

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ  
АТОМОВ ТРУДНОИСПАРИМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. П. Пенкин и Т. П. Редько

Предлагается методика определения коэффициентов диффузии атомов трудноиспаримых элементов в газах. Для этого используется диссоциация легколетучих солей этих элементов в положительном столбе импульсного низкочастотного разряда. При таком методе атомизации трудноиспаримых элементов создается градиент концентрации атомов в радиальном направлении. Наблюдая оптическими методами уход атомов из зоны разряда после прекращения импульса тока, можно определить коэффициенты диффузии этих атомов в газах. Методика позволяет изучать в достаточно широком температурном интервале диффузию атомов, находящихся в различных энергетических состояниях. С помощью предложенной методики определен коэффициент диффузии атома меди в аргоне при  $T=300^\circ\text{C}$ .

В связи со все более широким применением трудноиспаримых элементов для технических и научных целей, в том числе в лазерах и других плазменных устройствах, сильно возрос интерес к определению атомных констант для этих элементов. В настоящей работе предлагается методика экспериментального определения концентрационных коэффициентов диффузии атомов трудноиспаримых элементов.

Попытки использования для получения коэффициентов диффузии электрических дуг [1, 2] не могли дать надежных сведений, так как существование в дуговых разрядах больших температурных градиентов и конвективных потоков сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. Основная трудность при измерении коэффициентов диффузии состоит в получении облака паров с известным пространственным распределением диффундирующих частиц. При этом желательно избежать температурных градиентов, чтобы не осложнять задачу необходимостью учета термодиффузии. Львов [3] предложил для атомизации трудноиспаримых элементов использовать кювету из пиролизованного графита, представляющую собой печь сопротивления. Для внесения пробы в кювету вводился дополнительный электрод, который нагревался электроконтактным способом от независимого трансформатора, что приводило к импульсному испарению пробы. Изменение концентрации атомов металла во времени фиксировалось по изменению поглощения резонансных линий, проходящих через кювету. Таким методом были проведены измерения коэффициентов диффузии атомов Zn в аргоне в области температур  $1100\div 2600\text{ K}$  [4] и атомов Na, Zn, Pb, Cu, Mn, Cd, Hg, Bi в аргоне при температуре кюветы  $2300\text{ K}$  [5]. При обработке полученных результатов авторы предполагали линейное уменьшение концентрации атомов металла от центра к краям кюветы и однородное их распределение по радиусу кюветы. Считалось, что уменьшение количества вещества в кювете происходит только за счет выноса его через открытые торцы кюветы. Давление буферного газа составляло величины  $0.2\div 6\text{ атм}$ , время наблюдения изменялось соответственно от долей секунды до нескольких секунд. После каждого испарения пробы необходимо было либо заменять зонд, либо снова наносить на него пробу. Возможность существования в кювете температурных градиентов при электроконтактном нагревании зонда авторами не обсуждалась.



В настоящей работе предлагается использовать для определения коэффициентов диффузии атомов трудноиспаримых элементов диссоциацию легколетучих солей этих элементов в положительном столбе импульсного низкоточного разряда. Диссоциация солей как способ атомизации трудноиспаримых элементов неоднократно применялась ранее для различных целей, в том числе для измерения вероятностей переходов в спектрах атомов [4, 6], для создания лазеров на трудноиспаримых элементах [7, 8]. При этом, как правило, использовались разряды большой мощности. Так как обычно соль помещалась в разрядный объем, контроль за упругостью паров соли был затруднен разогревом соли разрядным током. Трудно контролируемый разогрев разрядного промежутка электрическим током может внести неопределенность в измеренные величины коэффициентов диффузии. Поэтому при определении коэффициентов диффузии целесообразно использовать кратковременные импульсы тока малой мощности. Кроме того, необходимо вынести соль из разрядного объема и применять независимый нагрев соли и разрядного промежутка. Это дает возможность проводить исследования в широком диапазоне упругости паров соли, но при постоянной температуре атомов в исследуемом объеме.

