

Meritve stopnje disociiranosti vodika s katalitičnimi sondami

Measurement of Hydrogen Dissociation Degree with Catalytic Probes

M. Mozetič¹, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko Ljubljana

M. Kveder, Fotona d.d., Stegne 7, 1000 Ljubljana

M. Drobnič, Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 1001 Ljubljana

A. Pregelj, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1001 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Opisujemo metodo za merjenje stopnje disociiranosti vodika pri sobni temperaturi. Senzor atomarnega vodika je majhna kovinska ploščica z razmeroma visokim rekombinacijskim koeficientom za reakcijo $H + H \rightarrow H_2$. Senzor je pritrjen na tanki žički termočlena. Na njegovi površini poteka rekombinacija atomov vodika, zato se senzor segreje. Temperatura senzorja je odvisna od celotnega tlaka in stopnje disociiranosti vodika. Iz izmerjenega tlaka in temperature senzorja izračunamo stopnjo disociiranosti. Z opisanim senzorjem lahko merimo stopnjo disociiranosti vodika v širokem območju tlakov od 10^{-4} Pa do 10^3 Pa, vendar pa je natančnost meritev najboljša med 10^{-2} Pa in 10^2 Pa. Opisana metoda omogoča lokalno merjenje stopnje disociiranosti vodika, senzor pa le malo vpliva na prvotno porazdelitev gostote atomov vodika. Najboljše rezultate dobimo v čistem vodiku, metoda pa je uporabna tudi v nekaterih mešanicah plinov, ki vsebujejo vodik.

Ključne besede: atomarni vodik, katalitična sonda, vodikova plazma

A method for determination of hydrogen dissociation degree at room temperature is described. A sensor of atomic hydrogen is a small disc made of a metal with a rather high recombination coefficient for the reaction $H + H \rightarrow H_2$. The sensor is connected to a pair of thermocouple wires. Due to recombination of hydrogen atoms on the disc surface, its temperature rises over the ambient temperature. The disc temperature depends on the total pressure and the degree of dissociation. The sensor can be used for determination of the dissociation degree in a wide pressure range from 10^{-4} Pa to 10^3 Pa, but it gives most accurate results in the range between 10^{-2} Pa and 10^2 Pa. The probes enable local measurements, and they cause little disturbance of the original distribution. The best results are obtained in pure hydrogen although the probes can be used also in a limited gas mixtures containing hydrogen.

Key words: atomic hydrogen, catalytic probe, hydrogen plasma

1 Uvod

V zadnji letih se raziskovalci precej ukvarjajo s študijem interakcije nevtralnih atomov vodika s kovinskimi in nekovinskimi površinami. Atomarni vodik igra ključno vlogo pri nanosu tankih plasti diamanta^{1,2}, nizkotemperaturnem čiščenju vakuumskih recipientov in elektroniki^{3,4}, ter čiščenju arheoloških predmetov^{5,6}.

Pri nizki temperaturi plina lahko dobimo veliko gostoto atomov vodika na dva načina: s termično disociacijo na močno ogreti volframski žarilni nitki^{7,8,9}, ali pa v nizkotlačni vodikovi plazmi^{10,11,12}. Zaradi enostavne metode se pri raziskovalnem delu največ uporablja termična disociacija, medtem ko pri industrijskih sistemih pogosteje uporabljamo nizkotlačno plazmo.

Za določitev gostote atomov vodika v eksperimentalni komori lahko uporabimo različne bolj ali manj natančne metode, npr. izračun¹³, spektroskopijo izsevane svetlobe¹⁴, ali pa masno spektrometrijo¹⁵. Natančnejše metode za določitev gostote atomarnega vodika temeljijo na absorpcijski spektroskopiji v vidnem in ultravijoličnem področju^{11,12,16} in na katalitični rekombinaciji atomov vodika na kovinskih površinah^{17,18}. Absorpcijska

spektroskopija je primerna za merjenje stopnje disociiranosti vodika pri najrazličnejših metodah generiranja atomarnega vodika, tudi pri visokoionizirani plazmi, vendar pa ni posebej krajevno občutljiva. Druga metoda je najprimernejša za merjenje stopnje disociiranosti v čisti mešanici H_2 in H , s primerno sondo pa lahko izmerimo tudi prostorsko porazdelitev.

