

На правах рукописи

Чистякова Надежда Владимировна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА И
ВОДОРОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ – КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ, С
УЧЕТОМ МИКРОСТРУКТУРЫ ОБРАЗЦА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор физико - математических наук, профессор
Тюрин Юрий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор физико - математических наук, профессор
Шигалугов Станислав Хазретович

доктор физико - математических наук, профессор
Арефьев Константин Петрович

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН, г. Томск

Защита состоится «15» июня 2011 г. в 17 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.02 при ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского 55.

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь совета,

д.ф.-м.н., профессор

Коровкин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы определяется тем, что в настоящее время, не существует общего удобного метода описания процессов диффузии в твердом теле, который бы учитывал все особенности экспериментов и процессов, связанных с диффузией. Диффузионные процессы играют огромную, порой определяющую, роль в осуществлении многих природных и производственных процессов. Поэтому их исследование имеет весьма долгую предысторию. В течение длительного времени основные достижения относились только к описанию диффузионных процессов в жидкостях и газах. В первую очередь это определяется низкой скоростью диффузии в большинстве твердых тел. Именно поэтому, такие процессы не всегда легко заметить, а их наблюдение сопряжено с определенными сложностями. Вместе с тем от этого они ни в коей мере не становятся менее значимыми. Диффузией объясняется целый ряд важнейших в практическом отношении процессов в твердых материалах, позволяющих придавать им пластические или упругие свойства, использовать их в качестве электронных или ионных проводников, в сенсорных устройствах, в топливных элементах и т. д.

Впервые явление тушения фотолюминесценции кристаллофосфоров атомами кислорода было открыто и изучено в 1987 году в работах Ю.И. Тюрина, С.Х. Шигалугова и др. В этих исследованиях было обнаружено, что изменение интенсивности свечения зависит от концентрации атомов кислорода, диффузионно вошедших в объем твердого тела [1]. Таким образом, на основе явления тушения люминесценции, были разработаны экспериментальные методики для изучения диффузии атомов и определения параметров диффузии. Причем, эти методики обладают важными особенностями – определение параметров процесса диффузии *in situ* и без разрушения образца. Кроме того, было обнаружено, что в атмосфере атомарного водорода происходит восстановление интенсивности фотолюминесценции образцов, предварительно потушенной кислородом и эти данные можно использовать для определения параметров диффузии атомарного водорода в кристаллофосфорах. Для описания процессов, происходящих в кристаллофосфоре в атмосфере атомарного кислорода и водорода, необходим математический аппарат.

В настоящее время для математического описания диффузии в твердом теле, в подавляющем большинстве работ используется уравнение диффузии с различными начальными и граничными условиями. Основная проблема этого метода – невозможность учесть микромеханизмы диффузионных переходов и естественную атомную природу диффузионного процесса. В последнее время стали развиваться численные методы способные моделировать физико-химические процессы на микроуровне. Среди этих методов, имитационное моделирование методом Монте-Карло обладает некоторыми преимуществами. Главным образом, это несложная реализация алгоритмов, напрямую имитирующих естественный ход процесса диффузии, простой

математический аппарат. Время эволюции системы, которое позволяет просчитать метод Монте-Карло, существенно больше (порядка нескольких секунд), чем в методе молекулярной динамики (порядка пикосекунд). Кроме того, метод позволяет визуализировать кристаллическую решетку и вещество в ней, на любом этапе расчета. Эти преимущества определили выбор метода для математического моделирования диффузии в настоящей работе.

Целью данной работы является разработка имитационной модели диффузии частиц в кристаллической решетке твердого тела, учитывающей структуру образца и элементарные стадии процессов. А также разработка математического аппарата для описания процессов, связанных с тушением фотолюминесценции кристаллофосфоров в атмосфере атомарного кислорода и разгоранием фотолюминесценции в атмосфере атомарного водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Разработать имитационную модель диффузии, учитывающую микроскопическую структуру вещества и элементарные стадии процессов.
- 2) Проверить адекватность имитационной модели диффузии, сравнить результаты расчетов по имитационной модели с расчетами на основе уравнений диффузии.
- 3) Разработать математическое описание экспериментов по изучению процессов взаимодействия кислорода и водорода с кристаллофосфорами.
- 4) Определить численные значения параметров диффузии – энергии активации, коэффициентов диффузии, предэкспоненциального фактора для диффузии атомов кислорода в кристаллофосфоре Y_2O_3 .

Научная новизна. Впервые разработана имитационная модель диффузии газовых частиц в кристаллическом твердом теле на основе метода Монте-Карло, учитывающая естественную природу диффузии – случайные блуждания частиц по узлам кристаллической решетки и структуру образца. Модель позволяет рассчитать концентрационные профили и коэффициент диффузии. Определены параметры диффузии – энергия активации и предэкспоненциальный фактор для диффузии атомов кислорода в кристаллофосфоре Y_2O_3 . Впервые предложен и подтвержден моделированием механизм совместной диффузии атомов водорода и кислорода в кристаллофосфоре.

Практическая значимость. Методы расчета процессов диффузии, предложенные в работе, могут быть использованы для обработки различных диффузионных экспериментов. Полученные в работе качественные и количественные данные о закономерностях протекания процессов в кристаллофосфорах в присутствии атомов водорода и кислорода, могут быть востребованы в физике и технике диэлектриков и полупроводников,

плазмохимии, промышленном катализе, при проектировании защитных покрытий спускаемых космических аппаратов.

Достоверность полученных результатов определяется качественным и количественным совпадением расчетов по имитационной модели и уравнению диффузии. Кроме того, расчетные данные качественно и количественно совпадают с экспериментальными данными, а параметры диффузии, полученные в работе, соответствуют данным, приведенным в литературе.

