

# MERJENJE KOEFICIENTA REKOMBINACIJE VODIKOVIH ATOMOV NA TRDNIH POVRŠINAH

Aleksander Drenik, Alenka Vesel, Miran Mozetič

Odsek za tehnologijo površin in optoelektroniko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

## POVZETEK

Šibko ionizirana plazma je temelj pomembnih sodobnih industrijskih in raziskovalnih tehnologij kot vir prostih nizkoenergijskih atomov, primernih za obdelavo površin. Gibanje prostih atomov je pomembno tudi pri fuzijskih reaktorjih, kjer nasprotno od nabitih delcev ne čutijo vpliva magnetnega polja in se lahko po končanem pulzu prosto gibljejo po prostoru. Ena od količin, ki opisujejo interakcijo prostih atomov s površino trdne snovi, se imenuje rekombinacijski koeficient. Pomeni verjetnost, da se bo atom na površini rekombiniral. Predstavljeni so različni načini merjenja rekombinacijskega koeficienta in vrednosti, ki so jih izmerili posamezni avtorji. Opisana je uporaba katalitičnih sond pri kalorimetričnem in difuzijskem določanju rekombinacijskega koeficienta in uporaba spektroskopskih tehnik pri časovno-difuzijskem določanju tega koeficienta.

## Measuring of the recombination coefficient of hydrogen on solid surfaces

### ABSTRACT

Weakly ionized plasma is the foundation of important modern industrial and research technologies as a source of free atoms with low kinetic energy, suitable for surface engineering. Movement of free atoms is of importance also in fusion reactors. Unlike charged particles, free atoms are electrically neutral and as such are not affected by the magnetic field which enables them to move freely throughout the area. One of the quantities that describe the interaction of free atoms with solid state surfaces is called recombination coefficient. It is defined as the probability that an atom recombines on a solid state surface. Various ways of measuring recombination coefficient are described, as well as values reported by different authors. Described is the use of catalytic probes in catalytic and diffusion-based determination of recombination coefficient as well as the use of spectroscopic techniques in time and diffusion-based determination of recombination coefficient.

## 1 UVOD

V šibko ionizirani plazmi, ki se zadnje čase čedalje pogosteje uporablja tako za industrijske aplikacije (selektivno jedkanje, aktivacija površin) kot za raziskovalne namene (analiza materialov), so najpomembnejši plazemski delci prosti atomi, ki so produkt disociacije molekul plina. Ker nimajo električnega naboja, na njihovo vedenje ni mogoče vplivati z električnim poljem, ampak so občutljivi zgolj za trke z drugimi plazemskimi delci in predvsem za trke ob stene plazemskega reaktorja. O posledicah trka prostega atoma ob steno največ pove rekombinacijski koeficient stene, ki je definiran kot verjetnost, da se bo atom ob trku rekombiniral.

Poznanje rekombinacijskih koeficientov je ključno pri konstrukciji reaktorjev za šibko ionizirano plazmo, saj lahko z izbiro ustreznega materiala dosežemo, da bodo prosti atomi v primerjavi z drugimi delci razme-

roma dolgoživi oz. obstojni. V takem reaktorju lahko potem dosežemo dokaj visoko stopnjo disociiranosti ob razmeroma majhni gostoti nabitih delcev.

Rekombinacijski koeficient je prav tako pomemben pri določanju gostote atomov s katalitičnimi sondami. Kljub novim spektroskopskim tehnikam so katalitične sonde še vedno v uporabi, predvsem zaradi enostavnosti uporabe in cenovne ugodnosti.

Prosti atomi se poleg v šibko ionizirani plazmi pojavljajo tudi v drugih vrstah plazme, predvsem je zadnje čase zanimivo vprašanje vedenja prostih vodikovih atomov v fuzijskih reaktorjih. Poznanje rekombinacijskih koeficientov materialov, ki so v uporabi pri gradnji fuzijskih reaktorjev, je pomembno za vsaj kolikor toliko natančno napovedovanje vedenja prostih atomov med delovanjem reaktorja. Prav zaradi aktualnosti fuzijske teme smo namenili pozornost doslej opisanim načinom merjenja rekombinacijskega koeficienta za vodikove atome.

Določanje rekombinacijskega koeficienta je ne-ločljivo povezano z merjenjem gostote prostih atomov v plazmi. V tem prispevku samim metodam merjenja gostote atomov ne namenjamo posebne pozornosti – le toliko, kolikor je potrebno za razumevanje načina določanja rekombinacijskega koeficienta.

## 2 REKOMBINACIJSKI KOEFICIENT

Rekombinacijski koeficient – po navadi je označen z grško črko  $\gamma$  – je definiran kot verjetnost, da se bo delec, ki trči ob trdno površino, na njej rekombiniral. Čeprav še ni na splošno sprejete teorije o rekombinacijah atomov na trdnih površinah, so si avtorji večinoma enotni, da lahko rekombinacija poteka po dveh vzporednih mehanizmih.

Po Eley-Ridealovem mehanizmu se vpadni atom na površini sreča z adsorbiranim atomom. Združita se v molekulo, ki zapusti površino.

Po Langmuir-Hinshelwoodovem mehanizmu pa se v molekulo združita dva adsorbirana atoma, kar je posledica površinskih migracij adsorbiranih atomov.