2 Katalitična sonda

Gostoto atomarnega vodika merimo s katalitično sondo. Njen sestavni del je nikljeva ploščica, na površini katere poteka intenzivna rekombinacija atomov vodika. Ploščica je pritrjena na tanki žički termočlena in je nameščena v komori, v kateri merimo gostoto vodikovih atomov. V principu lahko ploščico izdelamo iz kateregakoli materiala z visokim rekombinacijskim koeficientom, vendar pa so izkušnje pokazale, da je izbira materialov precej omejena. Pri dosedanjem eksperimentalnem delu se je najbolj obnesla sonda, izdelana iz polikristalinskega niklja.

Gostoto atomarnega vodika v okolici sonde lahko izračunamo na tri načine: iz poteka temperature sonde po vklopu izvira atomarnega vodika, iz ravnovesne temperature sonde v mešanici $H_2 + H$ ali pa iz poteka temperature sonde po izklopu izvira H . Pri nizkih tlakih je pri-

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

poročljivo izračunati gostoto H iz poteka temperature sonde ob vklopu in izklopu izvira.

Ko vklopimo vir atomarnega vodika, se prične ploščica segrevati. Gostota toka delcev na površino je:

$$j = \frac{1}{4}nv, \quad (1)$$

kjer je n gostota atomov vodika v okolici sonde, v pa njihova poprečna velikost hitrosti:

$$v = \sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \quad (2)$$

Vsak atom prinaša površini energijo $(1/2 W_v) \times \gamma$. W_v je vezavna energija molekule vodika, γ pa verjetnost za rekombinacijo. Faktor $1/2$ je zato, ker je molekula vodika sestavljena iz dveh atomov.

Atomi vodika, ki priletijo na površino, prinašajo ploščici energijski tok:

$$P = \frac{1}{2}W_v j 2\pi r^2, \quad (3)$$

kjer je $2\pi r^2$ celotna površina sonde.

Sprememba notranje energije ploščice v časovni enoti je:

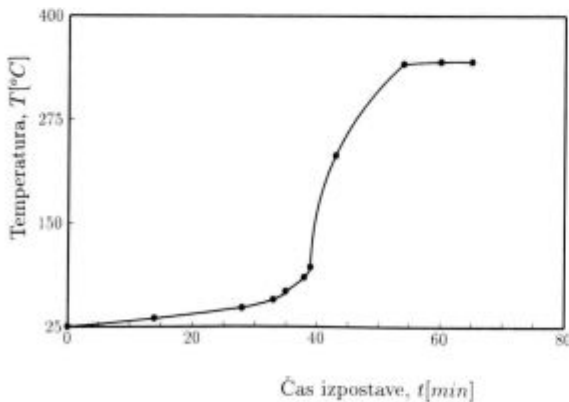
$$\frac{\Delta W_n}{\Delta t} = M c_p \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (4)$$

kjer je M masa ploščice in c_p specifična toplota materiala, iz katerega je izdelana ploščica. Ker je na začetku razlika med temperaturo ploščice in okolice majhna, lahko zanemarimo ohlajanje, zato velja $P = \Delta W_n / \Delta t$ ali

$$\frac{1}{2}W_v j 2\pi r^2 = M c_p \frac{\Delta T}{\Delta t}. \quad (5)$$

Enačbo preuredimo in upoštevamo še (1) in (2) in tako dobimo enačbo (6):

$$n = \frac{4M c_p \Delta T / \Delta t}{\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \gamma W_v \pi r^2} \quad (6)$$



Slika 1: Povečanje temperature nikljeve sonde med njeno aktivacijo pri tlaku 0,8 Pa

Figure 1: Increase of nickel probe temperature during its activation at the pressure of 0.8 Pa