Личный вклад автора состоит в разработке основного принципа построения имитационной модели диффузии. Автором разработаны алгоритмы имитационной модели, выведены формулы, связывающие параметры имитационной модели и параметры уравнения диффузии. Автором получены решения уравнения диффузии, с различными начальными и граничными условиями и получены все представленные в работе результаты для параметров диффузии. Также автором предложен и реализован в программе для имитационной модели механизм совместной диффузии атомов кислорода и водорода в твердом теле.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Имитационная модель диффузии, учитывающая структуру образца, в основе которой лежат случайные блуждания частиц по узлам кристаллической решетки
2. Процессы, приводящие к тушению люминесценции в кислороде и восстановлению в водороде, определяются диффузионным проникновением атомарных частиц кислорода и водорода к центрам тушения люминофора.
3. Параметры диффузии атомарного кислорода в кристаллофосфоре Y_2O_3 : энергия активации $E_a = 0.7$ эВ, $D = 10^{-9} \exp [-E_a/kT]$.
4. Атомы кислорода и водорода диффундируют в кристалле Y_2O_3 отдельно и с разной энергией активации, причем атомы водорода могут диффундировать как по вакансиям, так и по междоузлиям, а атомы кислорода только по вакансиям.

Апробация работы. Основные результаты были доложены и обсуждены на следующих конференциях: Университетская научно – практическая конференции студентов и молодых ученых ЕНМФ и ФТФ, Томск 16 мая 2003 г. Международная научная студенческая конференция «Студент и научно – технический прогресс», Новосибирский Гос. Ун – т. Новосибирск, 2003 г. Региональная студенческая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2001 г. VI международная конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных

наук», Томск, 26-29 мая 2009 г. VII международная конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 20-23 апреля 2010 г. Международная конференции студентов и молодых ученых «Мир науки», Алматы, 19-22 апреля 2010 г.

Публикации. Основные результаты работы по теме диссертации опубликованы в виде трех журнальных статей (все журналы из списка рекомендованных ВАК) и тезисов 8 докладов в сборниках трудов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 123 страницы, 43 рисунка и список литературы из 115 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, представлена цель исследования, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация результатов работы, структура и объём диссертации.

В первой главе выполнен обзор различных методов моделирования диффузии. Описаны основные особенности каждого из методов, а также их преимущества и недостатки при расчетах. В подавляющем большинстве диффузионных расчетов используется феноменологическая модель диффузии – уравнения диффузии Фика, с различными начальными и граничными условиями. Хороший обзор решений уравнения диффузии представлен в работах Райченко А.И. и Бекмана И.Н.. Но в феноменологической модели дискретная природа материи не учитывается и вещество (диффузانت), растворенное в какой-то среде, рассматривается как континуальная субстанция.

В настоящее время, методы расчета, учитывающие структуру образца и механизм процесса диффузии, используются редко и теория этих методов еще недостаточно разработана. Метод молекулярной динамики (ММД) – метод расчета из первых принципов, он учитывает структуру вещества, межмолекулярные потенциалы взаимодействия, микромеханизмы элементарных стадий процессов. Этот метод, применительно к диффузии кислорода в оксидах, развит в работах группы Купряжкина А.И.. К недостаткам ММД относятся: эволюция системы рассчитывается для времен порядка пикосекунд, рассматриваемые размеры образца порядка десятка ангстрем. Метод Монте-Карло (ММК) широко применяется в различных областях - теоретическая физика, ядерная физика, физико-химические процессы на поверхности. Моделирование кинетики каталитических

процессов, с учетом структуры образца и элементарных стадий процессов, методом ММК рассматривается в работах сотрудников института Катализа СО РАН Елохина В.И., Ковалева Е.В. и в работах Макеева А.Г. и Еленина Г.Г. из МГУ. ММК не учитывает межатомный потенциал, но позволяет учесть элементарные стадии процессов и атомную структуру образца.

Во второй главе описана теория метода Монте-Карло, представлен краткий обзор задач, решаемых этим методом. Разработан алгоритм для имитационной модели диффузии в кристалле.

Кристаллическую решетку твердого тела можно представить как трехмерную матрицу. В таком массиве можно записывать координаты структурных элементов решетки – атомов в узлах, вакансий, атомов в междоузлиях [2]. В данной работе принят механизм диффузии по вакансиям. Процесс случайного блуждания частиц по вакансиям в кристаллической решетке реализуется следующим образом – случайно выбирается один из элементов массива и затем, также случайно, один из четырех ближайших соседей (в модели предполагается, что атомы и вакансии могут находиться только в узлах кристаллической решетки). Далее разыгрывается случайное число в интервале от нуля до единицы и сравнивается с вероятностью перехода частицы, нормированной на единицу. Число подобных выборов, равное числу элементов массива принимается за один шаг Монте-Карло. Такая схема называется имитационным моделированием или кинетическим Монте-Карло методом. Одним из ее недостатков являются трудности при сопоставлении реального времени и шагов Монте-Карло алгоритма. По этой причине, в большинстве работ, использующих метод Монте-Карло, представлены только качественные расчеты, а реальные значения констант скоростей реакций не учитывались, тем не менее, удалось получить очень важные данные о кинетике и динамике реакций и увидеть концентрационные волны вещества на поверхности, реальное существование которых впоследствии подтвердилось. В настоящей работе разработан алгоритм, который позволяет вести расчет в реальном времени. В программе учитывается, что частота колебаний атомов в твердом теле порядка $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$. С помощью этого значения можно рассчитать число переходов в зависимости от температуры по формуле:

$$w = \nu N_v \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (1)$$

- где E_a – энергия активации, k – константа Больцмана, T – температура, N_v – число вакансий, отнесенное к общему числу узлов.

