

# Porazdelitev atomarnega vodika vzdolž ravne cevi

## Distribution of Atomic Hydrogen Along a Tube

M. Mozetič<sup>1</sup>, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Ljubljana  
 M. Drobnič, IJS Ljubljana  
 S. Spruk, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Ljubljana  
 A. Pregelj, IEVT Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-10-15

*Prikazujemo rezultate meritev porazdelitve gostote atomarnega vodika v stekleni cevi premera 4 cm, skozi katero spuščamo mešanico molekularnega in atomarnega vodika s konstantnim pretokom  $2,2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Stopnja disociiranosti vodika ob vstopu v cev je med 5 in 10%, ob izstopu pa je navadno zanemarljivo majhna. Gostoto atomarnega vodika v cevi smo merili z gibljivo katalitično sondo. Merili smo pri različnih tlakih med 10 in 100 Pa. Ugotovili smo, da pri razmeroma visoki stopnji disociiranosti gostota atomarnega vodika vzdolž cevi pada približno linearno, medtem ko pri stopnji disociiranosti pod ~1% opazimo eksponentno odvisnost gostote H od dolžine cevi.*

*Ključne besede: atomarni vodik, stopnja disociiranosti, rekombinacija atomov*

*Distribution of atomic hydrogen density in a glass tube of the diameter of 4 cm was measured. A mixture of hydrogen atoms and molecules was leaked into a the tube which was pumped with a constant pumping speed of  $2,2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . The initial degree of dissociation was between 5 and 10%, and it was negligible low at the other end of the tube. The density of hydrogen atoms was measured with a movable catalytic probe at different pressure between 10 and 100 Pa. The relative H density was found to decrease linearly along the tube at the degree of dissociation of more than 1%, while for the lower degree of dissociation it decreased exponentially.*

*Key words: atomic hydrogen, dissociation degree, atom recombination*

### 1 Uvod

Razvoj sodobnih vakuumskih tehnologij v veliki meri temelji na uporabi neravnotežnih stanj plinov<sup>1-7</sup>. Termodinamsko neravnotežje v plinu lahko vzpostavimo tako, da molekulam dovajamo energijo na takšen način, da vzbujamo pretežno notranja energijska stanja, medtem ko ostane poprečna kinetična energija molekul (= temperatura plina) majhna. Na voljo so različni načini vzbujanja, ki temeljijo na interakciji lahkih delcev z veliko energijo s termičnimi molekulami. Za lahke delce najpogosteje izberemo fotone ali elektrone. V obeh primerih je izmenjava kinetične energije pri trku med lahkim delcem in težko molekulo zelo majhna, tako da pri neprožnem trku vzbujamo dejansko le rotacijska, vibracijska in enoelektronska stanja molekul, ali pa molekule disociiramo ali ioniziramo. S konstantnim vzbujanjem dobimo neravnotežno stanje plina, pri katerem so določena stanja molekul z veliko notranjo energijo bistveno bolj zasedena kot v termodinamsko ravnotežnem stanju. "Bistveno bolj" lahko pomeni tudi 10 velikostnih redov. Lep primer neravnotežnega stanja plina je vodik z visoko stopnjo disociiranosti molekul pri sobni temperaturi. V termodinamsko ravnotežnem stanju je stopnja disociiranosti molekul vodika pri sobni temperaturi manjša kot  $10^{-10}$ , medtem ko v plazmi zlahka dosežemo stopnjo disociiranosti  $10^{-1}$  in več<sup>8-11</sup>.

Vsak termodinamsko neravnotežni sistem teži k ravnotežju. Če izbirna pravila omogočajo relaksacijo

vzbujenih stanj z električnim dipolnim sevanjem, se sistem v zelo kratkem času povrne v termodinamsko ravnotežno stanje. Pri enoelektronsko vzbujenih stanjih, npr., preide elektron v osnovno stanje, pri čemer se izseva svetlobni kvant. Metastabilna stanja se običajno relaksirajo ob trku molekule s plinskim delcem ali s površino. Prosti atomi se lahko združijo v molekulo le, če je ob trku prisotno tretje telo, ki prevzame presežek energije. Sevalna rekombinacija dveh atomov v plinu tipa  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \nu$  je sicer mogoča, vendar malo verjetna. Pri nizkih tlakih poteka rekombinacija atomov vodika predvsem ob trkih s površino. Obstoječnost vodika z visoko stopnjo disociiranosti molekul pri nizkem tlaku je zato odvisna predvsem od intenzivnosti rekombinacije atomov na površinah<sup>12</sup>.