При прохождении импульса тока через смесь паров соли и буферного газа происходит диссоциация соли электронным ударом. Создается однородная по длине положительного столба разряда концентрация атомов металла и градиент этой концентрации в радиальном направлении. Так как при отсутствии контракции разряда распределение электронов в положительном столбе по радиусу разрядной трубки соответствует бесселевскому, то и радиальное распределение атомов металла, полученных в результате диссоциации, можно считать известным. При полном прилипании атомов к стенкам разрядной трубки и одноступенчатом процессе диссоциации ( $AB_n + e \rightarrow A + nB + e$ , где  $A$  — атом металла) радиальное распределение атомов металла также будет бесселевским, при многоступенчатом процессе ( $AB_n + e \rightarrow A + nB + ne$ ) радиальное распределение атомов металла будет пропорционально функции  $[J_0(2.405 r/\rho)]^n$ . В первом случае в условиях чисто диффузионной гибели в послесвечении скорость уменьшения концентрации атомов во всем сечении разрядной трубки должна соответствовать основной диффузионной моде, во втором случае скажется влияние более высоких мод, которые в раннем послесвечении ускорят процесс в приосевых частях разрядной трубки и замедлят его в пристеночных областях. По методу, изложенному в работе [9], производился расчет скорости диффузионного распада в раннем послесвечении при начальном распределении частиц по радиусу  $[J_0(2.405 r/\rho)]^2$ , которое соответствует двухступенчатой диссоциации. Оказалось, что в этом случае необходимо учитывать влияние трех диффузионных мод. На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе показано изменение концентрации частиц в различных частях объема после выключения источника частиц. Из рисунка видно, что при локальном измерении скорости ухода атомов из диффузионного объема можно установить характер диссоциации соли электронным ударом. Скорость изменения концентрации, проинтегрированной по сечению разрядной трубки, лишь в самом начале послесвечения отличается от скорости распада основной диффузионной моды. Аналогичная картина наблюдается и для других объемных распределений частиц. Поэтому, проводя измерения интегральных по сечению разрядной трубки концентраций атомов, уже начиная с  $t \geq (0.2 \div 0.5) \tau_1$ , можно учитывать только основную диффузионную моду.

Наблюдая оптическими методами уход атомов из зоны разряда после прекращения импульса тока, можно определить их коэффициенты диффузии в буферном газе. Методика позволяет получать значения коэффициентов диффузии в достаточно широком диапазоне атомных температур. Нижняя граница этого диапазона задается чувствительностью метода регистрации атомов. Для часто применяемого метода поглощения спектральных линий легко доступна концентрация атомов  $10^8 \div 10^9 \text{ см}^{-3}$ . При степени диссоциации соли в низкоточном разряде 1% такая концентрация соз-



дается при упругости паров соли  $10^{-6} \div 10^{-5}$  мм рт. ст. Как правило, соли трудноиспаримых элементов, особенно галлоидные, легколетучие, поэтому необходимая упругость пара наблюдается при достаточно низких температурах.

Верхний предел температуры в условиях отсутствия термической диссоциации соли обусловлен отражением атомов металла от стенок разрядной трубки при высоких температурах. Это препятствует созданию радиального градиента концентрации атомов. Влияние отражения атомов от стенки может быть учтено, но для повышения точности определения коэффициентов диффузии лучше работать при коэффициентах отражения, не превышающих 70–80%.

Предлагаемая методика позволяет изучать диффузию атомов, находящихся в различных энергетических состояниях, так как при прохождении

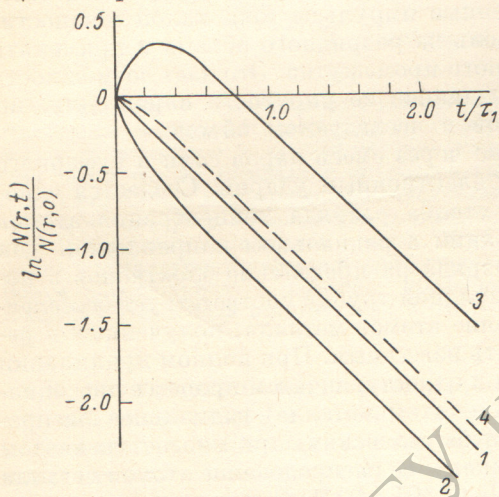


Рис. 1. Спад концентрации частиц в послесвечении.

1 — для основной диффузионной моды с постоянным временем  $\tau_1$ , 2 — для осевых частей разрядной трубки ( $r/r_0=0$ ), 3 — для пристеночных частей разрядной трубки ( $r/r_0=0.8$ ), 4 — спад концентрации, проинтегрированной по сечению разрядной трубки.

импульса тока происходит не только диссоциация соли, но и возбуждение, и ионизация атомов металла электронным ударом. Могут быть подобраны такие условия разряда, при которых роль диффузионных потерь для долгоживущих состояний возбужденных атомов и ионов будет велика.