Это значение определяет число переходов частицы в соседнюю вакансию в единицу времени. Таким образом, каждая частица в кристалле совершает 10^{12} колебаний в секунду, w из которых могут закончиться переходом в соседнюю вакансию. Время между последовательными марковскими событиями (переходами) для одной частицы определяется как:

$$\Delta t = 1/w. \quad (2)$$

За один Монте-Карло шаг опрашиваются все частицы массива, и для каждой проверяется вероятность перехода. Таким образом, можно считать, что один Монте-Карло шаг равен Δt , а вероятность перехода равна единице. Это значит, что вероятность перехода теперь будет зависеть только от наличия вакансии в соседнем узле, т.е. от концентрации вакансий в образце. Согласно микроскопической теории диффузии [4], коэффициент диффузии равен:

$$D = a^2 N_v w \quad (3)$$

- где a – постоянная решетки.

Адекватность алгоритма можно проверить, сравнив расчеты по Монте-Карло программе с известными аналитическими решениями простых диффузионных задач.

В третьей главе описаны эксперименты по взаимодействию кислородно-водородных пучков с кристаллофосфорами. Это тушение фотолюминесценции атомами кислорода, эксперименты по прогреву образцов - люминофоров в вакууме и эксперименты по влиянию водородных и совместных кислородно – водородных атомарных пучков на кристаллофосфоры. Интенсивность люминесценции определяется по формуле:

$$-dI = \frac{I_0}{l \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha^*} \cdot \frac{c(x,t)}{c} \right)} dx \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность люминесценции образца толщиной l в отсутствие атомов О ; $c(x,t)$; c – концентрации атомов О на глубине x в моменты t и $t \rightarrow \infty$ (стационарная); α , α^* – скорости безызлучательной и излучательной релаксации центров свечения. Таким образом, интенсивность люминесценции определяется концентрационным профилем для атомов кислорода.

Для различных режимов течения процесса разработана имитационная модель диффузии.

Алгоритм модели можно записать следующим образом:

1. Заполнить элементы массива, в соответствии со структурой кристаллической решетки.
2. Заполнить элементы массива, в соответствии с начальным условием, для задачи о входе вещества, кислородные узлы будут заняты только решеточным кислородом.
3. Заполнить элементы массива, соответствующие поверхности, согласно начальным условиям, для задачи о входе вещества, заполним все узлы с вакансиями, атомами кислорода.
4. По формуле 2 определяется время между диффузионными прыжками.
5. Реализуем диффузионный прыжок – элементарный акт реакции диффузии. Для этого необходимо выбрать случайный узел кристаллической решетки и один из шести соседних узлов. Далее если в выбранном узле находится атом

диффузанта, а в соседнем атоме вакансия, то реализуется диффузионный прыжок.

6. Шаги 4 и 5 выполняются n раз, в соответствии с заданным временем расчета.

Поскольку расчет по имитационной модели требует существенного компьютерного времени, расчеты проводились только до долей секунд. Поэтому сравнить расчетные данные можно только с решениями уравнений диффузии для соответствующих режимов.

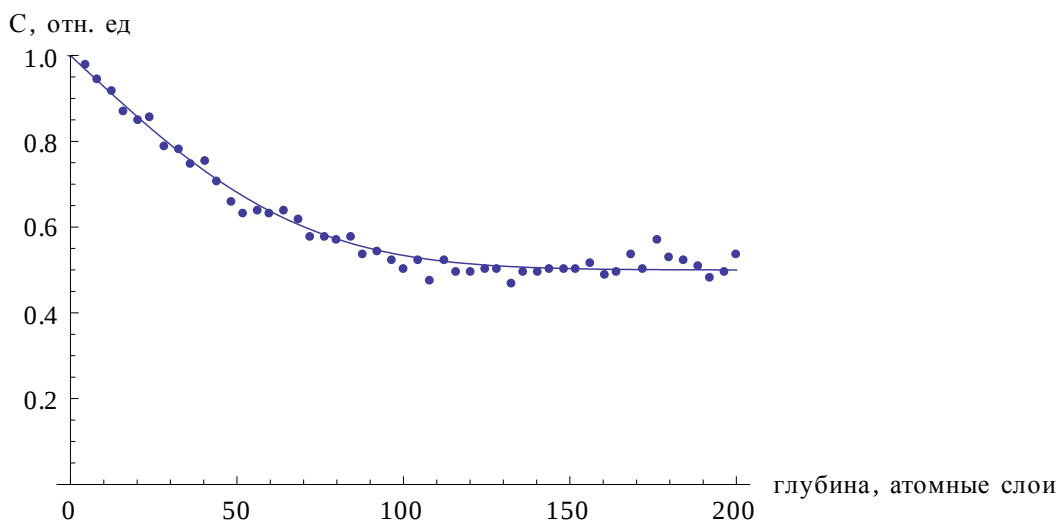


Рис. 1 Вхождение атомов кислорода в объем. Концентрация диффундирующего вещества, в зависимости от глубины. Точки — имитационная модель. Линия — расчет по решению уравнения диффузии (7).