Verjetnost za rekombinacijo vodikovega atoma, ki prileti na površino komore, je v področju ultravisokega vakuuma odvisna predvsem od stopnje pokritosti površine s kemisorbiranimi atomi vodika. Pri srednjem in grobem vakuumu pa je površina pri sobni temperaturi vselej nasičena s plastjo kemisorbiranih atomov, zato verjetnost za rekombinacijo ni odvisna od stopnje prekritosti ali gostote toka atomov na površino, pač pa od vrste in čistosti materiala in morfologije površine<sup>12</sup>.

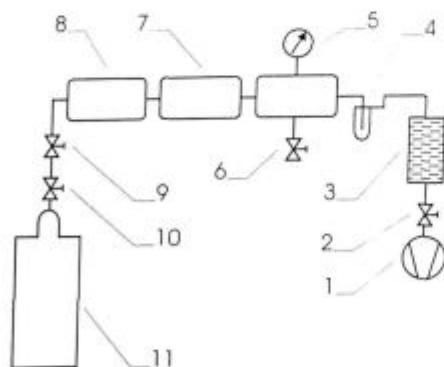
Plin, ki je v termodinamsko neravnotežnem stanju, se pri pretakanju po vakuumskem sistemu zaradi trkov atomov s površino počasi relaksira. Stopnja disociiranosti molekul vzdolž cevi, po kateri teče plin, se počasi manjša. V tem članku opisujemo meritve gostote atomov vodika vzdolž steklene cevi, ki pokažejo, kolikšno je zmanjšanje stopnje disociiranosti vodika, ki ga vodimo skozi stekleno cev.

<sup>1</sup> Mag. Miran MOZETIČ  
 Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko  
 1001 Ljubljana, Teslova 30

## 2 Meritve gostote atomov vodika

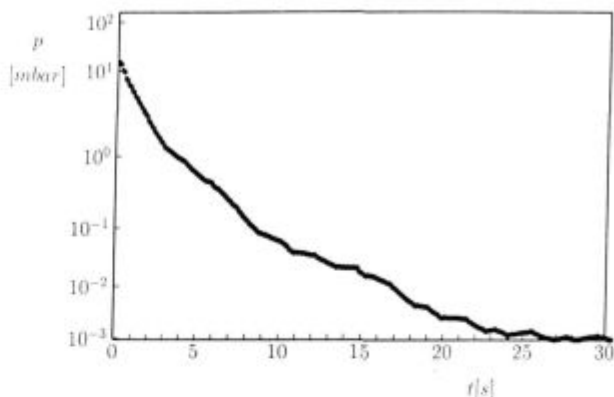
Gostoto atomarnega vodika smo merili v merilni komori vakuumskega sistema, ki je prikazan na **sliki 1**. Merilna komora je steklena cev (kovarsko steklo, Schott 8250) z notranjim premerom 36 mm in dolžino 35 cm. V merilno komoro smo vpuščali mešanico atomarnega in molekularnega vodika pri sobni temperaturi. Zadostno stopnjo disociiranosti molekul smo zagotovili v razelektritveni komori z obstreljevanjem z elektroni, ki imajo poprečno energijo okoli 5 eV, gostoto reda  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  in približno maxwellsko energijsko porazdelitev. Sistem smo črpali z dvostopenjsko rotacijsko črpalko s črpalno hitrostjo 2,2 l/s in Hopkinsovo pastjo, ki smo jo hladili s tekočim dušikom. Vse cevi med merilno komoro in rotacijsko črpalko so imele precej večjo prevodnost od črpalne hitrosti rotacijske črpalke, tako da je bila efektivna črpalna hitrost na mestu merilne komore skoraj enaka črpalni hitrosti črpalke. Tlak v merilni komori smo merili s Piranijevim vakuummetrom, ki je bil umerjen na suh zrak. Izmerjeni potek tlaka v merilni komori pri črpanju je prikazan na **sliki 2**.

