesnej blízkosti. Týmto spôsobom je možné merať iónový a elektrónový prúd s malým skreslením. Celková dĺžka driftovej trubice, meraná od elektrických vodičov ovládacej mriežky až po kolektor je 111 mm. Driftová trubica je zložená z mosadzných krúžkov s vnútorným priemerom 50 mm, ktoré sa striedajú s teflónovými krúžkami, ktoré slúžia na elektrickú izoláciu. Celý systém mosadzných a teflónových krúžkov držia pokope závitové tyče, čím je dosiahnutá jednak mechanická pevnosť a tiež hermetické utesnenie.

Elektricky nabité častice sa v aparátúre pohybujú pod vplyvom homogénneho elektrického poľa ktoré je vytvorené odporovým deličom. Hodnota redukovaného elektrického poľa E/n je okrem intenzity elektrického poľa daná aj koncentráciou plynu n , ktorá závisí od tlaku a teploty podľa stavovej rovnice. Všetky merania boli uskutočnené pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote. Keďže merania boli uskutočnené počas dlhšieho časového obdobia hodnoty tlaku aj teploty sa menili. Preto bolo potrebné zabezpečiť ich presné meranie. Meranie tlaku bolo zabezpečené pomocou kapacitného vákuometra výrobcu Pfeiffer Vacuum typ CMR 361. Meranie teploty plynu na výstupe z driftovej trubice sme uskutočnili pomocou termočlánku typu K, pripojeného k digitálnemu teplomeru od firmy Volcraft. Požadovanú hodnotu E/n sme dosiahli privedením zodpovedajúceho napätia na Clonku 1. Presné meranie privedeného napätia bolo uskutočnené pomocou vysokonapäťovej

sondy s deliacim pomerom 1000:1, model Pinter HVP-40, pripojenej k digitálnemu multimetru Keithley model 2000.

Elektrický prúd vznikajúci dopadom nabitých častíc na kolektor bol privedený na prúdovo-napäťový zosilňovač. Keďže tento prúd dosahuje hodnoty na úrovni 10 - 1000 pA, bolo potrebné použiť zosilňovač s vysokým zosilnením, pričom zosilnenie je možné meniť. Vo všeobecnosti platí, že s rastúcim zosilnením sa znižuje rýchlosť, ktorou zosilňovač reaguje na zmeny vstupného prúdu, alebo sa zvyšuje šum zosilňovača. Pri každom meraní bolo potrebné zvoliť kompromis medzi zosilnením, rýchlosťou a šumom zosilňovača. Nami kladené požiadavky spĺňal zosilňovač výrobcu FEMTO *GmbH*. Použitý model DHPCA – 100 je v prevedení s premenlivým zosilnením od 10^2 až po 10^8 , je možné nastaviť či preferujeme zosilnenie s vysokou rýchlosťou, alebo nízkym šumom. Užitočnou vlastnosťou tohto zosilňovača je možnosť zmeny šírky pásma čím môžeme výrazne redukovať šum. Plná šírka pásma závisí od zosilnenia, pričom maximum je 200 MHz. V prípade potreby je možné šírku pásma znížiť na 10MHz alebo 1MHz. Po zosilnení signálu prichádza na spracovanie do digitálneho osciloskopu, kde nastáva spriemerovanie signálu. Keďže meranie sa periodicky opakuje, pomocou spriemerovania signálu dokážeme obmedziť šum, ktorého stredná hodnota je nulová.

Aparatúra pracuje v prietokovom režime a na prívod plynu využíva dva vstupy. Jedným vchádza plyn do komory výboja, teda zdroja elektrónov a slúži na zabezpečenie stabilných podmienok v komore výboja. Druhý vstup slúži na prívod plynu do driftovej trubice. Pomocou neho sa do aparatúry privádza nosný plyn a zároveň aj skúmaná plynná vzorka. Prívod plynu do driftovej trubice je umiestnený na jej konci v oblasti kolektora a následne prúdi proti smeru pohybu elektricky nabitých častíc. Prechádza driftovou trubicou, clonkou číslo 2 a dostáva sa medzi ovládaciú mriežku a komoru výboja. Tu sa nachádza výpusť plynu, ktorý súčasne slúži pre driftovú trubicu, aj pre komoru zdroja elektrónov.

Pre jednotlivé merania transportných vlastností elektrónov sa napúšťací systém líšil svojím prevedením a hlavne plynmi ktoré boli použité.