Предлагаемая в данной работе методика определения коэффициентов диффузии атомов трудноиспаримых элементов была опробована на процессе диффузии атомов меди в аргоне. Атомизация меди происходила в положительном столбе импульсного разряда в смеси паров хлорида меди с аргонном. Импульсная форма разряда, в частности, была выбрана для того, чтобы исключить влияние катафореза. Разрядная трубка из плавляемого кварца имела конструкцию, аналогичную использованной в работе [10]. Изучался участок положительного столба длиной 70 см. Внутренний диаметр разрядной трубки составлял 30 мм. В качестве электродов служили танталовые цилиндры. Предварительно обезвоженная хлорная медь, помещенная в специальный отросток, несколько раз перегонялась под откачкой. Разрядная трубка в течение десятков часов прогревалась при температуре  $700^\circ\text{C}$  и давлении остаточных газов  $10^{-6}$  мм рт. ст.

Для формирования прямоугольных импульсов тока использовалась схема, собранная на транзисторах КТ-809 А, включенная последовательно с источником стабилизированного напряжения и разрядной трубкой. Схема управлялась генератором Г5-35. Длительность импульса тока могла изменяться в интервале  $0.02 \div 0.50$  мс. Длительность переднего и заднего фронтов импульса составляла  $5 \div 10$  мкс. Сила тока в импульсе могла изменяться в интервале  $0.02 \div 1.0$  А. Неравномерность вершины импульса тока не превышала 10% от амплитуды импульса.

Уход атомов меди из зоны разряда после прекращения импульса тока регистрировался методом поглощения. В качестве источника спектральных линий меди использовалась высокочастотная шариковая лампа, в которую закладывался хлорид меди. Буферным газом служил аргон. Во время работы лампа охлаждалась воздушной струей. Была выбрана мощность высокочастотного генератора, при которой лампа горела ста-

#### Определение коэффициента диффузии атома меди в аргоне

Предлагаемая в данной работе методика определения коэффициентов диффузии атомов трудноиспаримых элементов была опробована на процессе диффузии атомов меди в аргоне. Атомизация меди происходила в положительном столбе импульсного разряда в смеси паров хлорида меди с аргонном. Импульсная форма разряда, в частности, была выбрана для



бильно. Контур резонансной линии меди 324.7 нм ( $3d^{10}4p^2P_{3/2} - 3d^{10}4s^2S_{1/2}$ ), излучаемой шариковой лампой, измерялся на установке, включающей в себя интерферометр Фабри—Перо. Зависимость поглощения этой линии от оптической толщины вычислялась на ЭВМ с учетом с. т. с. и реального контура линии, излучаемой шариковой лампой. Контур линии поглощения в разрядной трубке полагался доплеровским с температурой, равной температуре стенок разрядной трубки. Регистрирующая система состояла из монохроматора МСД-1, ФЭУ-39 А и осциллографа С19Б.

В послесвечении низкоточного разряда наряду с диффузией атомов меди к стенкам разрядной трубки и последующими реакциями на стенке могут существовать и объемные потери. Следует учесть возможность взаимодействия атомов меди с молекулами  $\text{CuCl}_2$  с образованием  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  и взаимодействие атомов меди с хлором, возникающим при диссоциации хлорида меди электронным ударом. Чтобы выяснить роль названных механизмов, исследовалась зависимость концентрации атомов меди и ско-

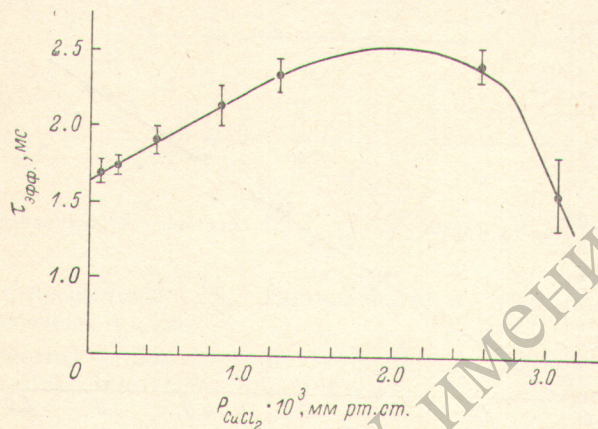


Рис. 2. Зависимость  $\tau_{\text{эфф}}$  от упругости паров хлорида меди ( $P_{\text{Ar}} = 1.5$  мм рт. ст.).