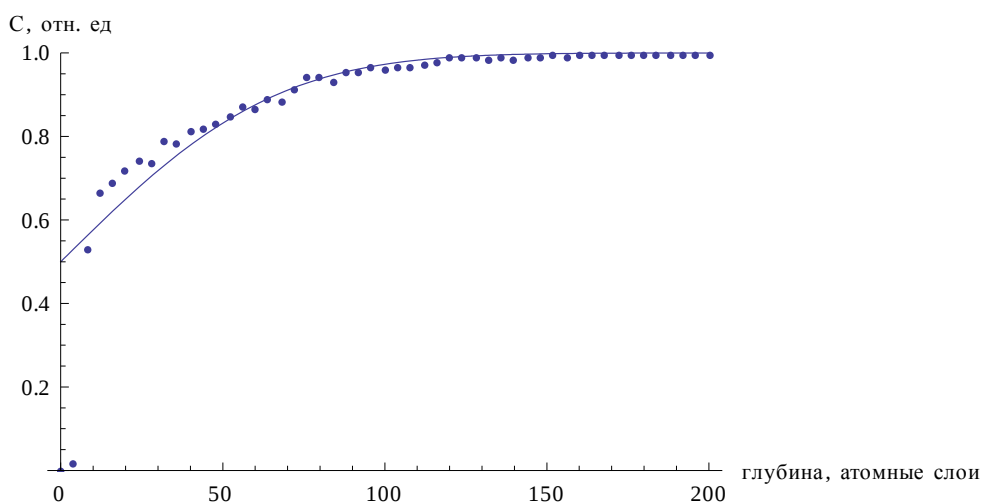


Рис. 2 Выход атомов кислорода из объема. Концентрация диффундирующего вещества, в зависимости от глубины. Точки — имитационная модель. Линия — расчет по решению уравнения диффузии (14).

Совместная диффузия атомов кислорода и водорода.

Особое значение имеют расчеты по задаче о восстановлении фотолюминесценции водородом. В эксперименте наблюдается довольно

интересное явление – интенсивность свечения меняется каждый раз с изменением вида частиц – при напуске кислорода интенсивность свечения уменьшается, а при напуске водорода увеличивается.

Для этой задачи, нужно моделировать диффузию частиц двух видов – водорода и кислорода в кристаллической решетке твердого тела, причем важно учесть, что скорость диффузии частиц водорода на несколько порядков больше чем скорость диффузии частиц кислорода [3]. Обладающий малыми размерами, атом водорода, способен диффундировать по междоузлиям, в то время как, атом кислорода намного крупнее и диффундирует в основном по вакансиям. Таким образом, в матрице, кодирующей структуру кристалла, необходимо учесть положения и количество междоузлий. Программу можно составить из двух частей. В первой части реализуется программа для диффузии атомов кислорода в объем, матрица заполняется атомами кислорода, в результате получается распределение атомов кислорода, соответствующая заданному моменту времени. Далее запускаем вторую часть программы, которая реализует диффузию атомов водорода. Здесь важно уточнить какие процессы происходят при сближении атомов водорода и кислорода. Возможно несколько различных вариантов. При сближении, атомы водорода и кислорода могут образовать гидроксид – ион, что исключает данный атом кислорода из процесса тушения люминесценции по механизму интеркомбинационной конверсии, вследствие чего тушение уменьшается. В первом механизме гидроксид – ион может диффундировать как единое целое. Второй механизм – кислород и водород в составе гидроксид – иона диффундируют по отдельности. Похожий механизм описан в работе [8], где экспериментально определено, что скорости самодиффузии атомов кислорода и водорода в гидроксиде лития отличаются на несколько порядков. При этом возможен вариант, когда кислород и водород диффундируют только по вакансиям и вариант, когда кислород диффундирует по вакансиям, а водород по вакансиям и междоузлиям.

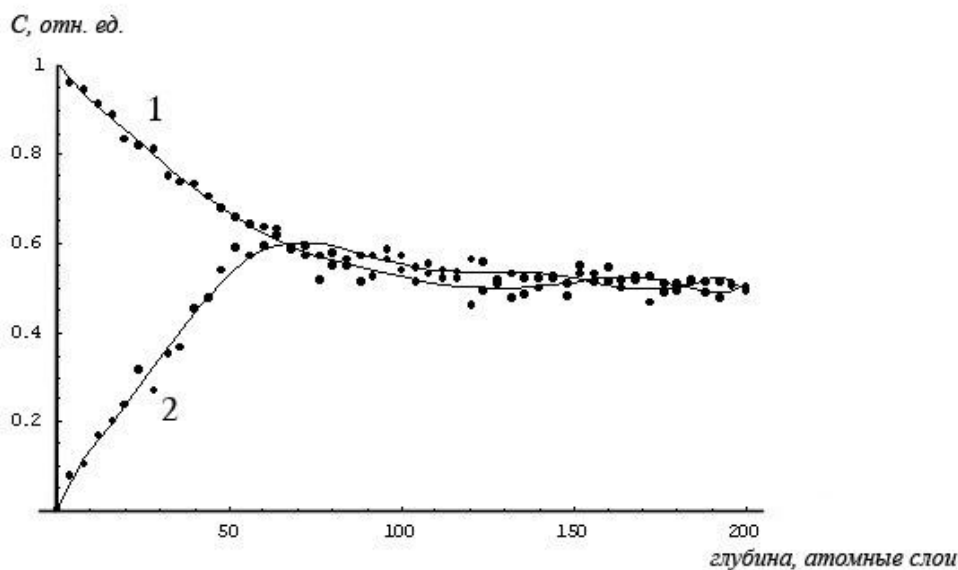


Рис. 3 Концентрация атомов кислорода (отн. ед.) в зависимости от глубины (в атомных слоях) для задачи о тушении кислородом (кривая 1) и восстановлении водородом (кривая 2) фотолюминесценции. Расчет по имитационной модели.

