

На правах рукописи

ПЕРМИКИН ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ПРИ
НАЛИЧИИ ФРОНТАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Екатеринбург - 2009

Работа выполнена на кафедре математической физики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А. О. Иванов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор А. Я. Нейман

доктор физико-математических наук,
профессор В. Н. Скоков

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ имени
первого Президента России Б. Н. Ельцина»
(г. Екатеринбург)

Зашита состоится "___" __ 2009 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан "___" _____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.286.12
кандидат химических наук, доцент

Л. К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Круг вопросов, при рассмотрении которых приходится решать уравнения теплопроводности (а также диффузии) для областей, форма которых изменяется со временем, весьма широк. Он включает в себя случаи, когда движение границ задано, и более сложные, когда это движение требуется определить из дополнительных условий задачи (задача Стефана). Подобные задачи возникают при изучении процессов переноса энергии или массы, связанных с изменением агрегатного состояния вещества, теории плотин, в механике почв, задачах фильтрации, теории зонной очистки материалов, задачах роста кристаллов, вопросах коррозии и многих других.

В представленной работе изучены несколько задач диффузии при наличии химических реакций фронтального типа.

В первой задаче рассматривается проблема поверхностной реакционной диффузии. В результате экспериментальных исследований оксидов молибдена, вольфрама обнаружено, что эти соединения при высокой температуре способны к быстрой поверхностной диффузии, сопровождающейся химической реакцией. Особенность явления заключается в том, что с течением времени диффузионное продвижение по поверхности образца останавливается. Причины, по которым происходит остановка, до настоящего исследования объяснены не были. Задача по существу оставалась не до конца изученной, а эффект остановки нуждался в теоретическом обосновании.

Поверхностная реакционная диффузия находит применение при создании тонких пленок с физико-химическими свойствами отличными от свойств образца (коррозионностойкие покрытия, катализ), и поэтому выяснение причин остановки диффузионного продвижения по поверхности образца с течением времени актуально, имеет теоретическое и практическое значение.

Вторая и третья задачи схожи между собой: рассматриваются два способа использования одного материала – твердого раствора лития в серебре, золоте. В зависимости от температуры, он может выступать в роли газоочистителя или источника паров лития, что, в конечном итоге, дает возможность управления давлением газа в камере. Рассматриваемый материал является новым для вакуумной области применения, работа проводилась в сотрудничестве с разработчиками и патентообладателями, поэтому теоретическое исследование работоспособности материала в ходе сложных химических процессов актуально.

Основные цели работы: разработка теоретических моделей процессов диффузии при наличии химических реакций фронтального типа; теоретическое определение физико-химических закономерностей рассматриваемых явлений; адаптация сложных математических решений к относительно простым ана-

литическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

Научная новизна диссертации. Разработана теоретическая модель поверхностной реакционной диффузии, в которой учитывается диффузионное распространение одного вещества по поверхности и вглубь другого, сопровождающееся химической реакцией фронтального типа. Впервые рассмотрена ситуация, когда диффузант испаряется с открытой поверхности образца.

На базе развитой модели теоретически исследована динамика поверхностного прореагированного слоя. Полученная закономерность его стабилизации хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Впервые разработана теоретическая модель процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малой вакуумной камере. В рамках модели учитывается диффузионное распространение лития внутри образца, внутри поверхностного слоя продукта реакции, рост этого слоя и проникновение газов через стенки камеры.

На базе развитой модели исследованы изменение давления в камере, рост толщины поверхностного слоя продукта реакции, диффузионное распространение лития в образце. Оценены характерные времена процесса: время наступления квазистационарного режима, его длительность, а также величина давления при этом режиме. Получен аналитический метод решения, который позволяет обобщить модель на различные формы образца.

Одним из результатов исследования является вывод о том, что большая поглащающая способность рассматриваемого материала позволяет получить и удержать длительное время вакуум в малой запаянной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

Впервые разработана теоретическая модель процесса испарения и напыления тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития. В рамках модели найден временной закон многократного испарения лития из образца, что дает возможность управления процессом (толщиной напыляемой пленки). Модель успешно использована для качественного и количественного описания экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов подтверждается согласием теоретических данных с результатами натурных экспериментов, использованием проверенных теоретических подходов и физико-химической обусловленностью метода построения теоретических моделей и сделанных приближений.