Sedaj prevladuje mnenje, da je vsaj pri sobnih temperaturah Eley-Ridealov mehanizem rekombinacije odločno prevladujoč <sup>(1)</sup>.

Formalno bi morali upoštevati še tretji mehanizem, ki obravnava dogodek, ko dva atoma istočasno trčita ob isto mesto na steni in se združita v molekulo, vendar je že verjetnost dogodka, da se dva atoma

znajdeta na ustrezno majhnem mestu v ustrezno kratkem časovnem intervalu, praktično zanemarljiva.

Z rekombinacijskim koeficientom tako opišemo verjetnost za dogodek, da se bo atom združil z adsorbiranim atomom. Načeloma bi morali pri tem upoštevati še zasedenost površine oz. verjetnost, da vpadni atom na adsorpcijskem mestu dejansko naleti na adsorbiran atom, vendar je površina pri tlakih, višjih od 1 Pa, že zasičena z atomi, tako da je ta verjetnost praktično enaka 1.

Čeprav teorije, ki bi znala zadovoljivo napovedati rekombinacijski koeficient poljubne snovi, še ni, lahko podamo nekaj temeljnih ugotovitev o rekombinacijskem koeficientu. Vrednosti se ne razlikujejo zgolj za različne materiale, temveč so tudi odvisne od vrste atomov. Tako ima določeni material tipično različen rekombinacijski koeficient za atome različnih plinov.

Vrednost rekombinacijskega koeficienta pa ni odvisna samo od sestave snovi, ampak tudi od njene strukture oz. morfologije. Ker je rekombinacija površinski proces, bo hrapava površina določene snovi boljši katalizator kot gladka površina iste snovi, saj bo učinkovita površina bistveno večja. Seveda se takoj pojavi vprašanje, kako je sploh definiran rekombinacijski koeficient, kajti verjetnost za rekombinacijo se na enoto površine pravzaprav ne spremeni. Vendar pa bi morali pri opisu učinkovite površine kaj kmalu poseči po mikroskopskem merilu, medtem ko so vzorci skoraj izključno makroskopskih dimenzij. Poleg tega je učinkovito površino najbrž težko vedno dovolj dobro oceniti, zato se držimo definicije rekombinacijskega koeficienta za makroskopsko površino.

Čeprav nekateri avtorji opisujejo rekombinacijo tudi kot reakcijo drugega reda <sup>(2)</sup>, pa meritve kažejo, da je rekombinacijski koeficient parameter reakcije prvega reda, torej takšne, katere hitrost je premo sorazmerna z gostoto atomov in ne z njenim kvadratom. Tako rekombinacijski koeficient ni odvisen od tlaka oz. gostote atomov. Opis rekombinacije kot reakcije drugega reda bi nemara prišel v poštev pri nizkih tlakih ali visokih temperaturah, ko površina ni več popolnoma pokrita z adsorbiranimi atomi.

Na žalost ni dobro znano, kako temperatura snovi vpliva na njen rekombinacijski koeficient. Ugodno bi bilo, če bi se izkazalo, da temperatura ne vpliva na njegovo vrednost, vendar na podlagi dosedanjih meritev tega ni mogoče trditi. Nekatere od teh to potrjujejo, druge ne, predvsem pa temu do sedaj ni bila namenjena pretirana pozornost. Vsekakor je to primerna snov za nadaljnje raziskave, ki sicer ne bodo niti enostavne niti kratkotrajne, vendar pa bodo ugotovitve, kakršne koli že bodo, toliko bolj pomembne.

### 3 KALORIMETRIČNI NAČIN

Kalorimetrični način je edini, če uporabimo ta izraz, neposredni način merjenja rekombinacijskega koeficienta. Izvaja se s t. i. katalitičnimi sondami. Temelj delovanja katalitičnih sond je eksotermna narava rekombinacijske reakcije. Katalitična sonda je v grobem kos snovi, ki ga potopimo v plazmo. Zaradi rekombinacij na njeni površini se sonda greje in iz opazovanja njene temperature lahko določimo bodisi gostoto atomov bodisi rekombinacijski koeficient snovi, iz katere je sonda izdelana.

V atmosferi z gostoto prostih atomov  $n$ , ki se gibljejo s povprečno hitrostjo  $\bar{v}$ , bo vsak par atomov, ki se bo rekombiniral na površini, pustil količino toplote, ki ustreza disociacijski energiji vodikove molekule. To opazimo kot gretje sonde z močjo:

$$P = \frac{1}{4} \gamma \bar{v} n \frac{W_{\text{dis}}}{2} \quad (1)$$

Moč gretja lahko ocenimo na dva načina. Na enostavnejši (pasivni) način to storimo zgolj skozi opazovanje temperature sonde. Ta v svojo okolico oddaja toploto na več načinov, od katerih velja poudariti prevajanje toplote skozi obdajajoči plin in skozi ohišje sonde ter sevanje:

$$P^- = \Lambda_p S (T - T_0) + \Lambda_0 (T - T_0) + a \sigma S (T^4 - T_0^4) \quad (2)$$

