

Rekombinacija atomov vodika na površini polikristalinskega bakra

Recombination of Hydrogen Atoms on Polycrystalline Copper Surface

M. Mozetič, M. Kveder, A. Zalar, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana, Slovenija*

M. Drobnič, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 61000 Ljubljana*

A. Paulin, *Tehniška fakulteta Maribor, Smetanova 17, 62000 Maribor, Slovenija*

Opisali smo rekombinacijo atomov vodika na kovinskih površinah v klasični in kvantnomehanski sliki. Izračunali smo verjetnost za rekombinacijo atomov vodika na površini polikristalnega bakra. Curek atomov vodika, ki pade pravokotno na bakreno površino, smo aproksimirali z kvantnomehanskim ravnim valom in izračunali prepustnost potencialne jame kemisorpcije vodika za takšen val. Atomi vodika, ki se ne odbijejo na potencialni jami, se ob trkih s steno delno akomodirajo in površino lahko zapustijo samo v obliki molekul. To pomeni, da je prepustnost potencialne jame za ravni val enaka rekombinacijskemu koeficientu. Izračunali smo prepustnost za atome vodika pri različnih kinetičnih energijah. Pri valu, ki ga sestavljajo polienergetski atomi s porazdelitvijo, ki ustreza Boltzmannovi porazdelitvi pri 300 K, je prepustnost 0.187. Izračunani rezultat se odlično ujema z izmerjenim rekombinacijskim koeficientom za atomarni vodik na bakru, ki je 0.19.

Ključne besede: Rekombinacija, atomarni vodik, kemisorpcija

The recombination of hydrogen atoms on metal surfaces is described both classically and quantum mechanically. The probability for recombination on polycrystalline copper surface is calculated. A beam of hydrogen atoms approaching the surface is approximated with a quantum mechanical wave and the transmission of the potential well of H chemisorption for the wave is calculated. Hydrogen atoms which are transmitted are trapped in the well can leave it only in the form of molecules. This means that the transmission of the well is equal to the recombination coefficient. The transmission is calculated for atoms of various kinetic energies. The average transmission of the well for the polyenergetic atoms according to the Boltzmann distribution function is 0.187. The calculated result is in a good agreement with the measured recombination coefficient for H atoms on copper, which is 0.19.

Key words: Recombination, atomic hydrogen, chemisorption

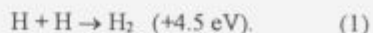
1 Uvod

Interakcija atomov vodika s kovinskimi in nekovinskimi površinami je v zadnjih letih pritegnila precej pozornosti predvsem zaradi novih aplikacij nizkotlačne vodikove plazme. Vodikovo plazmo uspešno uporabljamo predvsem za selektivno čiščenje površin, npr. pri odstranjevanju amorfnega ogljika med procesom plazemske depozicije tankih plasti diamanta^{1,2,3}, za nizkotemperaturno redukcijo kovinskih oksidov^{4,5} in za aktivacijo kovinskih površin pri katalizi kemijskih procesov⁶. Proces rekombinacije atomov vodika na kovinskih površinah je razmeroma slabo poznan, kljub temu, da so rekombinacijske koeficiente za različne materiale merili že v šestdesetih letih⁷. V zadnjem času so ugotovili, da termični

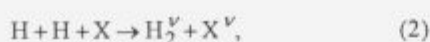
atomi vodika spremenijo površino nekaterih kovin^{8,9}. Proces je še posebno pomemben za pravilno tolmačenje obnašanja katalitičnih sond^{10,11}.