Po nekem času postane temperatura sonde tako visoka, da ohlajanja ne moremo več zanemariti in enačba (6) ne velja več. Po daljšem času postane temperatura ploščice konstantna. Tedaj je energijski tok na sondo enak toku, ki iz nje odhaja. Sonda se ohlaja zaradi toplotne prevodnosti okoliškega plina, sevanja in odvajaja toplote po žicah termočlena. Vse tri prispevke lahko izračunamo in dobimo za stopnjo disociiranosti χ^{19} :

$$\chi = \frac{3k\alpha\Delta T}{\sqrt{2}\gamma W} + \frac{(1-\alpha)\sigma(T_s^4 - T_0^4)\sqrt{2\pi k T_0 m_a}}{p\gamma W} + \frac{2\lambda\Delta T\pi r^2\sqrt{2\pi k T_0 m_a}}{p\gamma W l A_p} \quad (7)$$

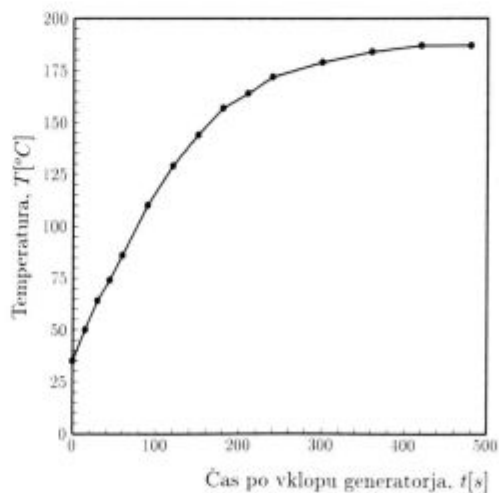
Sonda, ki je izpostavljena atomarnemu vodiku, se torej segreje do neke temperature T (značilno nekaj 100°C). Okoliški plin ima približno sobno temperaturo. Pri konstantni temperaturi je energijski tok na sondo P enak energijskemu toku s sonde. Energijski tok s sonde pri konstantni temperaturi lahko tudi izmerimo. Ko izklopimo izvir atomarnega vodika, začne temperatura ploščice padati. Sprememba notranje energije (= energijski tok s sonde) je $M c_p dT/dt$, kjer je dT/dt časovni odvod temperature takoj po izklopu vira atomarnega vodika.

Podobno kot v enačbi (5) lahko izračunamo stopnjo disociiranosti vodika v okolici sonde:

$$\chi = \frac{kT_0}{P} \frac{4M c_p dT/dt}{\sqrt{\frac{8kT_0}{\pi m}} \gamma W_v \pi r^2} \quad (8)$$

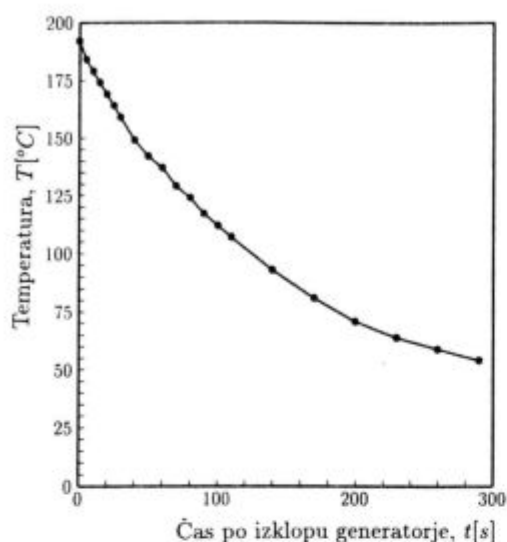
3 Meritve

Za merjenje gostote atomarnega vodika smo uporabili visokovakuumske sistem, ki je podrobneje opisan drugje¹⁸. Končni tlak v sistemu je reda 10^{-3} Pa. Merilno komoro smo izdelali iz kovarskega stekla, za izvir atomarnega vodika pa smo uporabili nizkotlačno razelek-