Практическое значение. Понимание причин стабилизации поверхностного прореагированного слоя позволяет эффективней использовать поверхностную реакционную диффузию для нанесения тонких пленочных покрытий.

Большая поглощающая способность твердых растворов лития в благородных металлах (Ag , Au) позволяет использовать растворы для создания и поддержания вакуума в камерах малых размеров и в микроэлектромеханических системах.

Найден временной закон многократного испарения лития из его твердого раствора, что дает возможность управления процессом (толщиной пленки).

Для всех изученных процессов произведена адаптация сложных математических решений к относительно простым аналитическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на представительных научных форумах:

1-ая и 2-ая Международные научные конференции «Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании». (Екатеринбург, 2008, 2009); 1-ая Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». (Москва, 2008); Всероссийская молодежная конференция по математической и квантовой химии (Уфа, 2008); 37, 38, 39, 40 Региональные молодежные конференции по проблемам теоретической и прикладной механики (Екатеринбург, 2006, 2007, 2008, 2009); 15-я, 16-я Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2007, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ: 4 статьи в реферируемых журналах, 6 статей в сборниках тезисов докладов и 7 в трудах конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 120 страниц машинописного текста, она содержит 32 рисунка, 2 таблицы и 75 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, указаны научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

Глава 1. Задачи массопереноса с подвижными границами

В первой главе диссертации приведены общие сведения о задачах массопереноса, в которых необходимо учитывать движение границ. Типичным примером подобного рода задач является окалинообразование на поверхности

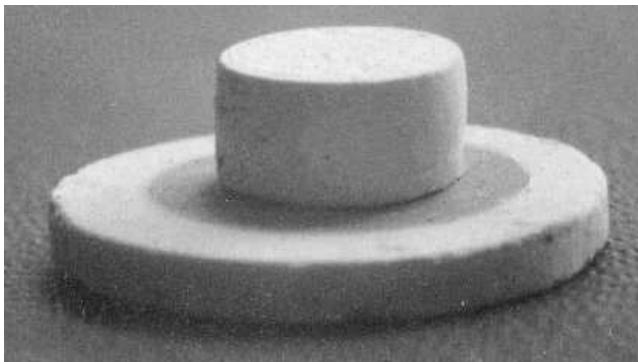
металла. В зависимости от свойств металла и продуктов реакции возможны две пограничные ситуации: в первом случае проникновение окалины происходит вглубь металла (например, окисление чистого лития), во втором – распространение окислов на поверхности (свойственно тяжелым металлам). В задачах окалинообразования наглядным образом сочетаются диффузионное проникновение веществ к реакционному фронту и химическое взаимодействие на нем.

Теоретическое описание явлений массопереноса с подвижными границами базируется на трех математических подходах: 1) аппроксимация экспериментальных наблюдений и закономерностей простыми функциями (алгебраические полиномы, экспоненты); 2) применение теории обыкновенные дифференциальные уравнений (теория окисления Вагнера [1], задача Зельдовича о распространении пламени, уравнения химической кинетики, учет разного рода потоков); 3) использование уравнений и систем в частных производных (задача Стефана о промерзании жидкости).

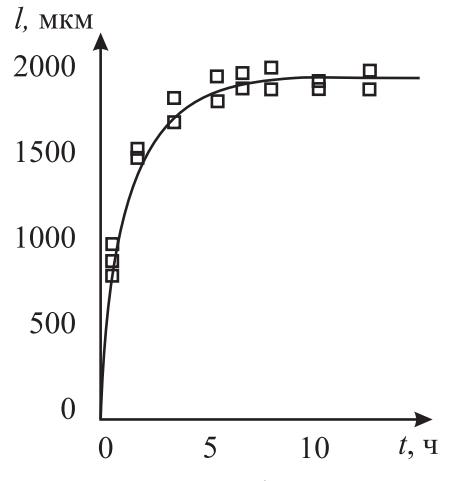
Стоит отметить, что наиболее полно, учитывая детали, экспериментальные наблюдения описываются с помощью третьего подхода, однако, сложность математического аппарата зачастую не позволяет получить решения и тем более аналитические. По этой причине приходится упрощать модели, строить приближенные решения, а одним из методов в этом случае является метод релаксационных времен [2], согласно которому можно не учитывать производные по времени у быстро меняющихся величин. Так, например, диффузионное распространение веществ происходит значительно быстрее движения реакционного фронта, поэтому на масштабах времени сравнимых с продвижением фронта кажется, что концентрации веществ всегда успевают прийти в равновесное состояние и производную по времени можно приравнять у нулю.