2 Rekombinacija atomov vodika

Rekombinacija atomov vodika je proces, ki ga opiše preprosta kemijska reakcija

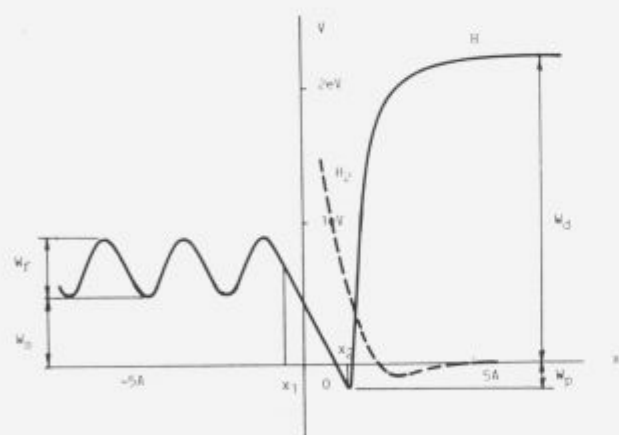


Pri rekombinaciji se sprosti precej energije, ki je enaka vezavni energiji molekule vodika. Zaradi ohranitve energije in gibalne količine mora pri reakciji (1) sodelovati še tretje telo. Reakcijo (1) v plinu torej zapišemo nekoliko drugače:



pri čemer je X poljubna molekula. Večji del sproščene energije pri reakciji si razdelita molekuli H₂ in X v obliki vzbujenih vibracijskih stanj. V plinu verjetnost za rekombinacijo pada s padajočim tlakom in postane pri tlaku 1 Pa v večini primerov zanemarljiva.

Na površinah je tretje telo vedno prisotno, zato lahko v primeru površinske rekombinacije ohranimo enačbo (1). Sproščeno energijo si v tem primeru razdelita nastala molekula H₂ v obliki vibracijsko vzbujenega stanja in površina v obliki povečane notranje energije trdne snovi (višje temperature). Verjetnost za rekombinacijo atoma vodika, ki pade na površino, je odvisna predvsem od trenutne gostote atomov vodika na površini. Verjetnost za rekombinacijo opišemo z rekombinacijskim koeficientom γ , ki je definiran kot razmerje med številom atomov, ki se rekombinirajo na enoti površine v enoti časa, in številom atomov, ki dosežejo enoto površine v časovni enoti. Večina dielektrikov (stekla, keramike, kovinski oksidi) ne veže atomov vodika, ampak kvečjemu molekule (v plitvi potencialni jami fizisorpcije), zato je verjetnost za rekombinacijo majhna. Dejansko je izmerjeni rekombinacijski koeficient za te materiale med 10⁻⁵ in 10⁻². Velike razlike med izmerjenimi rekombinacijskimi koeficienti za stekla tolmačimo z dejstvom, da je koeficient odvisen od gostote toka atomov na površino. Zaradi majhnega časa bivanja atoma H na površini morata na majhno površino (reda velikosti razdalje med atomi na površini) hkrati pasti dva atoma vodika. Verjetnost za ta proces je v splošnem majhna, narašča pa z naraščajočo gostoto toka atomov vodika na površino.



Slika 1. Potencial za atome (polna črta) in molekule (črtkana črta) na površini polikristalinskega bakra.

Figure 1. The potential for atoms (full line) and molecules (dashed line) on the surface of polycrystalline copper surface.

Popolnoma drugačna je slika rekombinacije atomov na površinah, ki vežejo atome vodika. To so površine tistih kovin, ki kemisorbirajo vodik. Na sliki 1 prikazujemo potencialne razmere na bakreni površini. Za mnoge druge kovine je oblika potenciala podobna, razlika je le v globini in širini potencialne jame in v lastnostih potenciala v trdni snovi. Ničla potenciala je izbrana tako, da ima energijo 0 počasna molekula vodika daleč od površine. Polna črta je potencial za atome, črtkana pa

za molekule. Ker širina in višina potencialne bariere za disociativno kemisorpcijo vodika še vedno nista natančno znani, je črtkana krivulja zgolj približna.