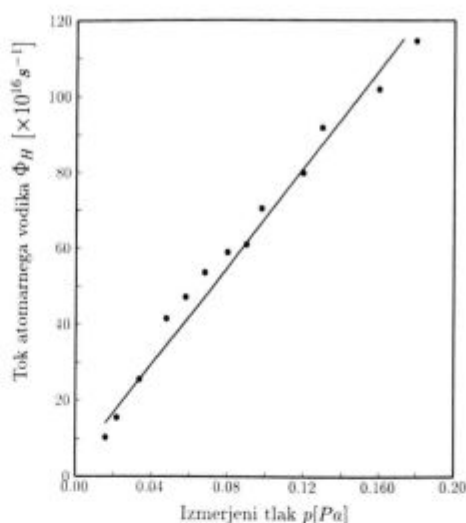
Slika 2: Ogrevanje nikljeve sonde pri tlaku 0,07 Pa. Pri času $t=0$ smo vklopili izvir atomarnega vodika

Figure 2: Heating of nickel probe at the pressure of 0.07 Pa. At $t=0$ the atomic hydrogen source was turned on



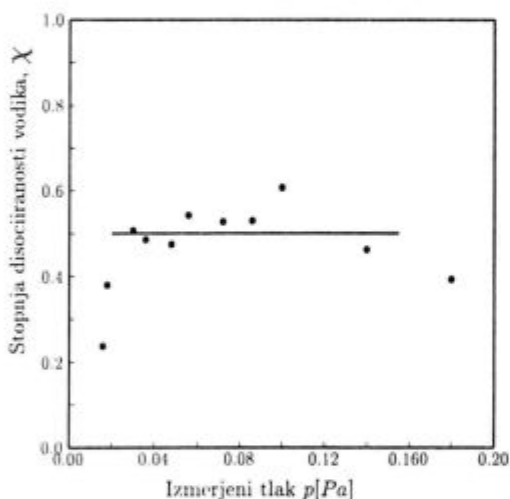
Slika 3: Ohlajanje nikljeve sonde pri tlaku 0,07 Pa. Pri času $t=0$ smo izklopili vir atomarnega vodika

Figure 3: Cooling of nickel probe at the pressure of 0.07 Pa. At $t=0$ the atomic hydrogen source was turned off



Slika 5: Pretok atomarnega vodika skozi stekleno cev na mestu, kjer je nameščena sonda

Figure 5: Atomic hydrogen flow through a glass tube at the place where the probe is mounted



Slika 4: Stopnja disociiranosti vodika v okolici katalitične sonde v odvisnosti od tlaka

Figure 4: Hydrogen dissociation degree in the vicinity of catalytic probe vs pressure

tritev. Sondo smo izdelali iz nikljeve ploščice premera 2 mm in debeline 0,1 mm, ki smo jo točkasto privarili na žici termočlena chromel - alumel premera 25 μm .

Pred prvo meritvijo smo sondo najprej aktivirali pri tlaku 0,8 Pa. Potek temperature med aktivacijo je prikazan na **sliki 1**. Po uspešni aktivaciji smo merili potek temperature sonde po vklopu in izklopu vira atomarnega vodika, in to pri različnih tlakih v eksperimentalni komori. Na **slikah 2 in 3** sta prikazani časovni odvisnosti temperature sonde po vklopu in izklopu vira H pri tlaku 0,07 Pa. Koncentracijo atomarnega vodika smo potem izračunali iz enačbe (8). Odvisnost koncentracije H od tlaka prikazujemo na **sliki 4**. Ko poznamo koncentracijo atomarnega vodika, lahko izračunamo še njegov pretok po enačbi:

$$\Phi_H = \frac{\chi p S_{ef}}{kT_0}, \quad (9)$$

kjer je S_{ef} efektivna črpalna hitrost na mestu, kjer je pritrjena sonda. Odvisnost toka atomarnega vodika od izmerjenega tlaka je prikazana na **sliki 5**.

4 Sklep

Opisali smo metodo za merjenje stopnje disociiranosti vodika. Metoda temelji na katalitični rekombinaciji atomov vodika na površinah, ki kemisorbirajo vodik. Prikazali smo meritve, ki smo jih opravili z nikljevo sondo v območju tlakov med 0,02 Pa in 0,2 Pa. V teh razmerah je stopnja disociiranosti malo odvisna od tlaka in je približno 50%. Aktivacijo sonde smo morali opraviti pri višjem tlaku, 0,8 Pa, saj je nam pri nižjih tlakih ni uspelo aktivirati. Iz meritev stopnje disociiranosti, tlaka in črpalne hitrosti smo izračunali še tok atomarnega vodika skozi merilno komoro in ugotovili, da je med 10^{17} in 10^{18} s^{-1} .

