

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. РОХЛЕНКО, В. А. ЛАВРЕНКО, В. А. ЯСИНЕЦКИЙ

**МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЕКОМБИНАЦИИ
АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 31 X 1969)

В ряде случаев возникает необходимость измерения коэффициентов рекомбинации атомов газа на материалах, обладающих относительно низкой каталитической активностью. При этом существующая радиоспектроскопическая методика измерения ⁽¹⁾, при которой образец и зондируемый спектрометром э.п.р. объем газа разделены определенным интервалом, не всегда оказывается достаточно чувствительной. Такая ситуация реализуется, в частности, при исследовании взаимодействия атомов водорода на поверхности нитридов бора и алюминия.

Более высокую чувствительность обеспечивает методика, при которой образец из вещества, мало поглощающего энергию с.в.ч., может быть введен в резонатор радиоспектрометра. Реакционный объем (рис. 1) экспериментальной установки представляет собой достаточно длинную трубку радиуса R из материала с весьма небольшим и известным коэффициентом рекомбинации γ , на ее оси (продольная координата y) находится образец — шарик малого радиуса r_0 , в начальном сечении трубки поддерживается некоторая постоянная концентрация атомов n_0 . В резонатор радиоспектрометра попадает отрезок трубки длиной $2mR$ со средней координатой Rl . Если длина свободного пробега атомов газа в атомно-молекулярной смеси меньше $2r_0$ и $\beta^2 = r_0^2/R^2 \ll 1$, тогда концентрация атомов в произвольной точке с линейной и радиальной координатами соответственно Rx и Rr является решением уравнения Лапласа с краевыми условиями

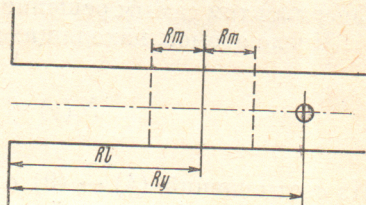


Рис. 1. Схема установки

$$n(0, r, y) = n_0, \quad (1)$$

$$n(\infty, r, y) = 0.$$

$$\partial n / \partial r + \theta n = 0 \text{ при } r = 1. \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial v} + \frac{R}{r_0} \theta_0 n = 0 \text{ при } (x - y)^2 + r^2 = \frac{r_0^2}{R^2}. \quad (3)$$

Здесь $\theta = \gamma c R / 2D$; $\theta_0 = \gamma_0 c r_0 / 4D$, γ_0 — коэффициент рекомбинации для исследуемого образца, c — средняя тепловая скорость атомов, D — коэффициент диффузии, v — внутренняя нормаль к поверхности образца (3).

В силу сделанных предположений, концентрацию $n(x, r, y)$ можно искать с помощью функции точечного стока в точке $(y, 0)$:

$$n(x, r, y) = \sum_m g_m e^{-\alpha_m x} J_0(\alpha_m r) + h(y) \left\{ \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2 + r^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x+y)^2 + r^2}} + \right. \\ \left. + \int_0^\infty dk b(k, y) \frac{I_0(kr)}{I_0(k)} \sin kx \right\}, \quad (4)$$

где $J_n(z)$, $I_n(z)$, а в дальнейшем $K_n(z)$ — соответственно обычная и модифицированные функции Бесселя порядка n , коэффициенты a_m — последовательно увеличивающиеся корни уравнения

$$\theta J_0(a_m) - a_m J_1(a_m) = 0, \quad (5)$$

$$g_m = 2\theta n_0 / J_0(a_m) (\theta^2 + a_m^2). \quad (6)$$

Функция (4) при отсутствии образца ($h(y) = 0$) удовлетворяет (1) и (2). Вблизи поверхности образца все слагаемые, составляющие $n(x, r, y)$, кроме первого члена в фигурных скобках (4), можно считать весьма плавными функциями (всегда полагаем $y > 1$). Учитывая это, из (3) получаем

$$h(y) = -\lambda \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{-a_m y} / \left(1 + \lambda \int_0^{\infty} dk b(k, y) \frac{\sin ky}{I_0(k)} - \frac{\lambda}{\sqrt{4y^2 + \beta^2}} \right), \quad (7)$$

причем $\lambda = \beta\theta_0 / 1 + \theta_0$.