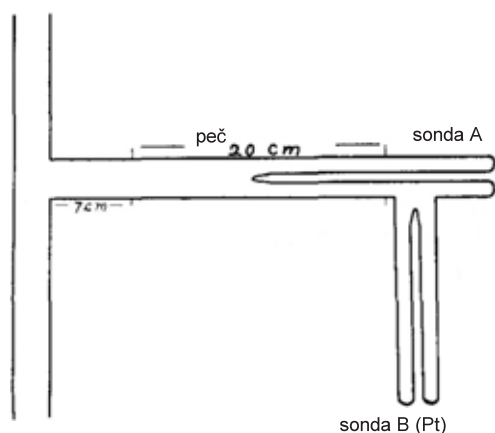
kjer smo s  $T$  označili temperaturo sonde, s  $T_0$  temperaturo okolice,  $S$  je ploščina sonde,  $\Lambda_p$  toplotna prevodnost plina,  $\Lambda_0$  kontaktna toplotna prevodnost ohišja sonde,  $a$  albedo oz. odbojnost površine sonde,  $\sigma$  pa Stefanova konstanta.

Sonda se tipično segreje za nekaj 100 °C, kar pomeni, da je prispevek sevanja zanemarljiv, o čemer se lahko prepričamo s kratkim izračunom. Toplotno prevodnost plina lahko zapišemo približno kot:

$$\Phi_{\text{plin}} = \frac{3}{8} \frac{p}{T_0} \bar{v} (T - T_0) \quad (3)$$

in je pri tlaku 100 Pa v mešanici molekul in atomov plina, v kateri je povprečna hitrost delca približno  $2 \cdot 10^3$  m/s ter temperaturi sonde 100 °C nad temperaturo plina, ki je pri sobni temperaturi, moč ohlajanja sonde okrog  $2,5 \cdot 10^4$  W/m<sup>2</sup>. Sevanje v enakih razmerah prispeva največ  $10^3$  W/m<sup>2</sup>. Pri temperaturi sonde 300 °C nad sobno temperaturo je moč ohlajanja skozi plin  $7,5 \cdot 10^4$  W/m<sup>2</sup>, s sevanjem pa  $7 \cdot 10^3$  W/m<sup>2</sup>.

Tako lahko sklepamo, da je sevanje v primerjavi z ohlajanjem sonde skozi plin (in drugimi linearnimi procesi) zanemarljiv proces, kar pomeni, da lahko obravnavamo temperaturo sonde kot količino, ki je sorazmerna z gostoto atomov oz. rekombinacijskim koeficientom.



**Slika 1:** Postavitev eksperimenta W. V. Smitha. Območje sonde z materialom, katerega  $\gamma$  so določali (sonda A), je v peči, s katero so nastavljali temperaturo sonde A. S platinasto sondo (sondo B) so določali gostoto atomov v plazmi.

Tovrstno pasivno sondo je v članku opisal W. V. Smith leta 1942<sup>(3)</sup>. Katalitična površina je bila nanesena na tanek sloj stekla, pod katerim je bil spoj termočlena, s katerim so merili temperaturo sonde oz. katalitičnega sloja. Pri merjenju so uporabili dve sondi, eno s platinastim nanosom ter drugo z nanosom materiala, katerega rekombinacijski koeficient so določali s primerjanjem signalov obeh sond. Okrog prve sonde je bila postavljena peč in s to sondo so merili odvisnost rekombinacijskega koeficienta od temperature.

**Tabela 1:** Nekateri od rezultatov, ki jih je izmeril W. V. Smith s sodelavci

Površina	Temperatura peči $T/^\circ\text{C}$	$\gamma/\gamma(\text{Pt})$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15	$3,3 \cdot 10^{-1}$
	200	$2,7 \cdot 10^{-1}$
	400	$2,2 \cdot 10^{-1}$
$\text{ZnO-Ce}_2\text{O}_3$	15	$5,3 \cdot 10^{-1}$
	200	$5,3 \cdot 10^{-1}$
	400	$5,6 \cdot 10^{-1}$
Pt	15	1
	200	1,1
	400	1,1

Podoben način merjenja  $\gamma$  je opisal M. Mozetič<sup>(4)</sup>. Katalitična sonda, ki jo opisuje v članku, je tanka okrogla kovinska ploščica, na katero je pritrjen spoj termočlena. Za določanje rekombinacijskega koeficienta nerjavnega jekla, podobno kot W. V. Smith, je uporabil dve sondi, eno iz nerjavnega jekla ter drugo iz niklja. Za vrednost rekombinacijskega koeficienta za nerjavno jeklo je izmeril 0,10.

Drugi način določanja moči gretja sonde zaradi rekombinacij je, da sondo vzdržujemo pri stalni temperaturi in merimo moč, ki je potrebna za to. Prednost te metode je, da ni pomembno, na kakšen način oddaja sonda toploto v okolico. Iz razlike moči,

ki je potrebna za vzdrževanje sonde pri isti temperaturi pred in po tem, ko začnemo vzbujati plazmo, razberemo moč, ki se na sondi sprošča zaradi rekombinacij na površini.