Určenie driftovej rýchlosti elektrónov

Záchyt elektrónov nastáva pozdĺž celej dĺžky trubice, od ich vstupu cez ovládaciu mriežku až po dopad na kolektor. Ich množstvo v balíku klesá exponenciálne s časom podľa nasledujúceho vzťahu:

$$[e^-]_t = [e^-]_0 \exp(-kt[M]) \quad (1)$$

kde $[e^-]_t$, $[e^-]_0$ sú koncentrácie elektrónov v čase t a v okamihu vstupu do driftovej trubice, k rýchlostná konštanta a $[M]$ označuje koncentráciu plynu zachytávajúceho elektróny. Pomocou driftovej rýchlosti elektrónov w_e a vzdialenosti d , ktorú elektróny prejdú v driftovej trubici od ovládacej mriežky, môžeme pokles množstva elektrónov v balíku popísať ako funkciu tejto vzdialenosti.

$$[e^-]_d = [e^-]_0 \exp\left(-\frac{k[M]d}{w_e}\right) \quad (2)$$

kde $[e^-]_d$ je množstvo elektrónov vo vzdialenosti d od ovládacej mriežky. Z tohto vzťahu môžeme tiež vidieť, že množstvo elektrónov v driftovej trubici klesá exponenciálne s narastajúcou vzdialenosťou. Tu nesmieme zabudnúť spomenúť difúziu ktorá ma za následok zmenu koncentrácie elektrónov a nastáva v priečnom aj v pozdĺžnom smere. Difúzia v priečnom smere mení hodnotu koncentrácie, ale plocha kolektora na ktorý elektróny dopadajú je väčšia ako plocha elektrónového zväzku. Preto pri detekcii na kolektore zaznamenáme aj elektróny z rozšíreného zväzku. Difúzia v pozdĺžnom smere je zanedbateľná. Elektróny sú do driftovej trubice vpúšťané periodicky vo forme balíkov a na kolektore meriame priebeh elektrónového prúdu. Zo známej dĺžky dráhy L a nameraného driftového času t_d môžeme určiť driftovú rýchlosť preletu elektrónu podľa vzťahu (3).

$$v_d = \frac{L}{t_d} \quad (3)$$

Výsledky

Meranie driftových rýchlostí elektrónov v zmesi argón – dusík, vodík alebo kyslík

Elektrické výboje v argóne majú široké pole aplikácií vo výskume a priemysle. [6, 7, 8]. Malé prímеси molekulárnych plynov môžu výrazne zmeniť transportné vlastnosti elektrónov v argóne. Tieto prímеси dokážu efektívne odoberať energiu elektrónov, keďže rotačné a vibračné excitačné energie molekúl sú výrazne nižšie než elektrické excitácie vo vzácnych plynach. Tieto efekty sú významné najmä pri nízkych hodnotách E/n , keď sú energie elektrónov dostatočne malé [9]. Významný vplyv majú tieto prímеси v argóne, ktorého účinný zrážkový prierez silne závisí na energii elektrónov. Pri asi 0.3 eV dosahuje tento účinný prierez hlboké minimum známe ako Ramsauer – Townsendov efekt.

Na meranie driftových rýchlostí bola použitá aparátúra, ktorá je podrobne opísaná v tretej kapitole. Pri meraní bol použitý argón čistoty 99.9996% s prímesami dusíka, vodíka alebo kyslíka čistoty 99.999%. Prímеси boli menené v rozmedzí koncentrácie od 0% do 2%. Redukované elektrické pole sa menilo v rozsahu od 0,1 Td do 2,5 Td. Merania sa uskutočnili pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote.

Namerané hodnoty transportných vlastností elektrónov môžeme porovnať s hodnotami získanými pomocou teoretických výpočtov. V teoretických výpočtoch medzi vstupné dáta patria účinné prierezy, ktoré týmto spôsobom môžeme overiť. V publikovanom článku s názvom: Effect of small admixtures of N_2 , H_2 or O_2 on the electron drift velocity in argon: experimental measurements and calculations predkladáme naše experimentálne dáta porovnané s driftovými rýchlosťami získanými pomocou troch odlišných teoretických prístupov, ktorých autormi sú N. Pinhão a D. Loffhagen, ktorí použili riešenie Boltzmanovej kinetickej rovnice [10, 11] a Z. Donkó, ktorý použil metódu Monte Carlo [12].