3 Izračun rekombinacijskega koeficienta

V kvantni fiziki opišemo tok monoenergetskih atomov z ravnim kvantnomehanskim valom. Gostoti toka atomov na površino ustreza verjetnostna gostota, ki je definirana kot produkt valovne funkcije in njene konjugirano kompleksne funkcije:

$$\rho(v) = \Psi^*(v) \Psi(v). \quad (3)$$

Oblika kvantnega vala se na padcu potenciala na začetku potencialne jame kemisorpcije spremeni. V splošnem se del vala odbije, del pa je prepuščen (za razliko od klasične slike, v kateri se noben delec ne odbije na padcu potenciala). Za kvantitativno analizo prepustnosti potencialne jame in izračun rekombinacijskega koeficienta moramo natančno poznati dejansko obliko potenciala, ki ga čutijo atomi vodika na površini. Za nekatere kovine je ta potencial znan. Potencial za polikristalinsko površino bakra je prikazan na sliki 1. Matematično zapišemo potencial znotraj trdne snovi kot

$$V_1 = W_s + \frac{1}{2} W_f \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right), \quad (4)$$

kjer je $W_s = 0.51$ eV energija raztapljanja atomov vodika v bakru¹³, $W_f = 0.41$ eV aktivacijska energija za difuzijo atomov vodika v čistem polikristalinskem bakru¹⁴, in $a = 0.21$ nm je razdalja med (111) ravninami v Cu kristalu.

Na površini ima potencial obliko

$$V_2(x) = \frac{2^{3/2}}{2} (W_d + W_p) \left(\left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^3 \right), \quad (5)$$

kjer je $\sigma = 2 r_B 3^{-1/6} = 0.087$ nm, $W_d = 2.23$ eV je polovica vezavne energije H₂ molekule in W_p je absolutna globina potenciala (količine so označene na sliki 1).

V vmesnem področju (med x_1 in x_2 , glej sliko 1) je potencial neznan. Zaradi udobnejšega računanja smo potenciala V_1 in V_2 povezali s premico, pri čemer smo zahtevali, da je končen potencial v obeh točkah zvezno odvedljiv.

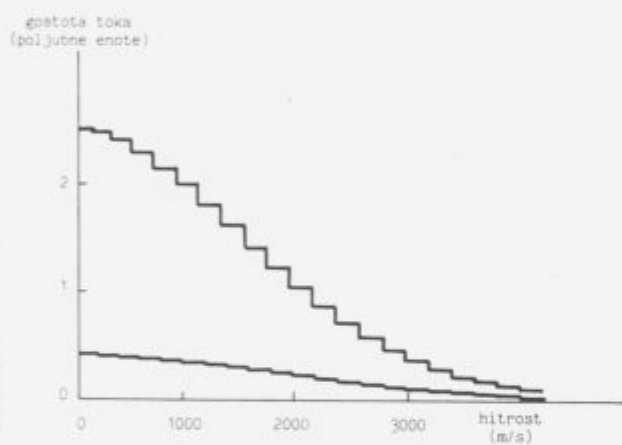
Potencial ima torej obliko

$$V(x) = \begin{cases} V_1(x), & x < x_1 \\ V_2(x), & x > x_2 \\ \alpha x + \beta, & x_1 < x < x_2. \end{cases} \quad (6)$$

Prepustnost potencialne jame, ki jo opisuje enačba (4), smo numerično izračunali. Schroedingerjevo enačbo smo integrirali s standardno metodo Runge-Kutta. Za verjetnostno gostoto vpadnega vala smo vzeli Boltzmannovo porazdelitev

$$\alpha(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (7)$$

Za temperaturo smo vzeli vrednost $T = 300$ K. Originalno porazdelitev smo aproksimirali s pravokotniki dolžine $\Delta = 200$ m/s in višine v_i , ki je kar hitrost na sredini intervala Δ . Izračun smo izvedli na celotnem intervalu $(-a/2, 5a)$. Za vsako hitrost iz porazdelitve (7) smo izračunali verjetnost za prepustnost potencialne jame. Rezultat je prikazan na sliki 2. Zgornja krivulja je aproksimirana Boltzmannova porazdelitev (7). Del vala, ki ga potencial (6) prepusti, je na sliki 2 osenčen. Verjetnost za prepustnost monotonno narašča z naraščajočo kinetično energijo vpadlih atomov vodika. Pri hitrosti 100 m/s je prepustnost enaka 0.160, pri 3000 m/s pa 0.231. Poprečna prepustnost po celotnem enodimenzionalnem hitrostnem prostoru je 0.187. Izračunana prepustnost potencialne jame 0.187 se odlično ujema z izmerjeno vrednostjo, ki je 0.19¹⁶.