V razelektritveno komoro smo vpuščali vodik skozi dozirni ventil, tako da je bil tlak v merilni komori med 0,1 in 1 mbar. Dejanski tlak v merilni komori smo izračunali tako, da smo na Piranijevem merilniku odčitani tlak pomnožili s korekcijskim faktorjem za vodik, ki je odvisen od tlaka in je prikazan na **sliki 3**. Gostoto atomarnega vodika na določenem mestu v merilni komori smo merili z nikljevo katalitično sondo. Princip delovanja sonde je opisan drugje<sup>13-14</sup>. Za meritve gostote H vzdolž cevi smo sondo namestili v stekleno cev, ki smo jo lahko pomikali vzdolž merilne komore. Konstrukcija sonde je prikazana na **sliki 4**.



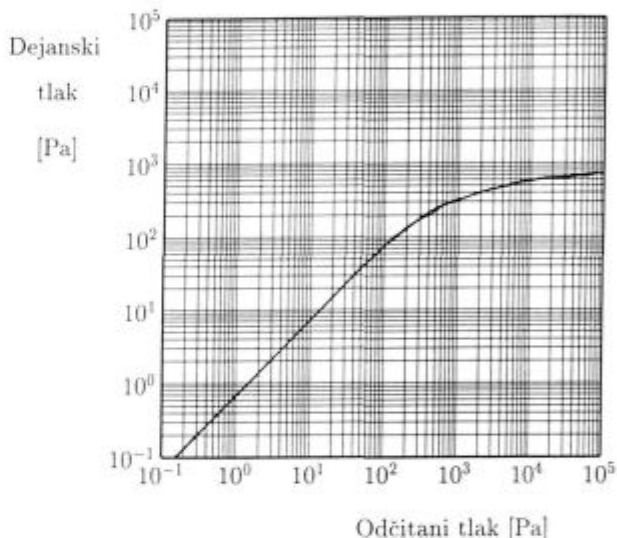
**Slika 1:** Vakuumski sistem, v katerem smo merili gostoto atomarnega vodika z gibljivo sondo. 1-dvostopenjska rotacijska črpalka, 2-visokovakuumski premi ventil, 3-past z zeoliti, 4-Hopkinsova past, 5-Piranijev vakuummeter, 6-ventil za vpust zraka, 7-merilna komora, 8-razelektritvena komora, 9-dozirni ventil, 10-reducirni ventil, 11-jeklenka vodika

**Figure 1:** Vacuum system for measurements of the hydrogen atoms density with a movable catalytic probe. 1-two stage rotary pump, 2-high vacuum valve, 3-trap filled with molecular sieves, 4-Hopkins trap, 5-Pirani gauge, 6-valve for leaking air, 7-measurement chamber, 8-discharge chamber, 9-leak valve, 10-high pressure valve, 11-hydrogen flask



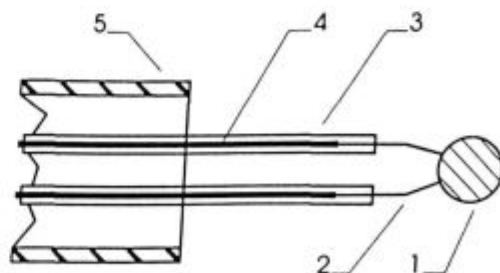
**Slika 2:** Potek tlaka v merilni komori vakuumskega sistema pri črpanju z dvostopenjsko rotacijsko črpalko in Hopkinsovo pastjo, ki je hladjena s tekočim dušikom

**Figure 2:** Pressure in the measurement chamber versus time during pumping with the two stage rotary pump and the Hopkins trap cooled with liquid nitrogen