5 Literatura

- W. Piekarczyk and S. Prawer, Role of atomic hydrogen in preventing surface reconstruction and sp^2 bond formation during chemical vapour deposition of diamond, *Diamond Relat. Mater.*, 2, 1993, 41
- J. T. Glass and R. J. Nemanich, Effects of surface hydrogen on metal-diamond interface properties, *J. Appl. Phys.*, 73, 1993, 835
- Y. Matsuzaki and H. Ohtsuka, Observation of surface composition during ECR discharge cleaning in JFT-2M, *Jap. J. Appl. Phys.*, 25, 1986, L209
- F. Breclj and M. Mozetič, Reduction of metal oxide thin layers by hydrogen plasma, *Vacuum*, 40, 1990, 177
- S. Veprek, J. Elmer, C. Eckermann and M. Jurčik, Restoration and conservation of archeological artifacts by means of a new plasma chemical method, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1987, 2398

- ⁶ M. J. de Graaf, R. Severens, M. J. F. van de Sanden, D. C. Schram, H. J. M. Meijers and H. Kars, Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts, *J. Nucl. Mat.*, 200, 1993, 380
- ⁷ L. Stobinski and R. Dus, Model of atomic hydrogen adsorption on thin gold film surface, *Vacuum*, 45, 1994, 299
- ⁸ L. Stobinski and R. Dus, Atomic hydrogen solubility in thin gold films and its influence on hydrogen thermal desorption spectra from the surface, *Appl. Surf. Sci.*, 62, 1992, 77
- ⁹ I. Čadež, C. Schermann, M. Landau, F. Pichou, D. Popvič and R. I. Hall, Hydrogen recombination on metals: vibrational excitation of desorbed molecules, *Zeit. f. Physik*, D 26, 1993, 328
- ¹⁰ M. Mozetič, M. Kveder, A. Pregelj and A. Paulin, Hydrogen plasma, *Infor. Midem*, 23, 1993, 112
- ¹¹ D. K. Otorbaev, A. J. M. Buuron, N. T. Guerassimov, M. C. M. van de Sanden and D. C. Schram, Spectroscopic measurement of atomic hydrogen level populations and hydrogen dissociation degree in expanding cascaded arc plasmas, *J. Appl. Phys.*, 76, 1994, 4499
- ¹² V. Schultz, T. Bornemann, D. Wagner and H. F. Dobe, Detection of atomic hydrogen by a multiphoton lif technique, *Proc. Xth Int. Symp. Plasma Chemistry*, Bochum, 1991, 2.1-2
- ¹³ C. C. Goodyear and A. von Engel, Dissociation and ionization of hydrogen in high frequency discharges, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, 732
- ¹⁴ M. Pealat, J. P. Taran, M. Bacal and F. Hillion, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 4943
- ¹⁵ M. Mozetič, Kako uporabiti masni spektrometer za karakterizacijo plazme? *Vakuumist*, 14, 1994, 3, 29
- ¹⁶ T. Kayaiwara, M. Inoue, T. Okada, K. Muraoka, M. Akazaki and M. Maeda, Measurements of density, surface recombination coefficient, and diffusion coefficient of hydrogen atoms by L_{α} laser fluorescence spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 56, 1985, 2213
- ¹⁷ M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin and A. Zalar, Determination of atomic hydrogen density with catalytic probes, *Vacuum*, 45, 1994, 1095
- ¹⁸ F. Breclj, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Behavior of catalytic probes at low pressure, *Vacuum*, 44, 1993, 459
- ¹⁹ M. Mozetič, Karakterizacija nizkotlačnih plazem z Langmuirjevimi sondami, *magistrsko delo*, Univerza v Mariboru, 1993
- ²⁰ H. Wise and B. J. Wood, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, ed. by D. R. Bates and I. Estermann, Academic Press, New York, 1967