Slika 2. Porazdelitev atomov vodika pri temperaturi 300 K (zgornja krivulja) in del vala, ki ga potencialna jama prepusti (spodnja krivulja).

Figure 2. Atomic hydrogen distribution function (upper curve) and the transmitted part of the wave (lower curve).

4 Sklepi

Pojasnili smo katalitično rekombinacijo atomov vodika na površinah kovin, ki kemisorbirajo vodik. S klasično sliko lahko le kvalitativno razložimo rezultate meritev rekombinacijskega koeficienta. Kvantitativne rezultate dobimo z uporabo metod kvantne fizike. V članku smo izračunali rekombinacijski koeficient za ravno površino polikristalinskega bakra. Pri računu smo predpostavili, da se oblika potenciala spreminja samo z razdaljo od površine. S tem smo zanemarili periodično spreminjanje potenciala vzdolž površine. Poenostavitev se zdi upravičena, saj je spreminjanje potenciala vzdolž površine le reda velikosti 0.1 eV, kar je velikostni red manj od globine potencialne jame. Izračunani rekombinacijski koeficient se odlično ujema z eksperimentalnim, ki so ga izmerili drugi avtorji¹⁶.

5 Literatura

¹ W. Piekarczyk and S. Praver, Role of atomic hydrogen in preventing surface reconstruction and sp^2 bond formation

during chemical vapour deposition of diamond, *Diamond and related materials* 2 (1993), 41.

- ² C. R. Koetzopoulos, D. J. Economou and R. Pollard, Hydrogen dissociation in a microwave discharge for diamond deposition *Diamond and related materials* 2 (1993), 25.
- ³ M. Mozetič, A. Zalar, M. Kveder and M. Drobnič: On the plasma deposition of diamond films, *Vacuum* 45 (1994), v tisku.
- ⁴ F. Brecej and M. Mozetič, Reduction of metal oxide thin layers by hydrogen plasma, *Vacuum* 40 (1990), 177.
- ⁵ 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. Nuclear Materials* 200 (1993), 380.
- ⁶ M. A. Tas, E. M. van Veldhuizen, R. van Hardeveld and R. A. van Santen, Plasma induced dissociation of NO and oxidation of CO in the gasphase and on metal surfaces, *Proc. Int. Symp. Plasma Chemistry* (1993), 627.
- ⁷ D. R. Bates and I. Estermann, *Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol 3*, Academic Press, New York (1967).
- ⁸ I. Chorkendorff and P. B. Rasmussen, *Surface Science* 248 (1991), 35.
- ⁹ M. Mozetič, M. Kveder, T. Mozetič and M. Drobnič: H processing of copper surfaces, *CZ J. Physics* 43 (1993), v tisku.
- ¹⁰ F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Behavior of catalytic probes at low pressure, *Vacuum* 44 (1993), 459.
- ¹¹ M. Mozetič, M. Kveder, M. Drobnič, A. Paulin and A. Zalar, Determination of atomic hydrogen density with catalytic probes, *Vacuum* 45 (1994), v tisku.
- ¹² E. Fromm und E. Gebhard, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer, Berlin (1976), 658.
- ¹³ L. Katz, M. Guinan and R. J. Borg, *Physical Review B* 4 (1971), 330.
- ¹⁴ R. I. Hall, I. Čadež, M. Landau, F. Pichou and S. Schermann, *Physical Review Letters* 60, (1988), 337.
- ¹⁵ I. Čadež, C. Schermann, M. Landau, F. Pichou, D. Popovič and R. I. Hall, Hydrogen recombination on metals: vibrational excitation of desorbed molecules, *Zeitung f. Physik D*, (1993), 328.
- ¹⁶ B. J. Wood and H. Wise, Diffusion and heterogeneous reaction: Catalytic activity of Solids for hydrogen atom recombination, *J. Chemical Physics* 29, (1958), 1416.