Prvá z troch numerických metód, s ktorými sme experimentálne dáta porovnávali, využíva predpoklad o pohybe elektrónov v ustálenom prostredí, kde ich mikroskopické vlastnosti je možné popísať časovo a priestorovo nezávislou Boltzmanovou rovnicou. V konštantnom elektrickom poli je rozdeľovacia funkcia rýchlostí elektrónov $f(\mathbf{v})$ funkciou magnitudy rýchlosti a smeru $\cos\theta$. Uhol θ je uhol medzi smerom elektrického poľa a smerom rýchlosti. Funkciu $f(\mathbf{v})$ môžeme podľa $\cos\theta$ rozvinúť do Lagrangeovho polynómu $P(\cos\theta)$. Na

pravej strane získaného vzťahu vystúpi kinetická energia, ktorú nahradíme nasledujúcim vzťahom:

$$U = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (4)$$

kde m_e je hmotnosť elektrónov a v ich rýchlosť. Opísanými úpravami dostaneme sadu rovníc, ktorú riešime využitím metódy „multiterm solution technique“ publikovanej v práci [13].

Druhý teoretický prístup na získanie driftových rýchlostí využíva priestorový gradient hustoty elektrónov a predpokladá, že po určitom čase a v dostatočnej vzdialenosti od stien sa elektróny pohybujú v hydrodynamickom režime. Distribučná funkcia rýchlostí elektrónov môže byť rozvinutá do vyšších mocnín gradientu hustoty. Táto funkcia $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ je závislá od polohy, rýchlosti a času.

Posledný z teoretických prístupov je založený na metóde Monte Carlo, ktorá simuluje pohyb elektrónov v externom homogénnom elektrickom poli. Riešenie spočíva v dvoch krokoch. Prvým je určenie trajektórií elektrónov medzi zrážkami a druhým riešenie zrážok elektrónov s atómami a molekulami plynnej zmesi. Pozície zrážok vstupujúce do výpočtu sú získané z pohybovej rovnice a transportné koeficienty považujeme za nemenné v čase.

Experimentálne získané hodnoty driftových rýchlostí v zmesiach Ar+N₂ a Ar+H₂ sú vo veľmi dobrej zhode s numerickými výsledkami. V zmesi Ar+H₂ pri hodnotách $E/n \geq 1,5$ Td a $[H_2] \geq 1\%$ sú naše dáta pod hodnotami teoretického výpočtu, napriek tomu ostávajú v rozsahu udanej chyby. V zmesi Ar+O₂ s pribúdaním O₂ pri nízkych poliach E/n dochádza k väčšej odchýlke od teoretického výpočtu. Prezentované výsledky sú porovnávané s experimentálnymi výsledkami iných autorov. Tieto zahŕňajú porovnanie s driftovou rýchlosťou v čistom argóne [14, 15, 16] a s prímiesou 0,1% a 1,0% dusíka [17]. Vo veľmi dobrej zhode sú naše dáta s hodnotami driftových rýchlostí pre koncentráciu 1,0% dusíka. Výsledky, ktoré udávame pre zmes Ar+H₂, sú porovnané s hodnotami prevzatými z prác Haddada [18] pre koncentráciu 0,5% a pre redukované elektrické pole 0,5 Td a Engelhardta pre koncentráciu 1% a 1,5% [19]. Výsledky pre zmes Ar+O₂ boli porovnávané s prácou Jeona a Nakamuru [20], ktorí merali driftovú rýchlosť v zmesi s 1,01% [O₂]. Pri hodnotách $E/n = 0,1$ a 0,15 Td a pri 1% [O₂] boli naše aj referenčné hodnoty nad numerickými výsledkami.

Toto poukazuje na nedostatočnú presnosť účinných prierezov pre neelastické zrážky s kyslíkom použitých v simuláciach a nutnosť ich korekcie.

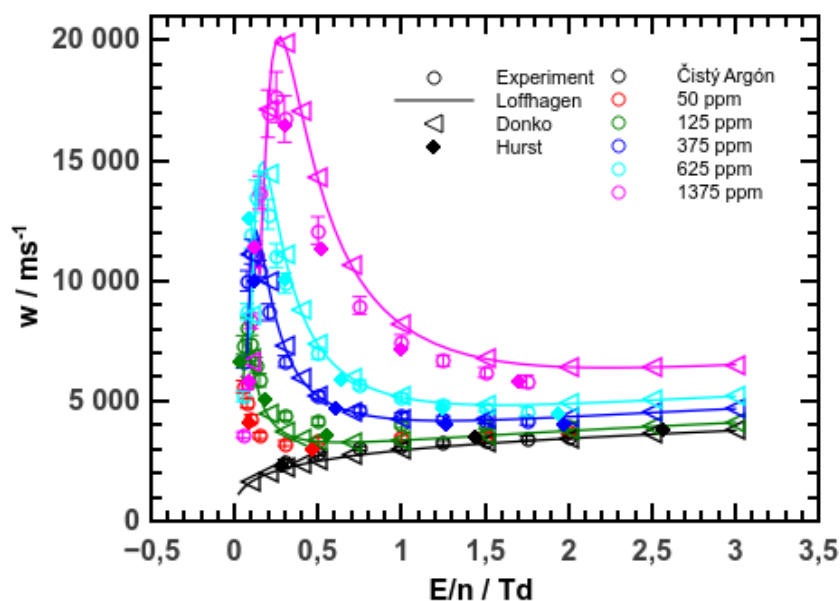
Pri všetkých troch skúmaných zmesiach sme pozorovali pokles driftovej rýchlosti s rastúcim E/n . Tento efekt je známy pod názvom záporná diferenciálna vodivosť, zaužívanou sa stala anglická skratka NDC (negative differential conductivity). Efekt NDC je spôsobený relatívnou zmenou účinného prierezu pre prenos hybnosti a účinného prierezu pre neelastické zrážky pri malých energiách elektrónov [21, 22].