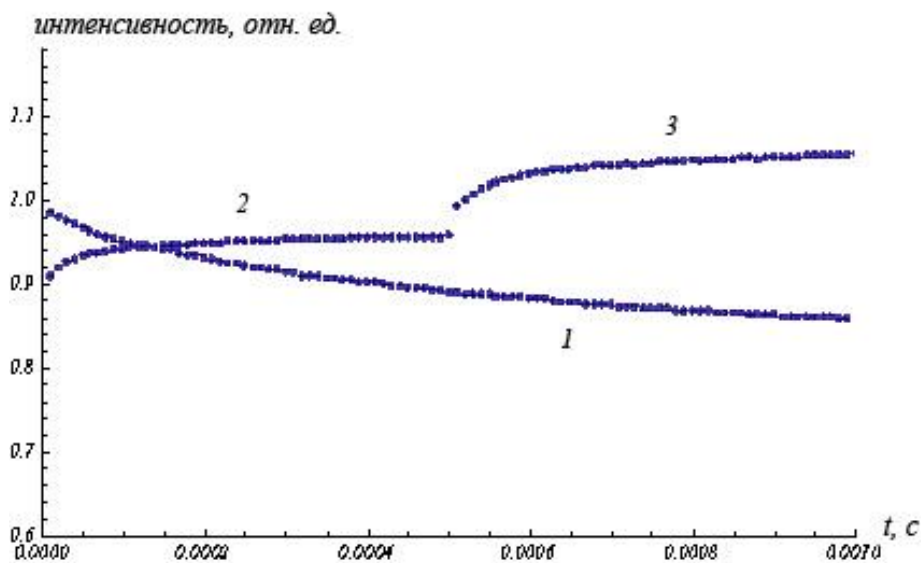


Рис. 4 Интенсивность люминесценции (отн. ед.) в зависимости от времени (секунды). Расчет по имитационной модели. Кривые тушения (кривая 1), восстановления в вакууме (кривая 2) и в водороде (кривая 3).

В четвертой главе представлены феноменологические модели диффузии, с различными начальными и граничными условиями, а также модели для разных геометрий образца. Проведен анализ моделей, с целью определения их применимости для описания экспериментальных данных. Сделаны количественные оценки для параметров диффузии.

Эксперимент по входу атомов кислорода из образца

Уравнение диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

Начальное условие – отсутствие вещества в образце и граничные условия с постоянной концентрацией диффузанта на поверхности:

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= 0, \\ c(x=0, t) &= c_0, \\ c(x, t=0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Аналитическое решение:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \operatorname{Erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (7)$$

Начальное условие – отсутствие вещества в образце. На границе задан поток через поверхность, его величина пропорциональна разности между фактической концентрацией на поверхности и концентрацией, которая была бы в равновесии с давлением пара в газовой среде над поверхностью.

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= 0, \\ c(x, t=0) &= 0, \\ -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= -v(c_0 - c(0, t)). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

v – константа скорости для процесса перехода вещества через границу раздела фаз.

Аналитическое решение:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \operatorname{Erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] + \operatorname{Exp}\left[v \frac{x}{D} + v^2 \frac{t}{D}\right] \operatorname{Erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + v\sqrt{\frac{t}{D}}\right] \quad (9)$$

Начальное условие – отсутствие вещества в образце. Концентрация вещества на границе зависит от времени. Функция для поверхностной концентрации получена с учетом адсорбционных процессов.

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= 0, \\ c(x, t=0) &= 0, \\ c(x=0, t) &= c_0(1 - \operatorname{Exp}[-kt]). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Для этой системы получено численное решение. Вышеперечисленные системы были решены для полубесконечного образца.

Поскольку эксперименты проводились в основном для порошков, имеет смысл решить уравнения диффузии в сферической геометрии.

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Начальное условие – отсутствие вещества в образце. Концентрация вещества на верхней границе постоянная, в центре порошинки, обычно, устанавливается, так называемая, отражающая граница – поток вещества через границу равен нулю.

$$\left. \begin{aligned} c(r=R, t) &= c_0, \\ c(r=0, t) &= 0, \\ \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Для этой системы получено численное решение.

Самой простой является модель с постоянной концентрацией диффузанта на поверхности. Это условие выполняется при достаточно больших потоках атомов $j > 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. В расчетах для полубесконечного и сферического образцов, оказалось, что время выхода кривой концентрации на стационарное значение определяется только коэффициентом диффузии и, при одинаковых коэффициентах диффузии, время выхода на стационар для обеих геометрий одинаково. Сравнивая экспериментальные и расчетные данные, удалось рассчитать коэффициент диффузии для различных температур. Энергия активации была определена, как коэффициент угла наклона на графике зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры $E_a = 0.7 \text{ эВ}$. Это значение совпадает со значением определенным в работе [2]. Таким образом, $D = D_0 \exp[-E_a/kT]$, $D_0 = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

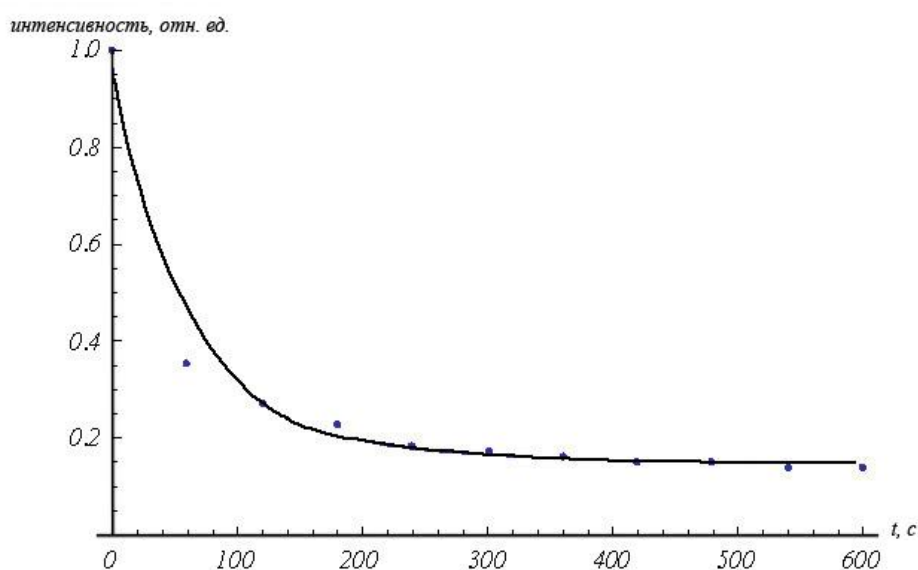


Рис. 5 Тушение люминесценции и расчет при 525 С. Эксперимент – точки, расчет – кривая. Образец $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