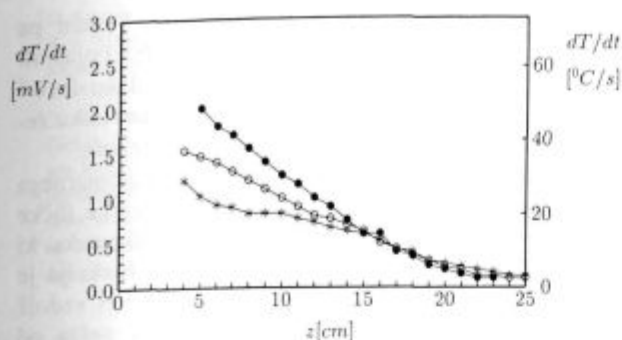
**Slika 3:** Odvisnost dejanskega tlaka molekularnega vodika od tlaka, ki ga odčitamo na Piranijevem vakuummetru

**Figure 3:** Real pressure versus pressure read at Pirani gauge



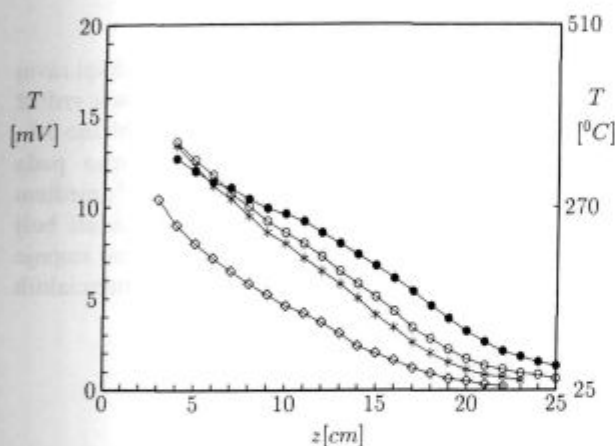
**Slika 4:** Konstrukcija gibljive sonde. 1-nikljeva ploščica, 2-žici termočlena, 3-steklena cev debeline premera 1,5 mm in debeline stene 0,1 mm, 4-nosilec iz kovarja (zlitina FeNiCo), 5-steklena cev premera 7 mm

**Figure 4:** Construction of a movable probe. 1-nickel disc, 2-žici termočlena, 3-glass tube of the diameter of 1.5 mm and wall thickness of 0.1 mm, 4-kovar rod, 5-glass tube with the diameter of 7mm



**Slika 5:** Odvod temperature nikljeve ploščice v mešanici atomarnega in molekularnega vodika pri različnih položajih sonde in moči generatorja 200 W. ● - tlak  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar

**Figure 5:** Time derivative of the temperature of nickel disc in a mixture of atomic and molecular hydrogen at different position of the probe along the tube. RF power of 200 W ● - pressure  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar.



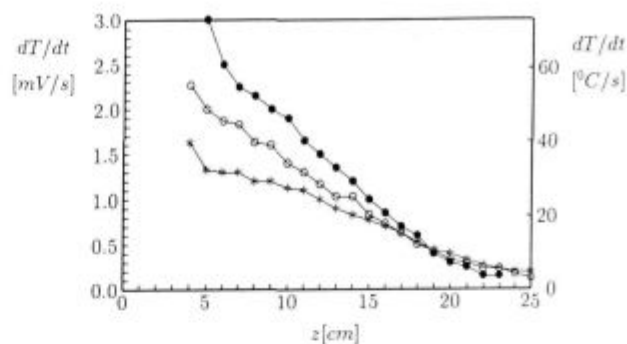
**Slika 6:** Ravnotežna temperatura ploščice iz niklja v mešanici atomarnega in molekularnega vodika pri različnih položajih sonde in moči generatorja 200 W. ● - tlak  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ◇ -  $1 \cdot 10^0$  mbar

**Figure 6:** Equilibrium temperature of the nickel disc placed in a mixture of atomic and molecular hydrogen at different position of the probe along the tube. RF power of 200 W ● - pressure  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ◇ -  $1 \cdot 10^0$  mbar

Sondo smo aktivirali po standardnem postopku, potem pa pri različnih položajih sonde v cevi izmerili odvod temperature sonde po vklopu vira atomarnega vodika in ravnotežno temperaturo sonde. Meritve smo opravili pri različnih tlakih in različnih začetnih stopnjah disociiranosti molekul vodika. Rezultati meritev so zbrani na slikah 5, 6, 7 in 8.