Meranie driftových rýchlostí elektrónov v zmesi argón - voda

Pri ďalších meraniach driftových rýchlostí elektrónov v zmesiach plynov sme sa venovali molekule vody, ktorá je zaujímavá napríklad v oblasti atmosférického výskumu, kde je potrebné poznať účinné prierezy vody s elektrónmi. Využitie získaných parametrov je aj v priemyselných aplikáciách vodných výbojov. Ako nosný plyn bol znova použitý argón, v ktorom sú transportné vlastnosti elektrónov veľmi citlivé na prímеси molekulárnych plynov.

Experimentálne zariadenie je rovnaké ako v predchádzajúcej kapitole, líši sa len spôsobom prípravy plynnej zmesi ktorý je popísaný v kapitole 3.5.3. Experiment sa uskutočnil pri atmosférickom tlaku a izbovej teplote. Redukované elektrické pole sme menili v rozsahu 0,05 – 2,0 Td.

Meranie driftových rýchlostí sme uskutočnili tak, že sme nastavili a fixovali hodnotu koncentrácie vodných pár v driftovej trubici a následne menili redukované elektrické pole. Koncentrácia vodných pár bola stanovená podľa hodnôt koncentrácií, pri ktorých merali driftové rýchlosti elektrónov Hurst [23], s ktorým sme naše merania porovnávali. Hodnoty koncentrácie boli v rozsahu 125 – 1375 ppm vodných pár v argóne (125, 375, 625 a 1375 ppm). Tiež sme uskutočnili merania driftových rýchlostí v argóne bez prímеси vodných pár. To bolo potrebné z dôvodu overenia čistoty experimentálneho zariadenia a na získanie referenčných hodnôt. Hodnoty redukovaného elektrického poľa sme stanovili tak, aby sme pokryli oblasť v okolí lokálneho maxima w_e a tiež v rámci možností použitej aparatury. V praxi to znamenalo, že pri nízkych hodnotách E/n sme driftovú rýchlosť merali s menším krokom E/n , pri vyšších poliach bol rozostup meraných bodov väčší.



Obr. 2: Driftové rýchlosti elektrónov v zmesi argón - voda.

Namerané hodnoty driftových rýchlostí elektrónov boli porovnané s experimentálnymi hodnotami získanými Hurstom [23]. Tu sme dosiahli veľmi dobrú zhodu a aj na miestach, kde sa naše hodnoty neprekrývajú úplne, zhodujú sa v rámci chyby merania. Pozorovaný bol silný vplyv malých prímiesí vodných pár do argónu na driftovú rýchlosť elektrónov. Tento efekt sa najsilnejšie prejavil pri nízkych poliach E/n , kde sme namerali lokálne maximum w_e ako funkcie E/n , a to pri všetkých skúmaných koncentráciách pár. Za maximom nasledoval pokles driftovej rýchlosti s nárastom redukovaného elektrického poľa, efekt nazývaný záporná diferenciálna vodivosť. Polohy lokálnych maxim a prislúchajúce driftové rýchlosti elektrónov pre jednotlivé koncentrácie vodných pár sú zobrazené v nasledujúcej tabuľke:

	Koncentrácia vodných pár v argóne			
	125 ppm	375 ppm	625 ppm	1375 ppm
$E/n / \text{Td}$	0.08	0.13	0.18	0.28
w_e / ms^{-1}	7374	12 116	14 955	20 132

Table 1: Poloha lokálneho maxima driftovej rýchlosti elektrónov.