Эксперимент по выходу атомов кислорода из образца

Начальное условие – вещество распределено в образце и концентрация на границе равна нулю:

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= 0, \\ c(x=0, t) &= c_0, \\ c(x, t=0) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Аналитическое решение:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \text{Erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (14)$$

Начальное условие – вещество распределено в образце и на границе задан поток вещества, который пропорционален поверхностной концентрации.

$$\left. \begin{aligned} c(\infty, t) &= 0, \\ c(x, t=0) &= c_0, \\ -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= v_D c(0, t) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Аналитическое решение:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = \text{Erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] + \text{Exp}\left[v \frac{x}{D} + v^2 \frac{t}{D}\right] \text{Erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + v \sqrt{\frac{t}{D}}\right] \quad (16)$$

Уравнение диффузии в сферической геометрии:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right)$$

Начальное условие – вещество распределено в образце и концентрация на границе равна нулю, в центре порошинки, обычно, устанавливается, так называемая, отражающая граница – поток вещества через границу равен нулю.

$$\left. \begin{aligned} c(r=R, t) &= 0, \\ c(r=0, t) &= c_0, \\ \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Аналитическое решение:

$$c(r, t) = c_0 \frac{2R}{n\pi} \sum_n \frac{\sin\left[\frac{n\pi r}{R}\right]}{r} \text{Exp}\left[-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} Dt\right] \left(\frac{\sin[n\pi]}{n\pi} - \cos[n\pi] \right) \quad (18)$$

Сравнивая экспериментальные (для образца $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$) и расчетные данные, удалось рассчитать коэффициент диффузии для различных температур.

Энергия активации была определена, как коэффициент угла наклона на графике зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры. $E_a=0.7$ эВ. Это значение совпадает со значением определенным в работе [65] и со значениями, определенными в расчетах для тушения. Таким образом, $E_a=0.7$ эВ, $D=D_0\exp[-E_a/kT]$, $D_0=10^{-9}$ м²/с.

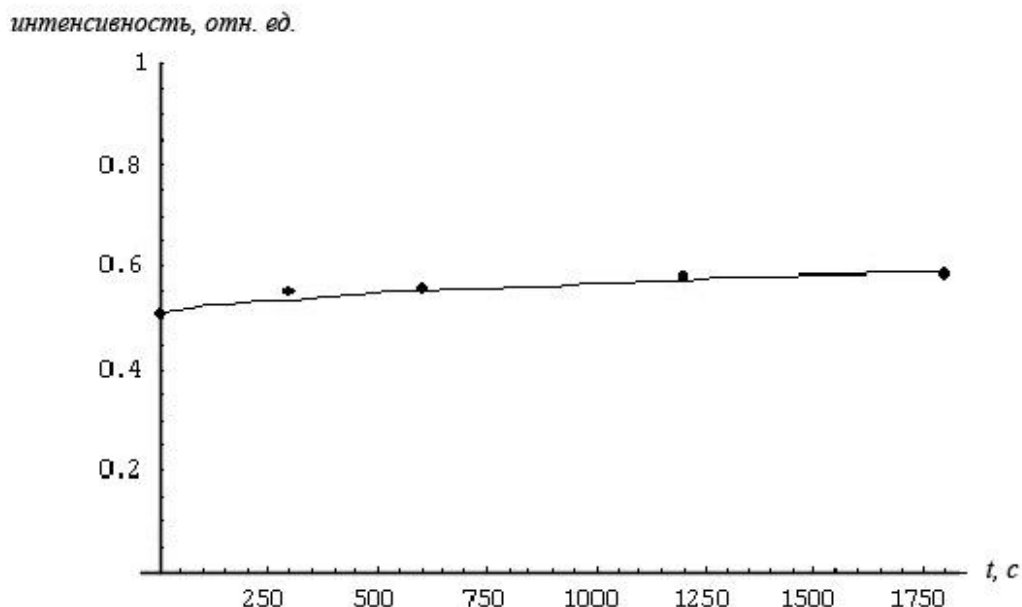


Рис. 6 Тушение люминесценции и расчет при 525 С. Эксперимент – точки, расчет – кривая. Образец $Y_2O_3:Eu$.

Эксперимент по входу атомов кислорода и водорода в образец

Восстановление интенсивности люминесценции предварительно «потушенных» атомами О образцов резко ускоряется в атмосфере атомарного водорода. Предложена диффузионная модель механизма восстановления люминесценции Y_2O_3 -фосфоров атомами водорода. В начальный момент образец заполнен атомами кислорода, концентрация которого определяется по формуле 7. Ниже представлена система уравнений, которая описывает процесс диффузии атомов водорода в образец и уменьшение интенсивности свечения, вследствие уменьшения числа атомов кислорода. В качестве упрощения, было принято, что скорость диффузии атомов водорода на несколько порядков больше скорости диффузии атомов кислорода [8], поэтому изменение концентрации атомов кислорода лимитируется скоростью взаимодействия с атомами водорода. За начальное распределение атомов кислорода принято решение уравнения диффузии.

$$\frac{dc_o(t)}{dt} = -k \frac{v_{D_H}}{4} \cdot c_H(t) \cdot c_o(t)$$

$$\left. \begin{aligned} c_H(\infty, t) &= 0, \\ c_H(x=0, t) &= c_H, \\ c_H(x, t=0) &= 0 \\ \frac{c_O(x, t=0)}{c_0} &= \operatorname{Erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_O t_0}}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

D_O, D_H – коэффициенты диффузии кислорода и водорода, соответственно.
 t_0 – время, в течении которого происходила диффузия атомов кислорода на первом этапе, k – константа скорости реакции взаимодействия атомов кислорода и водорода.