Глава 2. Моделирование поверхностной реакционной диффузии

Процесс быстрого твердофазного растекания одного вещества по поверхности другого, сопровождающийся химическим взаимодействием получил название поверхностной реакционной диффузии [3]. Так, например, для твердофазного взаимодействия с участием MoO_3 и WO_3 обнаружено [3],[4], что продукт реакции формируется не только в месте прямого контакта реагентов, но и вне его, на поверхности подложки (рис. 1а). При исследовании этого явления обнаружен ряд специфических черт, в числе которых замедление с течением времени распространения прореагировавшего слоя на поверхности подложки, вплоть до полной остановки при достижении определенного значения длины слоя (рис. 1б).



а



б

Рис. 1: а. Исследование поверхностной реакционной диффузии, на фотографии виден прореагировавший поверхностный слой. б. Временная зависимость длины поверхностного прореагированного слоя в системе $2CuO + MoO_3 = Cu_2MoO_5$ при температуре $630^{\circ}C$, с течением времени длина поверхностного слоя стабилизируется.

Помимо описания самого явления поверхностной реакционной диффузии, в главе приводятся экспериментальные исследования процесса, ранние подходы к его теоретическому описанию, классические результаты Фишера, Уипла по теории зернограничной диффузии. По результатам обзора проблемы делается вывод о необходимости дальнейшего исследования причин стабилизации и приводятся две новые теоретические модели.

В первой модели учитывается диффузионное распространение MoO_3 по поверхности $u(\tau, \xi)$ (1) и вглубь подложки $w(\tau, \xi, \eta)$ (2), сопровождающееся химической реакцией фронтального типа (3) с образованием Cu_2MoO_5 (рис. 2). Рассмотрена ситуация, когда подложка имеет пористую структуру:

$$\frac{\partial u(\tau, \xi)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u(\tau, \xi)}{\partial \xi^2} + P \frac{\partial w(\tau, \xi, \eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad u(\tau, 0) = u_0, \quad u(0, \xi) = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = d \frac{\partial^2 w}{\partial \eta^2}, \quad w(0, \xi, \eta) = 0, \quad -d \frac{\partial w}{\partial \eta} \Big|_{\eta=L} = w|_{\eta=L}, \quad w(\tau, \xi, 0) = u(\tau, \xi); \quad (2)$$

$$\frac{\partial L(\tau, \xi)}{\partial \tau} = K w(\tau, \xi, \eta)|_{\eta=L}, \quad L(0, \xi) = 0; \quad (3)$$

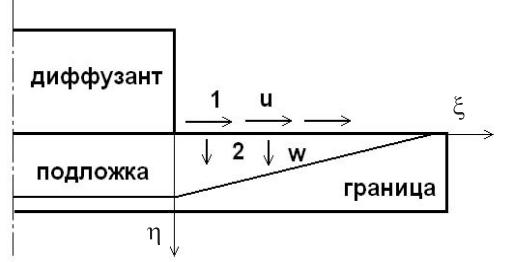


Рис. 2: Распределение диффузионных потоков в модели поверхностной реакционной диффузии с подвижной границей.

где $L(\tau, \xi)$ – фронт реакции; $P = D_2\varepsilon/h\delta$ – безразмерная константа; δ – толщина поверхностного слоя, в котором распространяется диффузант; $d = D_2/D_1$ – отношение коэффиц. диффузии внутри подложки и на поверхности; $K = \varepsilon/c(1 - \varepsilon)$; ε – пористость; h – коэффиц. химической реакции.

Поставленную задачу удалось упростить, используя метод дифференциальных рядов, а упрощенную задачу разрешить. Решение выразилось с помощью неявной функции. Анализ показал, что выбранный метод приближения качественно верно передает особенности поставленной задачи: влияние пористости (рис. 3а), характер продвижения реакционного фронта с течением времени совпадает с результатом Фишера о зернограницкой диффузии (переход от режима $\xi \sim t^{1/2}$ к $\xi \sim t^{1/4}$). Однако сама модель, содержащая только диффузионное распространение вещества и химическое взаимодействие на фронте, как и предшествующие исследования, не может объяснить стабилизацию поверхностного прореагировавшего слоя.