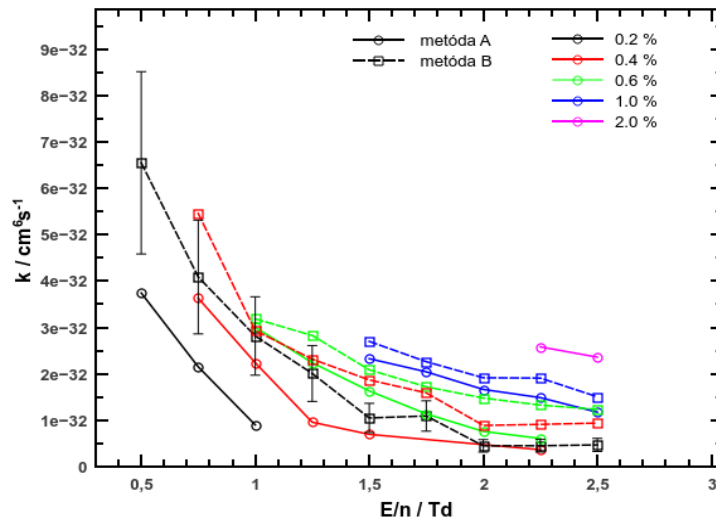
Efekt zápornej diferenciálnej vodivosti je závislý najmä od účinného prierezu pre prenos hybnosti a účinného prierezu pre neelastické procesy v danej zmesi [24]. Veľmi

priaznivé podmienky pre zápornú diferenciálnu vodivosť nastávajú v argóne s molekulárnymi prímiesami, kde neelastické procesy elektrónov s molekulárnymi prímiesami nastávajú pri energiách elektrónov, pri ktorých účinný prierez pre prenos hybnosti má prudký nárast spôsobený Ramsauer – Townsendovým efektom [25].

Naše merania boli podobne ako v predchádzajúcom publikovanom článku porovnané s numerickými simuláciami, ktoré uskutočnili Detlef Loffhagen a Nuno Pinhao riešením Boltzmanovej kinetickej rovnice. Zoltán Donko využil na výpočet driftových rýchlostí metódu Monte Carlo. Pri všetkých numerických metódach boli použité rovnaké sady účinných prierezov. Získané boli z databázy zostavenej Phelpsom [26] pre interakcie argón - elektrón a tiež z práce Yousfiho [27] pre interakcie voda - elektrón. Všetky tri numerické metódy dali takmer identické výsledky, čo demonštruje ich vysokú spoľahlivosť. Driftové rýchlosti získané pomocou numerických výpočtov dosahujú zhodu s experimentálnymi hodnotami pre množstvo vody do 625 ppm. Pri obsahu 1375 ppm vypočítané hodnoty systematicky prevyšujú namerané výsledky. Naše namerané hodnoty sú pritom naďalej v zhode s meraniami, ktoré vykonal Haddad. Výsledky numerických výpočtov sú taktiež vo vzájomnej zhode. Domnievame sa preto, že rozdiel medzi odmeranými a vypočítanými hodnotami nastáva z dôvodu nedostatočnej presnosti účinných prierezov pre neelastické zrážky elektrónov s H₂O.

Meranie rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov na molekulu O₂

Získané výsledky z meraní rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov na molekulu O₂ boli postupne vyhodnocované pomocou troch metód. Prvou je získanie zdanlivej rýchlostnej konštanty z profilu koncentrácie iónov vytvorených v driftovej trubici a ďalej ju budeme označovať ako Metóda A. Druhá použitá metóda vychádza z porovnania iónového a elektrónového prúdu a budeme ju označovať Metóda B. Rýchlostné konštanty pre záchyt elektrónov na molekulu O₂ v závislosti od redukovaného elektrického poľa E/n , získané pomocou týchto metód sú zobrazené na obr. 3.



Obr. 3: Porovnanie rýchlostnej konštanty získanej pomocou dvoch metód v aparátúre s driftovou trubicou.

Výsledky oboch metód pochádzajú z rovnakých experimentálnych dát získaných pri jednom meraní. Na obrázku môžeme vidieť, že výsledné hodnoty rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov získané jednotlivými metódami nedávajú úplne rovnaké výsledky. Dochádza medzi nimi k odchýlke, ktorá je najväčšia pri malých koncentráciách O_2 . Zväčšovaním obsahu zachytávajúcej molekuly nastáva medzi získanými hodnotami rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov menší rozdiel. Rozdiel bol tiež v rozsahoch E/n a koncentrácie O_2 , v ktorých bolo možné vyhodnotiť namerané údaje. Pri koncentrácii O_2 1%, sme pomocou obidvoch metód dostali rýchlostnú konštantu v rovnakom rozsahu redukovaného elektrického poľa. Pri vyšších koncentráciách je to len v rozsahu $E/n = 2,25 - 2,50$ Td pri 2% O_2 získané pomocou Metódy A. Pri koncentrácii kyslíka 0,2% bolo možné pomocou Metódy A získať len hodnoty zdanlivej rýchlostnej konštanty v rozsahu $E/n = 0,5 - 1,0$ Td, avšak pomocou Metódy B až v rozsahu $0,5 - 2,5$ Td.