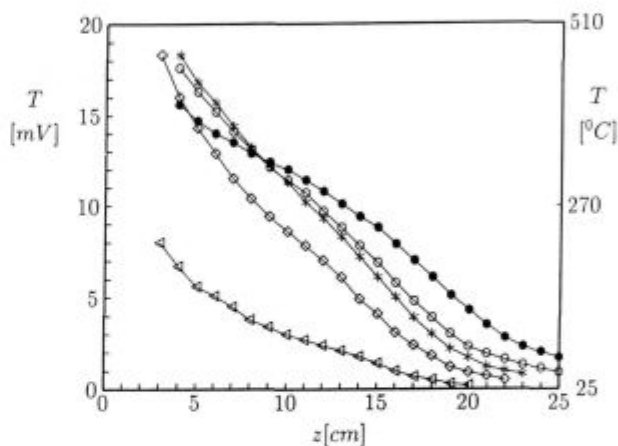
### 3 Rezultati in diskusija

Iz izmerjenih vrednosti odvodov, ki so prikazane na slikah 5 in 7, smo izračunali gostoto atomarnega vodika po enačbi<sup>14</sup>



**Slika 7:** Odvod temperature nikljeve ploščice v mešanici atomarnega in molekularnega vodika pri različnih položajih sonde in moči generatorja 300 W. ● - tlak  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar

**Figure 7:** Time derivative of the temperature of nickel disc in a mixture of atomic and molecular hydrogen at different position of the probe along the tube. RF power of 300 W ● - pressure  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar



**Slika 8:** Ravnotežna temperatura nikljeve ploščice v mešanici atomarnega in molekularnega vodika pri različnih položajih sonde in moči generatorja 300 W. ● - tlak  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ◇ -  $1 \cdot 10^0$  mbar, ◁ -  $2 \cdot 10^0$  mbar

**Figure 8:** Temperature of the nickel disc placed in a mixture of atomic and molecular hydrogen at different position of the probe along the tube. RF power of 300 W ● - pressure  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, \* -  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, ◇ -  $1 \cdot 10^0$  mbar, ◁ -  $2 \cdot 10^0$  mbar,

$$n = \frac{4M_c \rho \Delta T / \Delta t}{\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m} \gamma_0 W \pi r^2}} \quad (19)$$

Gostoto atomarnega vodika na razdalji 5 cm od ustja komore smo označili z  $n_0$ . Odvisnost  $n_0$  od tlaka in moči RF generatorja, s katerim smo vzbujali plazmo v razelektrotrivni komori, je prikazana v tabeli 1. Ko je bil generator izklopljen, je bila gostota atomov v merilni komori nemerljivo majhna. Gostoto molekul vodika v tem primeru izračunamo iz enačbe  $N = p/kT_0$ , kjer je  $N$  gostota molekul,  $k$  Boltzmannova konstanta in  $T_0$  temperatura plina. Stopnjo disociiranosti vodika definiramo kot razmerje med polovično gostoto atomov in gostoto molekul v merilni komori, ko je generator izklopljen:

$$\eta = \frac{n}{2N} \quad (2)$$

Stopnja disociiranosti molekul vodika 5 cm od ustja merilne komore je  $\eta_0 = n_0/2N$  in je prikazana v tabeli 1.