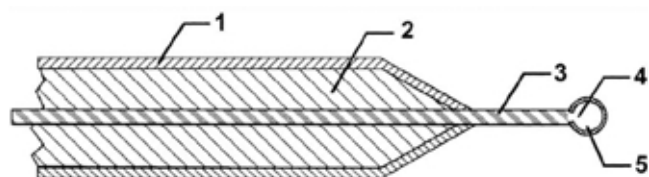
Wood in Wise opisujeta primer take sonde kot kovinsko vlakno, ki ga vpnete v Wheatstonov most<sup>(5)</sup>. Vendar pa avtorja omenjata, da se utegne zaradi delovanja vodikovih atomov na površini vlakna spremeniti temperaturna karakteristika upornosti, kar pomeni, da meritev ne more biti zelo natančna.

Bistveno izboljšavo prinese optična katalitična sonda, *Fiber Optic Catalytic Probe*, katere glavni del je na optično vlakno pritrjena majhna steklena kroglica (premera približno 0,3 mm), okrog katere je ovita tanka kovinska folija. Ob delovanju se ta folija segreje na nekaj sto stopinj kelvina in seva kot sivo telo. Del tega sevanja z optičnim vlaknom prenesemo do polprevodniškega detektorja, občutljivega za bližnjo (do 1,5  $\mu\text{m}$ ) IR-svetlobo (InGaAs). Ta izvedenka je boljša od prejšnje, ker so njene karakteristične dimenzije manjše in tako povzroči manjše motnje v gostoti okoliškega atomskega plina, hkrati pa njen signal, ker je optičen, ni občutljiv za elektromagnetne motnje<sup>(6,7)</sup>. Optična katalitična sonda je prikazana na sliki 2.

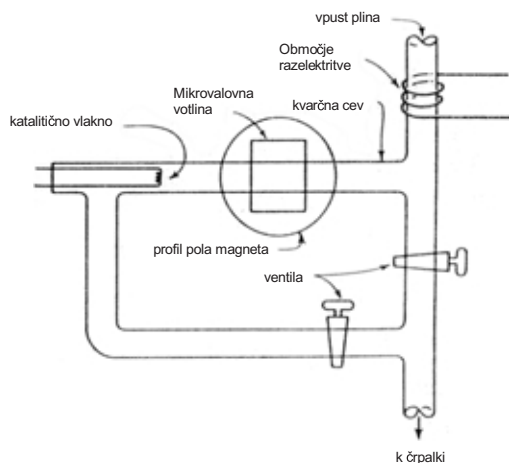
Težava kalorimetričnega načina merjenja rekombinacijskega koeficienta je, da ne merimo neposredno verjetnosti za rekombinacijo, ampak je meritev dodatno obtežena z deležem energije, ki ga je od sprostitvi disociacijske energije trdna snov spodobna absorbirati. Ta delež je opisan z akomodacijskim koeficientom  $\alpha$ . Tako ne merimo rekombinacijskega koeficienta, temveč produkt rekombinacijskega in akomodacijskega koeficienta.

Wood in Wise sta leta 1963 izmerila  $\alpha$  ob hkratni uporabi katalitične sonde in elektronske paramagnetne resonance<sup>(8)</sup>. Z EPR-spektrometrom sta določila gostoto vodikovih atomov v reaktorju, s katalitično sondo pa sta izmerila produkt  $\gamma\alpha$ , nato sta za določitev  $\alpha$  uporabila že od prej znane vrednosti  $\gamma$ . Akomodacijski koeficient sta opisala kot količino, ki je odvisna od temperature (kar povrne upanje v  $\gamma$ , ki bi bil neodvisen od temperature).

Poleg težav z nejasnostjo izmerjene količine je katalitična metoda za določanje  $\gamma$  uporabna zgolj, če



**Slika 2:** Prezrez optične katalitične sonde: 1, 2 – ohišje sonde, 3 – optično vlakno, 4 – steklena kroglica ( $\Phi = 0,3 \text{ mm}$ ), 5 – kovinska folija



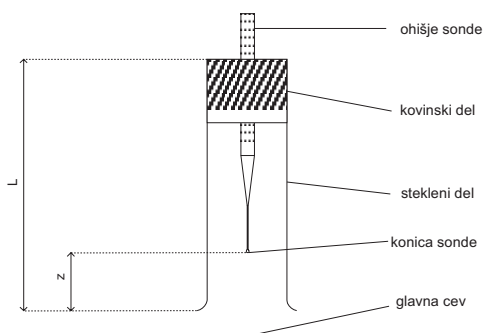
**Slika 3:** Shema postavitve eksperimenta za določanje gostote atomov z EPR. V mikrovvalovni votlini z elektronsko paramagnetno resonanco določijo gostoto vodikovih atomov, ki se nato rekombinirajo na katalitičnem vlaknu

že poznamo gostoto prostih atomov. To različni avtorji določajo na različne načine, npr. z EPR-spektroskopijo<sup>(8)</sup>, merjenjem z drugo sondo z znanim  $\gamma$ <sup>(3,4)</sup>, z razliko v tlaku pred vzbujanjem plazme in po njem<sup>(9)</sup>. Večji pomen imajo katalitične sonde pri difuzijski metodi določanja  $\gamma$ , kjer se opazuje krajevne spremembe gostote atomov, absolutna vrednost pa nima tako velikega pomena. Preden si ogledamo omenjeno metodo, pa z nekaj besedami omenimo eksperiment, ki ga je leta 1976 izvedel A. Schutte s sodelavci<sup>(9)</sup>.