Záver

V rámci uskutočneného výskumu, ktorého cieľom bolo štúdium transportných vlastností elektrónov v zmesiach plynov, sme sa zamerali na dva parametre. Prvým bolo štúdium driftovej rýchlosti v argóne s malými prímiesami molekulárnych plynov. K tomuto

výskumu sme boli motivovaní skutočnosťou, že malé prímеси molekulárnych plynov majú zásadný vplyv na transportné vlastnosti elektrónov v argóne. Pri analýze dát pochádzajúcich z tohto výskumu sme úzko spolupracovali s kolegami, ktorí sa zaoberajú numerickými simuláciami a na výpočet driftových rýchlostí elektrónov použili tri rôzne prístupy. Dva z nich boli založené na riešení Boltzmanovej kinetickej rovnice a jeden využíval metódu Monte Carlo.

Pomocou meraní driftových rýchlostí elektrónov v zmesiach argón a dusík alebo vodík sa nám podarilo overiť a verifikovať sadu účinných prierezov použitých k porovnaniu našich experimentálnych dát s numerickými modelmi. Zhoda experimentálnych dát a numerických výpočtov bola veľmi dobrá. Pri meraniach driftových rýchlostí elektrónov v zmesi argón a kyslík dosiahli numerické simulácie zhodu s nameranými hodnotami až po dodatočnej úprave použitej sady účinných prierezov pri energiách nižších než 0,6 eV. Získané výsledky driftových rýchlostí sme publikovali v časopise *The European Physical Journal D*. Ďalšou zmesou, ktorou sme sa pri štúdiu driftových rýchlostí zaoberali, bola zmes argónu s pridávaním vodnej pary. Pre tento experiment bolo potrebné doplniť existujúcu aparatúru systémom na presné dávkovanie vodnej pary a meranie jej množstva v skúmanej zmesi.

Druhým skúmaným parametrom bola rýchlostná konštanta pre záchyt elektrónov na molekuly pri atmosférickom tlaku. Primárne sme sa zamerali na molekulu kyslíka s použitím dusíka ako nosného plynu. Na vyhodnotenie sme použili tri rôzne metódy, z ktorých jednu uvádzame ako pôvodnú a doteraz nepublikovanú. Namerané hodnoty rýchlostnej konštanty sme porovnali s referenčnými hodnotami získanými z literatúry a rozsah koncentrácií, ako aj redukovaného elektrického poľa, sme doplnili hodnotami nameranými počas experimentu na Univerzite v Siedlciach.

Pri meraní rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov na molekulu kyslíka sme sa na začiatku zamerali na porovnanie troch rozličných metód vhodných na vyhodnotenie rýchlostnej konštanty. Metóda využívajúca Lambert-Beerov zákon sa ukázala ako nepoužiteľná pre naše merania. Lepšie sa osvedčila metóda, ktorú v roku 2004 publikoval Tabrizchi, a pomocou ktorej sme doplnili dáta získané nami vyvinutou metódou. Naša metóda sa ukázala spoľahlivejšia pri nízkych koncentráciách kyslíka, zatiaľ čo Tabrizchiho metóda umožnila vyhodnotiť rýchlostné konštanty pri vyšších koncentráciách kyslíka.

Aby bolo možné správne namerať a vyhodnotiť hodnoty rýchlostnej konštanty pre záchyt elektrónov, bolo potrebné eliminovať vplyv priestorového náboja, čo sme dosiahli

obmedzením plochy zväzku elektrónov a iónov vstupujúcich do driftovej trubice. Táto úprava nám umožnila namerať zdanlivú rýchlostnú konštantu s väčšou presnosťou.

Záverom môžeme konštatovať, že pomocou nášho experimentálneho zariadenia sa nám podarilo namerať dve základné transportné vlastnosti elektrónov v zmesiach plynov. Konkrétne driftové rýchlosti elektrónov a rýchlostnú konštantu pre záchyt elektrónov. Po vyhodnotení a porovnaní s numerickým modelom, ako aj s referenčnými hodnotami rôznych autorov, môžeme hovoriť o našom experimente ako o dostatočne spoľahlivom pre tento typ meraní. To ho predurčuje na ďalšie použitie na plyných zmesiach zaujímavých nielen pre vedu a výskum, ale aj pre rôzne priemyselné aplikácie.