Решение системы для концентрации атомов кислорода:

$$c_o(x, t) = c_0 \operatorname{Erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_O t_0}} \operatorname{Exp} \left[-k \int_0^t \operatorname{Erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_H t}} dt \right] \quad (20)$$

Интенсивность свечения можно определить по формуле 4, расчет качественно описывает экспериментальные данные. Расчеты проведены при следующих параметрах:

$$D_O = 10^{-9} \operatorname{Exp}[-E_a / kT] \text{ м/с}^2, \quad D_H = D_O 10^4 \text{ м/с}^2, \quad k = 0,01 \text{ с}^{-1}.$$

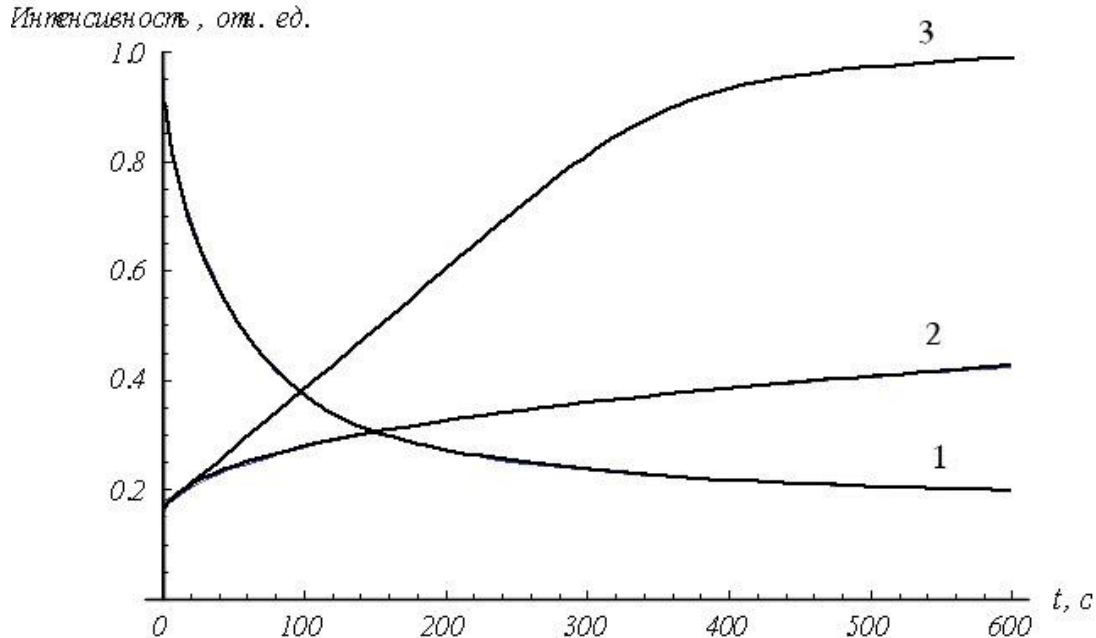


Рис. 7 Тушение (кривая 1), восстановление в вакууме (кривая 2), восстановление в атмосфере атомарного водорода люминесценции (кривая 3). Расчет при 675 К

Экспериментальный график:

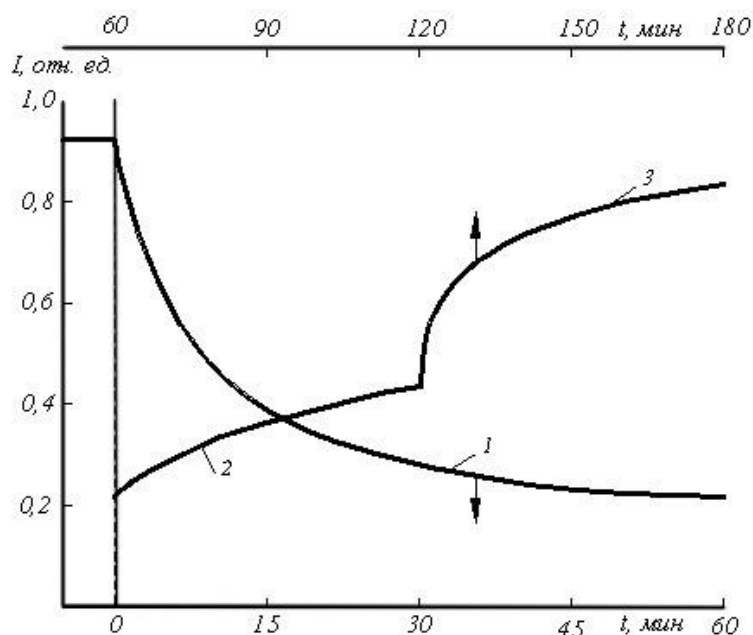


Рис. 8 Кинетика фотолюминесценции образца $Y_2O_3:Eu$ (8 мол. %), возбуждаемой УФ – излучением 262 нм (4,75 эВ): 1 – тушение ФЛ атомами кислорода при $T=675K$, $j_O=1\cdot10^{16} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, 2 – восстановление ФЛ в потоке молекулярного водорода при $T=675K$, восстановление ФЛ атомами водорода при 675 K, $j_H=1\cdot10^{16} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ работ различных авторов по вопросам, связанным с различными методами моделирования процессов диффузии в твердом теле.
2. Разработана имитационная модель диффузии частиц в кристаллической решетке твердого тела, которая учитывает структуру образца и элементарные стадии процесса – в модели можно задать положение всех частиц, составляющих кристаллическую решетку, а также направление и вероятность диффузионного прыжка. Модель позволяет рассчитать концентрационные профили и коэффициент диффузии. Также модель позволяет проверить различные предположения о функционировании системы, основанные на тех или иных физических гипотезах. В данной модели задан вакансионный механизм диффузии.
3. Получены решения уравнения диффузии при различных начальных и граничных условиях, а также для различных геометрий образца. Были рассмотрены граничные условия с постоянной концентрацией вещества, условия, учитывающие реакции на поверхности, условия, учитывающие скорость потока вещества через границу.
4. Определены соотношения между частотой прыжков частицы и коэффициентом диффузии. Определены значения параметров, характеризующих процесс диффузии $E_a=0.7 \text{ эВ}$, $D=D_0\exp[-E_a/kT]$, $D_0=10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ – для диффузии атомов кислорода в оксиде иттрия.

Установлена связь между имитационной и феноменологической моделями.

5. Разработанные модели применялись для математического описания явления тушения фотолюминесценции атомами кислорода и процессов восстановления фотолюминесценции в вакууме и атомами водорода. Эти явления контролируются диффузией газовых частиц в объеме твердого тела и являются перспективными методами для исследования и определения параметров физико-химических процессов *in situ*. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных свидетельствуют об адекватности разработанных моделей.
6. Предложен и реализован в имитационной модели механизм совместной диффузии частиц кислорода и водорода. Модель качественно описывает экспериментальные результаты и позволяет подтвердить предположение о разных механизмах диффузии для атомов кислорода и водорода – кислород диффундирует только по вакансиям, а водород может диффундировать и по вакансиям, и по междоузлиям.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Чистякова Н. В., Тюрин Ю. И. Имитационное моделирование диффузии атомов в кристаллической решетке методом Монте-Карло // Известия Томского политехнического университета. – 2009. - №2. – С. 135-137.
2. Лепехина Н. В., Абабий В. Д. Исследование методом Монте-Карло некоторых элементарных физико-химических процессов на поверхности // Известия Томского политехнического университета. – 2003. - №4. – С. 14-17.
3. Лепехина Н. В., Абабий В. Д. Статистические решеточные модели процессов при взаимодействии атомно-молекулярных потоков с поверхностью твердого тела. // Университетская научно-практическая отчетная конференция студентов и молодых ученых; 14-16 мая 2003, г. Томск : Сборник тезисов / Томский политехнический университет. Физико-технический факультет. — Томск, 2003. — С. 44-45.
4. Лепехина Н. В. Моделирование методом Монте–Карло гетерогенной хемилюминесценции на поверхности катализаторов–кристаллофосфоров. // Материалы XLI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно – технический прогресс»: Химия / Новосибирский Гос. Ун – т. — Новосибирск, 2003 г.. – С. 31-36
5. Лепехина Н. В. Моделирование методом Монте–Карло гетерогенной хемилюминесценции на поверхности катализаторов–кристаллофосфоров. // Материалы IV региональной студенческой конференции «Химия и химическая технология в XXI веке».Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – С. 112

6. Лепехина Н. В., Абабий В. Д. Моделирование методом Монте–Карло гетерогенной хемилюминесценции на поверхности катализаторов–кристаллофосфоров. // Труды IV региональной студенческой конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – С. 112
7. Чистякова Н. В. Исследование процесса диффузии в кристалле. // Перспективы развития фундаментальных наук : труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых, 26-29 мая 2009 г., — Томск, 2009. — С. 269 - 271.
8. Чистякова Н. В., Тюрин Ю. И. Методы математического описания диффузии. // Перспективы развития фундаментальных наук : труды VII Международной конференции студентов и молодых ученых, 20-23 апреля 2010 г., — Томск, 2010. — С. 209-210
9. Чистякова Н. В., Плотникова Е. Ю. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре Y_2O_3-Bi . // Перспективы развития фундаментальных наук : труды V Международной конференции студентов и молодых ученых, 20-23 мая 2008 г., — Томск, 2008. — С. 105-107.
10. Чистякова Н. В., Сагимбаев А. А., Токтарбай С. Моделирование термодесорбции методом монте-карло. // Материалы международной конференции студентов и молодых ученых «Мир науки», Алматы, 19-22 апреля 2010 г., -Алматы, 2010. – С. 101.
11. Чистякова Н. В., Тюрин Ю. И., Сагимбаев А. А., Токтарбай С. Моделирование термодесорбции методом Монте-Карло. // Перспективы развития фундаментальных наук : труды VII Международной конференции студентов и молодых ученых, 20-23 апреля 2010 г., — Томск, 2010. — С. 154-157
12. Н.Н. Никитенков, Е.Н. Кудрявцева, Т.И. Сигфуссон, В.С. Сыпченко, В.Д. Хоружий, Ю.И. Тюрин, Г.П. Грабовецкая, Е.Н. Степанова, Н.В. Чистякова. Особенности плазменного насыщения нанокристаллических и крупно-кристаллических образцов титана водородом и дейтерием. // Известия РАН. Серия физическая, 2011. – Т. 75 - №8 – С. 594

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. - Томск: Изд-во Томского Университета, 2001. – 623 с.
2. Чистякова Н. В., Тюрин Ю. И. Имитационное моделирование диффузии атомов в кристаллической решетке методом Монте-Карло // Известия Томского политехнического университета. – 2009. - №2. – С. 135-137.
3. Байков Ю. М. Самодиффузия ионов лития, водорода и кислорода в кристаллическом гидроксиде лития. // Физика твердого тела. – 2010. - том 52. - вып. 10. – С. 1908-1920.