**Tabela 2:** Akomodacijski koeficient v odvisnosti od temperature, kot sta ga izmerila Wood in Wise

Površina	Temperatura T/K	$\gamma$	$\alpha$
Nikelj	423	0,20	$0,60 \pm 0,11$
Volfram	443	0,07	$0,79 \pm 0,08$
	480	0,07	$0,81 \pm 0,05$
	773	0,07	$0,85 \pm 0,1$
Platina	376	0,040	$0,49 \pm 0,07$
	378	0,040	$0,57 \pm 0,07$
	558	0,079	$0,25 \pm 0,03$
	813	0,10	$0,19 \pm 0,02$

Opazovali so rekombinacijo vodikovih atomov pri nizkih temperaturah (temperature blizu vrelišča helija) kot funkcijo temperature in prisotnosti adsorbiranih vodikovih molekul na površini. Za opazovanje dogajanja na površini so uporabili dva bolometra, germanijevega in silicijevega. Ugotovili so, da je precej bolj učinkovit katalizator površina, ki je pokrita s plastmi adsorbiranih molekul. Pokritost površine se dvigne na ustrezno raven, ko se temperatura spusti pod deset stopinj kelvina, zato ima eksperiment pomen predvsem za astrofiziko, kjer so take temperaturne razmere običajne. Z rekombinacijo na hladnih



**Slika 4:** Primer postavitve sonde v stransko cev plazemskega reaktorja pri difuzijskem določanju rekombinacijskega koeficienta

površinah je mogoče pojasniti nastanek vodikovih molekul v vesolju.

#### 4 DIFUZIJSKI NAČIN

Ko govorimo o difuzijskih načinih, skoraj izključno mislimo na difuzijo po stranski cevi. V tem primeru se opazuje gostoto, natančneje, manjšanje gostote atomov v stranski cevi reaktorja z oddaljevanjem od stika z glavnim delom. Iz poteka gostote določimo katalitično dejavnost sten, od tod rekombinacijski koeficient snovi, iz katere je narejena stena. Stena je lahko tudi tulec, vstavljen v stransko cev, ali pa premaz, s katerim premažemo notranjost cevi. V obeh primerih katalitično dejavnost stene določajo lastnosti vstavljenega materiala.

Takšen način merjenja je prvi opisal W. V. Smith<sup>(3)</sup>, bolj podroben izračun sta prispevala Wise in Ablow<sup>(8)</sup> ter Motz in Wise<sup>(11)</sup>.

Model obravnava difuzijo prostih atomov po stranski veji reaktorja, pri čemer obravnava steno cevi kot ponor atomov. Pri tem velja omeniti dve stvari:

V robnem pogoju, ki upošteva steno kot ponor, se pojavlja difuzijska konstanta, ki se spreminja z gostoto (tudi zaradi spremembe proste poti atomov), zato je ta način določanja  $\gamma$  uporaben le pri majhnih stopnjah disociacije (npr. do 10 %).

Izginjanje atomov v steni je skupno delovanje rekombinacije, adsorpcije in še morebitnih drugih procesov (absorpcija, difuzija skozi steno ...), pri tem se predpostavlja, da prevlada rekombinacija, saj pri drugih hitro pride do nasičenja.

Glavna pomanjkljivost takšnega načina določanja  $\gamma$  je, da je sama meritev dolgotrajna, prav tako pa obdelava podatkov zahteva precejšnjo računsko moč, zaradi česar gre tovrstne rezultate pred pojavom razmeroma zmogljivih in poceni računalnikov jemati s "ščepecem soli".

Prednost difuzijskega načina je v tem, da se nasprotno od kalorimetričnega dejansko določa rekombinacijski koeficient, torej verjetnost, da se bo



atom na površini rekombiniral. Dodatna prednost je tudi, da natančno poznanje gostote atomov ni nujno potrebno, vsaj dokler znamo dovolj dobro oceniti prosto pot atomov. Poznati je treba le potek gostote po stranski cevi v razmerju z gostoto atomov v glavnem delu plazemskega reaktorja, kar lahko dosežemo npr. z uporabo dveh sond, pri čemer eno pomikamo vzdolž stranske cevi, druga pa je ves čas na istem mestu. Tako lahko spremljamo razmerje gostot v glavnem delu in stranski cevi reaktorja.

## 5 ČASOVNI NAČIN

Pri t. i. časovnem načinu se opazuje gostoto atomov takoj po prenehanju vzbujanja plazme. Tik po izklopu generatorja je v reaktorju  $N = nv$  prostih atomov. Ob predpostavki, da je gostota atomov v reaktorju homogena, vsako sekundo ob steno udari  $J = \frac{1}{4} n\bar{v}S$  delcev, kjer je  $S$  notranja ploščina reaktorja.

Verjetnost za rekombinacijo je  $\gamma$ , tako lahko izrazimo spremembo števila atomov s časom:

$$\frac{dN}{dt} = -\gamma J = -\frac{1}{4} \gamma \bar{v} S \quad (4)$$

Nadalje lahko opišemo časovno spreminjanje gostote atomov v reaktorju:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{1}{4} \gamma \bar{v} S \quad (5)$$

In končno rešitev:

$$n(t) = n(t=0)e^{-t/\tau} \quad (6)$$

kjer je časovna konstanta  $\frac{1}{\tau} = \frac{\gamma}{4} \bar{v} \frac{S}{V}$ .