Zoznam použitej literatúry

- [1] EICEMAN, G. A. - KARPAS, Z. *Ion Mobility Spectrometry*. New York: Taylor & Francis, 2005. ISBN 0-8493-2247-2.
- [2] HUSÁRIK, J. *Konštrukcia a optimalizácia pohyblivostného spektrometra*. 2005, Bratislava. Diplomová práca.
- [3] STANO, M. et al. *Ion mobility spectrometry study of negative corona discharge in oxygen/nitrogen mixtures*. In Chem. Listy. 2008, vol 102, p. 1414-1417.
- [4] SABO, M. et al. *Korónový výboj ako zdroj iónov pre iónovú pohyblivostnú spektrometriu*. In Čs. Čas. Fyz. 2009, vol. 59, p. 269-273.
- [5] BRADBURY, N. E. - NIELSEN, R. A. Absolute values of the electron mobility in hydrogen. In Phys. Rev. 1936, vol. 49, p. 388-393.
- [6] CARDOSO, R. P. et al. *Influence of trace oxygen on He(2³S) density in a He-O₂ microwave discharge at atmospheric pressure: behaviour of the time afterglow*. In J. Phys. D. 2006, vol. 39, p. 4178.
- [7] GOOSSENS, O. et al. *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation*. In Surf. Coat. Technol. 2001, vol. 142-144, p. 474-481.
- [8] HAUSER, J. et al. *Sterilization of Heat-Sensitive Silicone Implant Material by Low-Pressure Gas Plasma*. In Biomed. Instrum. Technol. 2011, vol. 45, p. 75-79.
- [9] DONKÓ, Z. - PINHÃO, N. - PINHEIRO, M. *Effect of molecular gases on the transport of electrons in argon gas*. In The 19th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases. Granada, Spain : [CD ROM].
- [10] SEGUR, P. - YOUSFI, M. - BORDAGE, M.C. *Comparisons between different methods solution of the Boltzmann equation adapted to the calculation of swarm parameters in a weakly ionised medium*. In J. Phys. D: Appl. Phys. 1984, vol. 17, p. 2199-2214.
- [11] LOFFHAGEN, D. - WINKLER, R. *Time-dependent multi-term approximation of the velocity distribution in the temporal relaxation of plasma electrons*. In J. Phys. D: Appl. Phys. 1996, vol. 29, p. 618-627.

- [12] GORDILLO-VÁZQUEZ, F. J. - DONKÓ, Z. *Electron energy distribution functions and transport coefficients relevant for air plasmas in the troposphere: impact of humidity and gas temperature*. In Plasma Sources Sci. Technol. 2009, vol. 18, p. 1-13.
- [13] LEYH, H. - LOFFHAGEN, D. - WINKLER, R. *A new multi-term solution technique for the electron Boltzmann equation of weakly ionized steady-state plasmas*. In Comput. Phys. Commun. 1998, vol. 113, p. 33.
- [14] PACK, J. L. - PHELPS, A. V. *Drift velocities of slow electrons in helium, neon, argon, hydrogen, and nitrogen*. In Phys. Rev. 1961, vol. 121, p. 798-806.
- [15] NAKAMURA, Y – KURACHI, M. J. *Electron transport parameters in argon and its momentum transfer cross section*. In Phys. D 1988, vol. 21, p. 718.
- [16] ROBERTSON, A. G. *Drift velocities of low energy electrons in argon at 293 and 90 K*. In Aust. J. Phys. 1977, vol. 30, p. 39.
- [17] HADDAD, G. N. *Drift velocities of electrons in Nitrogen – Argon mixtures*. In Aust. J. Phys. 1983, vol. 36, p. 297–303.
- [18] HADDAD, G. N. - CROMPTON, *Electron transport in Argon – Hydrogen mixtures*. In Aust. J. Phys. 1980, vol. 33, p. 975-983.
- [19] ENGELHARDT A. G. - PHELPS, A. V. *Transport coefficients and cross sections in argon and Hydrogen-Argon mixtures*. In Phys. Rev. 1964, vol. 133, p. A375.
- [20] JEON, B. H. - NAKAMURA, Y. *Measurement of drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in pure oxygen and in oxygen-argon mixtures*. In J. Phys. D 1998, vol. 31, p. 2145.
- [21] PETROVIC, Z. Lj. - CROMPTON, R. W. - HADDAD, G. N. *Model calculations of negative differential conductivity in gases*. In Aust. J. Phys. 1984, vol. 37, p. 23.
- [22] ROBSON, R. E. *Negative differential conductivity and the generalized Einstein relation*. In Aust. J. Phys. 1984, vol. 37, p. 35-44.
- [23] HURST, G. S. - O'KELLY, L. B. - BORTNER, T. E. *Dissociative electron capture in water vapor*. In Phys. Rev. 1961, vol. 123, p. 1715-1718.
- [24] PETROVIC, Z. L. - CROMPTON, R. W. - HADDAD, G. N. *Model Calculations of Negative Differential Conductivity in Gases*. In Aust. J. Phys. 1984, vol. 37, p. 23.
- [25] OPPENHEIMER, J. R. *On quantum theory of the ramsauer effect*. In National Academy of Sciences. 1928, vol. 14, no. 3, p. 261-262.
- [26] PHELPS, A. V. [online databáza], [cit. 15. 2. 2013] Dostupné na: <ftp://jila.colorado.edu/collision data>
- [27] YOUSFI, M. - BENABDESSADOK, M. D. *Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia*. In J. Appl. Phys. 1996, vol. 80. p. 6619-6630.