Условие (2) сразу позволяет найти $b(k, y)$:

$$b(k, y) = \frac{4}{\pi} I_0(k) \sin ky \frac{kK_1(k) - \theta K_0(k)}{kI_1(k) + \theta I_0(k)}, \quad (8)$$

завершая тем самым решение краевой задачи.

Число атомов, находящихся внутри резонатора, равно

$$N(y) = R^3 \int_{l-m}^{l+m} dx \int_0^1 r dr n(x, r, y). \quad (9)$$

Из соотношений (4) — (9) с помощью довольно длинной цепочки математических преобразований может быть получено в первом приближении по величине $l\sqrt{2\theta}$ (хотя можно найти любое приближение) следующее, не зависящее от концентрации n_0 отношение

$$\xi = \frac{N(l)}{N(\infty)} = 1 - \lambda \frac{2l - m - 4l^2 \sqrt{2\theta}}{1 + \lambda (4l - 4l^2 \sqrt{2\theta} - 2,32)}. \quad (10)$$

Помещая, таким образом, образец в центр резонатора и выводя его затем на достаточно большое расстояние вправо (на рис. 1), измеряем величину ξ , что дает возможность определить λ и, следовательно, γ_0 . Если $d^2/R^2 \ll 1$, где d — наибольший размер образца, тогда последний может быть взят в любой форме, (10) останется справедливым, а величина r_0 , входящая в определение λ , может быть найдена из соотношения $4\pi r_0^2 = S$, где S — площадь поверхности образца.

Установка, реализующая схему опыта (рис. 1), в общих чертах повторяла (1). Атомы водорода попадали в реакционную трубку из объема, где возбуждался высокочастотный разряд (частота 7 мГц, мощность генератора 100 Вт). Концентрация атомов в начальном сечении n_0 поддерживалась постоянной ($\sim 10^{15}$ см $^{-3}$) и контролировалась термпарой (1). Общее давление газа в системе $\sim 0,47$ мм рт. ст.

В установке использован радиоспектрометр РЭ-1301 с рассверленным до 12 мм отверстием резонатора. Кварцевая реакционная трубка с толщиной стенок 1 мм и $R = 5$ мм имела длину 500 мм. Образцы BN и AlN — плоские диски радиусом 2 мм и толщиной 1 мм — закреплялись на кварцевом стержне $d = 1$ мм.

Измерение величин $N(l)$ и $N(\infty)$ (10) производится, очевидно, при различных значениях чувствительности радиоспектрометра, так как в одном случае ($N(l)$) образец находится внутри резонатора, в другом — далеко от него. Чтобы исключить влияние этого фактора, в резонаторе постоянно находился боковой эталон. Внутренняя поверхность кварцевой трубки

и держатель образца были отравлены так же, как в (1). Этим достигалось для величины $\sqrt{2\theta}$ значение, меньшее 0,01. При этом, анализируя формулу (10), можно убедиться, что методика позволяет надежно определять коэффициенты рекомбинации $\gamma_0 \geq 2 \cdot 10^{-3}$, что на порядок выше чувствительности, достигаемой по методу (1).

Определение γ_0 на каждом образце проводилось по 4 раза. Полученные значения коэффициентов рекомбинации составляют $\gamma_{\text{BN}} = 0,0045 \pm 0,0015$; $\gamma_{\text{AlN}} = 0,066 \pm 0,019$. Таким образом, поверхность BN, образованная в результате отрыва очень слабо связанных между собой графитоподобных сеток из весьма прочных гексагональных колец, обладает на порядок меньшей активностью при катализе реакции рекомбинации атомов водорода, чем поверхность кристалла AlN со структурой типа вюртцита (2).

Авторы выражают благодарность Ю. М. Гершензону, которому принадлежит первоначальная идея описанной методики.

Институт проблем материаловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
28 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Рохленко, В. А. Лавренко, В. М. Смидович, Сборн. Взаимодействие материалов высокотемпературного назначения со средой, Киев, 1968, стр. 71.
² Г. Б. Бок и др., Введение в кристаллохимию, М., 1954.