Tipične vrednosti časovne konstante so reda velikosti 10 ms, zato je pri tem potrebna tehnika, ki omogoči dovolj hitro merjenje gostote atomov. Doslej znane kalorimetrične metode so pri tem očitno neuporabne, saj je tudi pri doslej najhitrejši tehniki (optična katalitična sonda) tipični čas meritve za nekaj redov velikosti prevelik.

Dovolj hitro merjenje gostote atomov omogočajo spektroskopske metode. A. Bouchoule & P. Ranson sta pri svojem eksperimentu uporabila pulzno ekscitacijsko metodo merjenja gostote atomov in molekul<sup>(12)</sup>.

Merjenje gostote se izvede z zaporedjem dveh radiofrekvenčnih sunkov. Prvi sunek je dolg tipično 10 ms. V tem času se vzpostavi ravnovesno stanje v plazmi, torej dosežejo gostote ionov in atomov ravnovesne vrednosti. Temu sunku sledi krajši sunek dolžine med 5  $\mu$ s in 50  $\mu$ s. V tem času se z ionizacijo molekul vzpostavi ravnovesna populacija prostih elektronov, hkrati pa je prekratek, da bi lahko ti elektroni znatno ali vsaj nezanemarljivo prispevali k

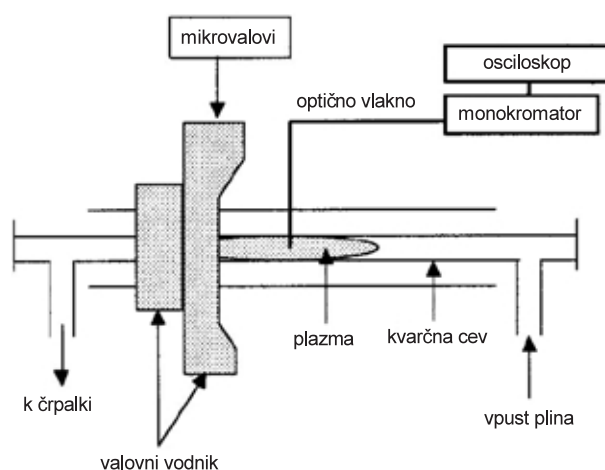
disociaciji molekul vodika. Tako je edini učinek elektronov, da vzbudijo druge plazemske delce, ki sevajo z zase značilnimi spektri. Ker je med enim in drugim sunkom po navadi med 10 ms do 20 ms, je gostota ionov v času drugega sunka že nič, tako ostanejo le še vodikove molekule in atomi. Tako je mogoče oceniti gostoto atomov in molekul.

S spreminjanjem časa med sunkoma izmerijo gostoto vodikovih atomov po izključitvi razelektritve v odvisnosti od časa.

Avtorja v članku navajata, da sta opazovala predvsem intenziteto vrha, ki pripada vzbujeni molekuli  $H_2$ . Iz razmerja intenzitet molekul v nedisociiranem plinu in v plazmi določita stopnjo disociiranosti.

Na enak način je meril rekombinacijski koeficient A. Rousseau s sodelavci<sup>(13)</sup>, ki so opisali določene izboljšave metode za merjenje gostot delcev iz prejšnjega primera, vendar je glavna težava ostala – intenziteta izsevanih črt ni odvisna zgolj od gostote opazovanih delcev, temveč tudi od izdatnosti vzbujanja, le-to pa je odvisno predvsem od gostote in temperature elektronov ter tako posledično od tlaka plina. Poleg tega vzbujenje atoma oz. molekule v stanje, katerega sevanje se opazuje, ni enostaven proces, ki bi bil posledica enega trka, temveč v to stanje pride po vrsti več trkov, seveda pri pogoju, da med tem ne preide v osnovno stanje prezgodaj. Kakorkoli, na tem mestu velja omeniti, da sta oba avtorja dobila razmeroma smiselne oz. vsaj v velikostnem redu ujemajoče se rezultate (Bouchoule  $\gamma = 2,8 \cdot 10^{-3}$  in Rousseau  $\gamma = 2,3 \cdot 10^{-3}$  za kremenovo steklo). To pojasnimo s tem, da za določanje rekombinacijskega koeficienta sama gostota atomov ni pomembna, pomembno je le, da je intenziteta izsevanih črt sorazmerna z gostoto atomov oz. da se razmerje med intenziteto in gostoto s spreminjanjem gostote ne spreminja premočno.

Težavam emisijske spektroskopije se je ognil Seigou Takashima, ki je namesto emisijske uporabil



Slika 5: Skica postavitve opreme iz eksperimenta A. Rousseauja

absorpcijsko spektroskopijo<sup>(14)</sup>. V svojem članku je opisal eksperiment, kjer so opazovali absorpcijo Lymanove črte alfa (121,6 nm).

A. Rousseau je za opazovanje časovnega spreminjanja gostote vodikovih atomov uporabil tudi aktinometrijo<sup>(15)</sup>. Aktinometriji bi lahko po slovensko rekli primerjalna emisijska spektroskopija – glavna ideja te metode je, da v plazmo vpeljemo znano koncentracijo argona, nato pa iz primerjanja intenzitet izsevanih črt atomov argona in vodika določimo gostoto vodikovih atomov. Ta metoda je sicer videti elegantna, vendar ima kar nekaj šibkih točk – poleg navadnih omejitev emisijskih spektroskopskih metod, ki temeljijo na vzbujanju plazemskih delcev s trki z elektroni, je treba poznati tudi razmerje med intenzitetama vodikove in argonove črte pri danih koncentracijah.