Abstract

The electron drift velocity in argon with small admixtures of N₂, H₂, O₂ or H₂O and electron attachment rate to O₂ were determined experimentally. The measurements were carried out at ambient pressure and weak values electric field in the range from 0.1 Td to 2.5 Td.

Experimental values of the electron drift velocity were compared with values obtained by numerical simulations using three different techniques. Very good agreement between the experimental and the calculated results was obtained for the mixtures of argon with N₂ or H₂. It confirms reliability of the experiment and numerical simulations as well as accuracy of the cross sections used for simulations. In the mixtures of Ar with O₂, values of electron drift velocity from experiment were above the numerical values. It indicates the inaccuracy of cross sections for inelastic collisions with oxygen for energy smaller than 0.6 eV.

Measurements of electron drift velocity in argon with water vapour admixtures up to 625 ppm were in good agreement with numerical simulations. When the content of water vapour admixtures was higher the experimental data were below the data obtained by numerical simulations. We observed a decrease of the drift velocity with increase of the reduced field E/n in all studied mixtures. This effect has been known as negative differential conductivity (NDC).

Rate constant of electron attachment to O₂ in N₂ buffer gas was measured using three different methods and the results were compared. To our knowledge, one of those methods has not been published previously. Each of the methods gave correct results only in a specific range of conditions.

Zoznam publikačnej činnosti

- Stano, Michal 17% - Pinhao, Nuno 17% - Loffhagen, Detlef 17% - Kučera, Marek 17% - Donkó, Zoltán 16% - Matejčík, Štefan 16%: Effect of small admixtures of N₂, H₂ or O₂ on the electron drift velocity in argon: experimental measurements and calculations
Lit. 56 zázň., 10 obr., 1 tab.
In: European Physical Journal D. - Vol. 65, No. 3 (2011), s. 489-498
- Sabo, Martin 55 % - Páleník, Ján 10 % - Kučera, Marek 5 % - Han, Hai-Yan - Wang, Hong-Mei - Chu, Yannan - Matejčík, Štefan 20 %: Atmospheric pressure corona discharge ionisation and ion mobility spectrometry/mass spectrometry study of the negative corona discharge in high purity oxygen and oxygen/nitrogen mixtures
Lit. 23 zázň.
In: International Journal of Mass Spectrometry. - Vol. 293, No. 1-3 (2010), s. 23-27
- Sabo, Martin 50% - Okuyama, Yui 5% - Kučera, Marek 5% - Matejčík, Štefan 40%: Transport and stability of negative ions generated by negative corona discharge in air studied using ion mobility-oaTOF spectrometry
Lit. 36 zázň., 6 obr., 1 tab.
In: International Journal of Mass Spectrometry. - Vol. 334 (2013), s. 19-26
- Stano, Michal 20% - Sabo, Martin 20% - Kučera, Marek 20% - Matejčík, Štefan 20% - Han, Hai-Yan - Wang, Hong-Mei - Chu, Y. N. : Ion mobility spectrometry study of negative corona discharge in N₂/O₂ mixtures in N₂ drift gas
Lit. 13 zázň., 4 obr.
In: Acta Physica Universitatis Comenianae-New Series, Vol. 50-51, No. 1&2 (2009-2010). - Bratislava : Comenius University Press, 2010. - S. 77-83. - ISBN 978-80-223-2750-3