рости ее распада от силы тока в импульсе, давления аргона и паров  $\text{CuCl}_2$ , частоты следования и длительности импульсов тока. Было установлено, что при увеличении частоты следования импульсов концентрация атомов меди быстро падает. Поэтому для дальнейшей работы был выбран режим одиночных импульсов. Это резко снижало скорость накопления хлора, возникающего при диссоциации соли. Длительность импульса тока ограничивалась 200 мкс, так как последующее ее увеличение не приводило к значительному росту концентрации атомов меди. Измерения проводились при температуре разрядного промежутка  $300^\circ\text{C}$ . По данным [11], при такой температуре наблюдается полное прилипание атомов меди к стенкам сосуда.

Скорость уменьшения концентрации невозбужденных атомов меди в послесвечении измерялась в области изменения давления аргона от 0.5 до 5.5 мм рт. ст. и давления паров  $\text{CuCl}_2$  от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Плотность тока в импульсе при этом изменялась в пределах  $(0.003 \div 0.142)$  А/см<sup>2</sup>. Измеренная степень диссоциации хлорида не превышала 3%. Абсолютные концентрации атомов меди были пропорциональны силе тока в импульсе. В послесвечении наблюдалось экспоненциальное уменьшение концентрации атомов меди. Как обычно, по углу наклона прямой зависимости  $\ln N(t)$  определялось эффективное время жизни атомов меди в разрядном промежутке. В качестве примера на рис. 2 показана зависимость  $\tau_{\text{эфф}}$  от упругости паров хлорида меди при давлении аргона 1.5 мм рт. ст. В области давления паров  $\text{CuCl}_2 \leq 2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. наблюдался линейный рост эффективного времени жизни с ростом давления аргона и паров хлорида и не наблюдалось зависимости от силы тока в импульсе во всем изученном интервале плотностей тока. Это свидетель-



ствовало о том, что в этих условиях основной причиной уменьшения концентрации атомов меди являлась диффузия к стенкам разрядной трубки, а взаимодействие их с молекулами соли и продуктами ее диссоциации отсутствовало. При повышении упругости паров соли  $> 2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. эффективные времена жизни уменьшались и наблюдалась худшая воспроизводимость результатов. Поэтому в дальнейшем для определения коэффициентов диффузии невозбужденных атомов меди мы использовали область  $P_{\text{CuCl}_2} \leq 1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.

При чисто диффузионной гибели атомов эффективные времена жизни связаны с коэффициентом диффузии соотношением

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф.}}} = \frac{D_{\Sigma}}{\Lambda^2 N_{\Sigma}}, \quad (1)$$

где  $D_{\Sigma}$  — коэффициент диффузии атомов меди в смеси паров хлорида меди с аргоном при единичной плотности частиц,  $N_{\Sigma}$  — суммарная концентра-

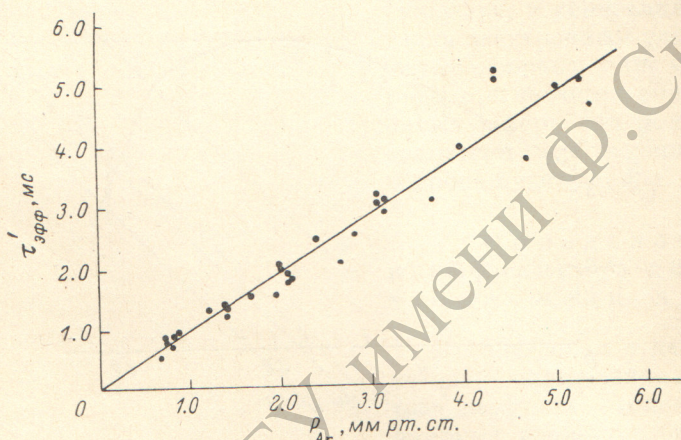


Рис. 3. Зависимость  $\tau'_{\text{эфф.}}$  от давления аргона.

ция атомов и молекул в разряде,  $\Lambda$  — так называемая диффузионная длина, зависящая от геометрии опыта. В настоящей работе оптическая система настраивалась так, чтобы измерялась усредненная по сечению разрядной трубки концентрация атомов меди. Тогда, согласно вышесказанному, при  $t > 0.2 \tau_1$  достаточно учитывать только основную диффузионную моду.

Так как концентрация атомов меди в выбранных нами условиях эксперимента была много меньше концентрации атомов аргона и молекул соли, то выполнялось соотношение [12]

$$D_{\Sigma}^{-1} = f_{\text{Ar}} D_{\text{Cu-Ar}}^{-1} + f_{\text{CuCl}_2} D_{\text{Cu-CuCl}_2}^{-1}, \quad (2)$$

где  $f_{\text{Ar}}$  и  $f_{\text{CuCl}_2}$  — доли атомов аргона и молекул  $\text{CuCl}_2$ , а  $D_{\text{Cu-Ar}}$  и  $D_{\text{Cu-CuCl}_2}$  — коэффициенты диффузии невозбужденных атомов меди в аргоне и в парах  $\text{CuCl}_2$  соответственно.