Posebej zanimiva je tudi metoda TALIF (Two-photon laser-induced fluorescence), ki sta jo pri svojem eksperimentu uporabila A. D. Tserepi in T. A. Miller<sup>(16)</sup>. Gre za emisijsko spektroskopijo, pri kateri pa se plazemskih delcev ne vzbujajo z elektroni, temveč z svetlobo iz laserja. Pri merjenju gostote vodikovih atomov se atom v osnovnem stanju  $1s^2S$  vzbudi bodisi v stanje  $3s^2S$  ali v stanje  $3d^2D$  z absorpcijo dveh fotonov z valovno dolžino 307 nm. Zaradi narave laserskih žarkov – ti so zbrani v razmeroma majhni točki – omogoča metoda tudi prostorsko informacijo oz. dobro krajevno ločljivost merjenja gostote atomov.

Tako je mogoče rekombinacijski koeficient oceniti iz dveh meritev, tj. iz gostotnega profila v ravnovesnem stanju plazme in iz padanja gostote po izključitvi generatorja. Čeprav si rezultati, dobljeni na omenjena načina, ne nasprotujejo in tako potrjujejo usklajenost časovnega modela s krajevnim, pa so vrednosti rekombinacijskih koeficientov vsaj za aluminij in nerjavno jeklo nižje kot pri drugih avtorjih.

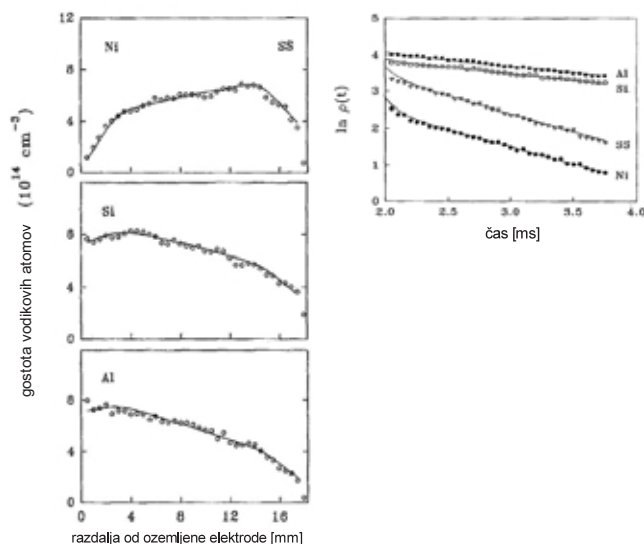
**Tabela 3:** Prostorsko in časovno določeni rekombinacijski koeficienti iz eksperimenta Tserepija in Millerja

Površina	Prostorsko določeni $\gamma$	Časovno določeni $\gamma$
Aluminij	0,18 % $\pm$ 0,03 %	0,20 % $\pm$ 0,01 %
Silicij	0,30 % $\pm$ 0,03 %	0,25 % $\pm$ 0,02 %
Nerjavno jeklo	3,0 % $\pm$ 1,4 %	4,5 % $\pm$ 0,2 %
Nikelj	18 % $\pm$ 3 %	20 % $\pm$ 9 %

Z opazovanjem vzdolžnega profila gostote atomov je določil rekombinacijski koeficient tudi Rousseau z aktinometrijo, vendar je računski model, ki ga je uporabil, neprimerno bolj preprost.

## 6 KRITIČNA OCENA

V tabelah 1–3 so navedene nekatere od vrednosti rekombinacijskih koeficientov, ki so jih zbrali



**Slika 6:** Rezultati meritev pri eksperimentu Tserepija in Millerja. Na levi je prikazan krajevni potek gostote, na desni pa časovni

omenjeni avtorji. Za posamezne materiale se vrednosti glede na avtorja razlikujejo tudi za nekaj velikostnih redov, tako da je edina splošna lastnost, ki jo lahko iz zbranih podatkov izpeljemo, ta, da je rekombinacijski koeficient za kovine reda velikosti 0,1, za druge materiale, predvsem steklo, pa je rekombinacijski koeficient reda velikosti  $10^{-3}$ . Pri člankih zgodnejšega izvora (Smith, Wood in Wise) lahko nenatančnost morda pripišemo težavam z računskim modelom, pri katerem bi morali upoštevati tudi sondo kot ponor atomov, pri kalorimetričnem načinu pa nenatančnemu določanju gostote prostih atomov. Poleg tega noben avtor ne opisuje, v kakšnem stanju je bila površina preiskovanega materiala, torej nič ne povedo o njeni hrapavosti ali gladkosti.

Zanimivo je, da sta avtorja Tserepi in Miller, kljub sodobnosti metode, dobivala bistveno nižje vrednosti kot njuni sodobniki (Mozetič, Takashima).