**Tabela 1:** Gostota atomarnega vodika ( $n_0$ ) in stopnja disociiranosti molekul ( $\eta_0$ ) 5 cm od ustja merilne komore pri različnih tlakih in dveh močeh RF generatorja

Tlak (mbar)	Moč generatorja (W)	$n_0 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$	$\eta_0$ (%)
$6 \cdot 10^{-1}$	200	13.7	4.7
$4 \cdot 10^{-1}$	200	10.2	5.3
$2 \cdot 10^{-1}$	200	7.1	7.2
$6 \cdot 10^{-1}$	300	20.3	7.0
$4 \cdot 10^{-1}$	300	10.1	6.9
$2 \cdot 10^{-1}$	300	9.0	9.2

Iz **tabele 1** razberemo, da je začetna gostota atomarnega vodika ( $n_0$ ) odvisna od tlaka v merilni komori in moči RF generatorja, s katerim vzbujamo plazmo v razelektrivni komori. Gostota atomov vodika je reda velikosti  $10^{21} \text{m}^{-3}$  in narašča z naraščajočim tlakom in naraščajočo močjo generatorja. Stopnja disociiranosti vodika je nekoliko manjša kot 10% in je bolj odvisna od moči vzbujanja plazme kot pa od tlaka v merilni komori.

Skladno z enačbo (1) smo izračunali gostoto atomarnega vodika pri različnih položajih sonde v merilni komori in dobljene vrednosti ( $n = n(z)$ ) normalizirali z ustreznimi vrednostmi 5 cm od ustja komore ( $n_0$ ). Odvisnost relativne gostote atomarnega vodika od položaja sonde v cevi pri treh različnih tlakih in obeh močeh RF generatorja je prikazana na **sliki 9**. Vse krivulje na **sliki 9** imajo enako obliko, vendar so med seboj premaknjene za aditivno konstanto v smeri ordinate. Premik je delno posledica nenatančnosti meritev časovnega odvoda tem-

perature sonde po vklopu RF generatorja. Vendar pa zgolj z nenatančnostjo meritve ne moremo pojasniti razmeroma visoke relativne gostote H pri tlaku  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar in velikem z. Očitno je, da je pri nižjem tlaku rekombinacija vzdolž cevi nekoliko manj intenzivna.

**Slika 9** je razvidno, da relativna gostota atomarnega vodika linearno pada vzdolž cevi. Skozi merske točke lahko potegnemo premico s smernim količnikom  $k_0$ , ki ima vrednost:  $k_0 = -0.054 \text{ cm}^{-1}$ . Linearna funkcija je dober približek za odvisnost relativne gostote H vzdolž cevi, dokler je gostota atomarnega vodika večja od približno 20% začetne vrednosti. Pri majhni relativni gostoti atomarnega vodika pa je absolutna vrednost odvoda krivulj  $n/n_0 = (z)$  manjša od  $k_0$ . Ta pojav lahko tolmačimo s šibkejšo rekombinacijo atomarnega vodika na steni merilne komore pri majhni gostoti atomarnega vodika.

#### 4 Sklep

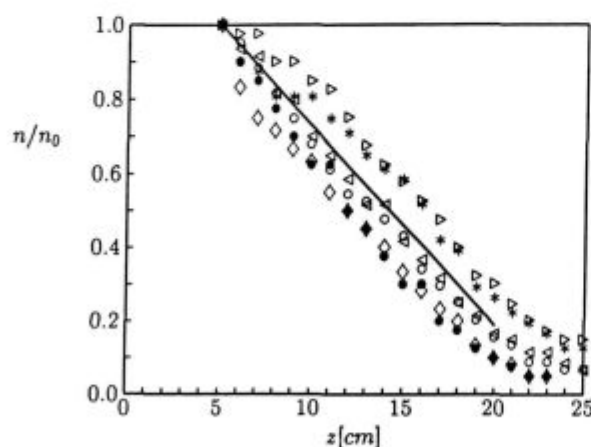
Izmerili smo gostoto atomarnega vodika v dolgi ravni stekleni cevi in ugotovili, da le ta monotono pada vzdolž cevi. Ko je stopnja disociiranosti večja od približno 1%, relativna gostota atomarnega vodika linearno pada vzdolž cevi s smernim količnikom  $-0.054 \text{ cm}^{-1}$ , medtem ko je upadanje pri manjši stopnji disociiranosti bolj položno. Dobljeni rezultati so zanimivi za oceno stopnje disociiranosti vodika med vzorci v komercialnih napravah za plazemsko čiščenje.