Из (1) и (2) вытекает, что

$$\tau_{\text{эфф.}} = \Lambda^2 \left( \frac{N_{\text{Ar}}}{D_{\text{Cu-Ar}}} + \frac{N_{\text{CuCl}_2}}{D_{\text{Cu-CuCl}_2}} \right). \quad (3)$$

Таким образом, измеряя наклон прямолинейной зависимости эффективных времен жизни от давления одного из компонент при постоянном давлении другого компонента, можно определить коэффициенты диффузии.

Из графика, изображенного на рис. 2, был определен коэффициент диффузии атомов меди в парах хлорида меди. При температуре  $300^\circ\text{C}$   $D_{\text{Cu-CuCl}_2}$  имеет величину  $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Малая величина этого коэффициента диффузии объясняется тем, что процесс диффузии атома меди в парах  $\text{CuCl}_2$



обусловлен не только упругим рассеянием, но и неупругими процессами, включающими в себя, в частности, релаксацию по колебательным и вращательным состояниям молекулы  $\text{CuCl}_2$ . Точность измерения  $DN_{\text{Cu}-\text{CuCl}_2}$  в основном задается точностью определения концентрации молекул хлорида меди, которая находилась из уравнения упругости, составленного по данным [13].

Для того чтобы определить коэффициент диффузии атомов меди в аргоне была измерена зависимость эффективных времен жизни от давления аргона. Измерения проводились в диапазоне изменения  $P_{\text{CuCl}_2}$  ( $0.05 \div 1.0$ )  $\cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. и плотности тока в импульсе ( $0.003 \div 0.070$ )  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как видно из этого рисунка, в широком диапазоне изменения условий эксперимента наблюдается линейный рост величины  $\tau'_{\text{эфф.}} = \tau_{\text{эфф.}} - \Delta^2 N_{\text{CuCl}_2} / D_{\text{Cu}-\text{CuCl}_2}$  с ростом давления аргона. Погрешность единичного

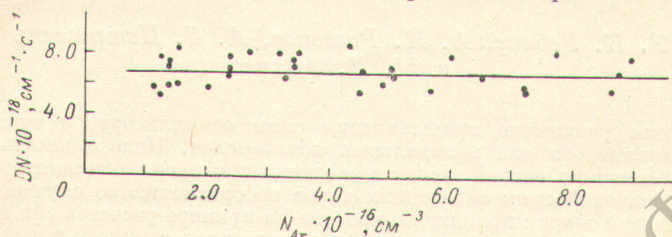


Рис. 4. Зависимость величины  $DN_{\text{Cu}-\text{Ar}}$  от концентрации атомов аргона.

измерения не превышала 15%. Вычисленные из этих данных величины  $DN_{\text{Cu}-\text{Ar}}$  приведены на рис. 4.

Определенный таким образом коэффициент диффузии  $DN_{\text{Cu}-\text{Ar}}$  при  $300^\circ \text{C}$  имеет значение  $(6.8 \pm 0.3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  с доверительной вероятностью 0.95.

Авторы благодарны Е. В. Антиповой за помощь в проведении эксперимента и обработке результатов.

#### Литература

- [1] Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Опт. и спектр., 9, 425, 1960.
- [2] В. М. Гольдфарб, Е. В. Ильина. Опт. и спектр., 11, 445, 1961.
- [3] Б. В. Львов. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 1966.
- [4] Г. И. Николаев, В. Б. Алесковский. ЖТФ, 34, 753, 1964.
- [5] Т. Б. Андреева. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1972.
- [6] D. S. Rogestwensky, N. P. Penkin. J. Phys. USSR, 1, 319, 1941.
- [7] А. М. Шухтин, Г. А. Федотов, В. Г. Мишаков. Опт. и спектр., 39, 1186, 1975.
- [8] C. I. Chen, N. Nerheim, G. Russell. Appl. Phys. Lett., 23, 514, 1975.
- [9] Т. П. Редько, А. М. Калинин. Опт. и спектр., 42, 618, 1977.
- [10] Н. А. Крюков, Н. П. Пенкин, Т. П. Редько. Опт. и спектр., 42, 33, 1977.
- [11] А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., 1961.
- [12] Атомные и молекулярные процессы (под ред. Д. Бейтса). М., 1964.
- [13] Справочник химика, т. I. Госхимиздат, М., 1962.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1978 г.