Resno se z odvisnostjo rekombinacijskega koeficienta ukvarjata zgolj Wood in Wise, kar jima na zelo preprost način omogoča aktivna katalitična sonda. Pri tem pa je treba upoštevati, da je signal katalitične sonde odvisen od deleža disociacijske energije, ki se absorbira v trdni snovi. Pri prvih tovrstnih meritvah sta poročala o temperaturni odvisnosti rekombinacijskega koeficienta, vendar sta kasneje opravila meritve akomodacijskega koeficienta in vsaj za platino ugotovila, da se rekombinacijski koeficient s temperaturo ne spreminja oz. vsaj ne v razponu, ki je bil naveden v prejšnjem članku.

Več zaupanja vzbujajo kasnejše meritve s časovnim načinom določanja rekombinacijskega koeficienta, ki ga omogočajo spektroskopske metode, vendar pa pride tudi tu do odmikov. Kot je že bilo omenjeno, poročata avtorja Tserepi in Miller o

bistveno nižjih vrednostih. Možno je, da do tega pride, ker površina, ki sta jo uporabila pri eksperimentu, ni bila aktivirana. Aktivacija površine po navadi pomeni, da je površina nekaj časa izpostavljena šibko ionizirani kisikovi plazmi, ki s površine očisti nekaj monoplasti organskih nečistoč in tako omogoči interakcijo atomov iz plazme neposredno z atomi oz. molekulami materiala. Tako obdelana površina ima bistveno večji rekombinacijski koeficient od neaktivirane. Vsekakor pa moramo ob omembi spektroskopskih metod omeniti, da so vse prej kot idealne, saj je določanje gostote atomov iz intenzitete spektralnih črt dvomljivo. Nazoren primer za to je aktinometrija, kjer so dobljene vrednosti kar za velikostne rede manjše od vrednosti, ki se jih dobi s katalitično sondo.

## 7 SKLEP

Rekombinacijski koeficient snovi je pomemben podatek pri načrtovanju plazemskih reaktorjev za šibko ionizirano plazmo, kjer želimo čim večjo gostoto prostih atomov oz. radikalov ter čim manjšo gostoto nabitih delcev. Vendar pa pomen rekombinacijskega koeficienta ni vezan zgolj na industrijske aplikacije, ki temeljijo na šibko ionizirani plazmi. Pri projektu ITER se pozornost namenja tudi širjenju nevtralnih vodikovih atomov po reaktorju, kjer odločilno vlogo zopet igrajo rekombinacijski koeficienti materialov, ki so v stiku s plazmo.

V zadnjih dveh desetletjih je prišlo do pojava novih metod merjenja gostote atomov v plazmi (spektroskopija, optične katalitične sonde), ki omogočajo nove načine merjenja rekombinacijskega koeficienta, vendar pa delo na tem področju še zdaleč ni končano. Predvsem je treba raziskati rekombinacijske koeficiente t. i. fuzijsko relevantnih materialov, k širšim raziskavam pa kličejo tudi luknje v poznanju odvisnosti rekombinacijskega koeficienta od učinkovite površine in temperature snovi. Dela je torej še več kot dovolj.

## LITERATURA

<sup>1</sup>A. Gelb, Shoon K. Kim, The Journal of Chemical Physics, Vol. 55, No 10, 4935–4939

<sup>2</sup>Bernard J. Wood, Henry Wise: Journal of Chemical Physics, Vol. 66 (1962), 1049–1053

<sup>3</sup>W. V. Smith, Journal of Chemical Physics, Vol. 11, March 1943, 110–125

<sup>4</sup>Miran Mozetič, Matija Drobnič, Anton Zalar, Applied Surface Science 144–145 (1999) 399–403

<sup>5</sup>Bernard J. Wood, Henry Wise, Journal of Physical Chemistry, Vol. 65 (1961), 1976–1983

<sup>6</sup>D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, Review of Scientific Instruments 72 (2001) 11, 4110–4114

<sup>7</sup>D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, Journal of Vacuum Science & Technology A 20 (2002) 1

<sup>8</sup>Bernard J. Wood, James S. Mills, Henry Wise, Journal of Physical Chemistry, Vol. 67 (1963) 1462–1465

<sup>9</sup>Schutte, D. Bassi, F. Tommassini, A. Turelli, The Journal of Chemical Physics, Vol. 64, No. 10, 15 May 1976, 4135–4142

<sup>10</sup>Henry Wise, Clarence Ablow, The Journal of Chemical Physics, Vol. 29, No. 3, September 1958, 634–639

<sup>11</sup>Hans Motz, Henry Wise, The Journal of Chemical Physics, Vol. 32 (1960), 1893–1894

<sup>12</sup>André Bouchoule, Pierre Ranson, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (2), Mar/apr 1991, 317–326

<sup>13</sup>A. Rousseau, G. Cartry, X. Duten, Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 4, 15 February 2001, 2074–2078

<sup>14</sup>Segiou Takashima, Masau Hori, Toshio Goto, Akihiro Kono, Katsumi Yoneda, Journal of Applied Physics, Vol. 90, No. 11, 1 December 2001, 5497–5503

<sup>15</sup>A. Rousseau, A. Granuer, G. Gousset, P. Leprince, J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994) 1412–1422

<sup>16</sup>Angeliki D. Tserepi, Terry A. Miller, Journal of Applied Physics, Vol. 75, 1 June 1994, 7231–7236

## Dodatek A: Energijska stanja vodikove molekule