#### Zahvala

Delo je finančno podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Slovenije, pogodba št. 1534/96 - 1.

#### Literatura

1. I. Šorli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid and G. Liebl: Plasma processes Part 1: plasma basics, plasma generation, *Informacije Midem*, 26, 1996, 35
2. I. Šorli, W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, G. Liebl and W. Ries: Plasma processes Part 2: application in electronics, *Informacije Midem*, 26, 1996, 113
3. L. Minxu and H. F. Dylla: Reduction of outgassing rate by glow discharge cleaning, *J. Vac. Scient. Technol.*, A 13, 1995, 571
4. G. Saibene, A. Rossi, R. D. Monk, J. Orchard, P. Andrew, R. Barnsley, D. Cushing, P. J. Coad, S. Davies, K. Erents, H. Y. Guo, K. Lawson, J. Lingertat, G. Matthews, G. Sips, M. Stamp and A. Tamga: Review of vacuum vessel conditioning procedures at JET and their impact on plasma operation, *J. Nucl. Mater.*, 220, 1995, 617
5. S. J. de Boer, V. L. Dalal, G. Chumanov and R. Bartels: Low temperature epitaxial silicon film growth using high vacuum electron cyclotron resonance plasma deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1995, 2528
6. H. S. Tae, S. Y. Park, S. H. Hwang, K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang and S. A. Song: Low temperature in situ cleaning of silicon (100) surface by electron cyclotron resonance hydrogen plasma, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 13, 1995, 908
7. J. S. Montgomery, J. P. Barnak, C. Silvestre, J. R. Hauser, J. R. Nemanich: in *Ultraclean Semiconductor Processing Technology and Surface Chemical Cleaning and Passivation*, ed. by M. Liehr, M. Heyns and M. Hirose, *Mater. Sci. Soc.*, Pittsburg, 1995, 279



**Slika 9:** Normalizirana gostota atomarnega vodika vzdolž cevi ● - tlak  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, moč generatorja 200 W, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, 200 W \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, 200 W, ◇ - tlak  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, moč generatorja 300 W, △ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, 300 W, □ -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, 300 W

**Figure 9:** Normalized density of hydrogen atoms along the tube ● - pressure  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, generator power 200 W, ○ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, 200 W, \* -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, 200 W, ◇ - pressure  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar, generator power 300 W, △ -  $4 \cdot 10^{-1}$  mbar, 300 W, □ -  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, 300 W

- <sup>8</sup>D. Korzec, F. Werner, A. Brockhaus, J. Engemann, T. P. Schneider and R. J. Nemanich: Characterization of a slot antenna microwave plasma source for hydrogen plasma cleaning, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 13, 1995, 2074
- <sup>9</sup>D. K. Otorbaev, A. J. M. Buuron, N. T. Guerassimov, J. W. A. M. Gielen, M. C. M. van den Sanden and D. C. Schram: Atomic hydrogen level populations and hydrogen dissociation degree in an expanding thermal plasma, in *Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions*, edited by P. Fauchais, Begell House Inc., 1995, 135
- <sup>10</sup>M. Mozetič, M. Kveder, A. Pregelj and A. Paulin: Hydrogen plasma, *Infor. Midem*, 23, 1993, 112
- <sup>11</sup>M. Mozetič, M. Drobnič, A. Pregelj and K. Zupan: Determination of density of hydrogen atoms in the ground state, *Vacuum*, 47, 1996, 943
- <sup>12</sup>H. Wise and B. J. Wood: Gas and surface atom reaction collisions, in *Advances in Atomic and Molecular Physics*, ed. by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967, 290
- <sup>13</sup>F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič: Behavior of catalytic probes at low pressure, *Vacuum*, 44, 1993, 459
- <sup>14</sup>M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin and A. Zalar: Determination of atomic hydrogen density with catalytic probes, *Vacuum*, 45, 1994, 1095