На базе предыдущей модели, опираясь на физико-химические свойства исследуемых веществ, построена модифицированная модель поверхностной реакционной диффузии, включающая эффект испарения диффузанта с открытой поверхности подложки. Приведем только уравнение, описывающее движение вещества по поверхности

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - \beta u + P \frac{\partial w}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0}, \quad u(\tau, 0) = u_0, \quad u(0, \xi) = 0. \quad (4)$$

Поставленная задача решалась с помощью метода дифференциальных рядов и интегрального преобразования Лапласа, визуализация решения представлена на рис. 3б. Верхняя кривая представляет собой продвижение концентрационного уровня $u(\tau, \xi) = u_c$ при отсутствии диффузионного оттока с подложки ($P = 0$). Видно, что для стабилизации распределения $u(\tau, \xi)$ достаточно одного предположения о существовании испарения. При этом абсолютно не важно, какова интенсивность процесса. В любом случае распределение становится стационарным. Две другие кривые иллюстрируют влияние диффузионного оттока. Его присутствие замедляет время достижения стационарного распределения, которое можно рассматривать как предельное.

Анализ решения показал, что с течением времени поверхностный прореагировавший слой действительно останавливается, что качественно согласуется с экспериментальными данными. По результатам исследования, следует вывод о необходимости учета испарения диффузанта с открытой поверхности подложки при описании процесса поверхностной реакционной диффузии.

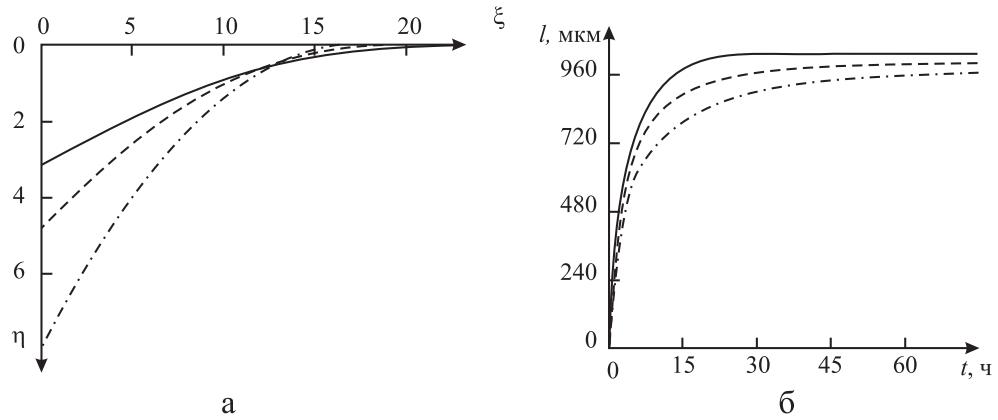


Рис. 3: а. Профиль фронта реакции $L(\tau, \xi)$ в подложке в фиксированный момент времени при различных значениях пористости: сплошная кривая – 10% пористости ε , пунктирная – 20%, штрихпунктирная – 40%. б. Визуализация решения модифицированной задачи о поверхностной реакционной диффузии. Изображено движение концентрационного уровня $u(\tau, \xi) = u_c$ при различном влиянии диффузионного оттока вглубь подложки: $P = 0$, $P = 0.002$ и $P = 0.004$ (на рисунке сверху вниз).

Глава 3. Моделирование процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малых вакуумных камерах

Третья глава посвящена проблеме создания вакуума в малых камерах. Задача продиктована развитием микроэлектромеханических систем. Их интеграция в различные области техники, науки, производства ставит, среди прочих, вопрос о создании вакуумных камер в течение длительного времени (порядка 10 лет).

Для решения подобного рода задач по удалению газов в течение длительного времени предложено использовать твердые растворы лития в благородных металлах [5]. Перспективность технологического использования таких материалов обуславливается их физико-химическими свойствами: пластичностью, самопассивацией, способностью лития сплавляться с металлами других групп с образованием твердых растворов в широкой концентрационной области, способностью лития реагировать со всеми остаточными газами, кроме благородных [6].

Целью изложенного в диссертации теоретического исследования являлась разработка модели, а также определение на базе модели физико-химических закономерностей рассматриваемого процесса, прогнозирование длительной работоспособности поглощения газов материалом.

В главе описано построение модели, учитывающей диффузионное распространение лития внутри газопоглощающей пластины $u(\tau, \xi)$ (5), внутри поверхностного слоя продуктов реакции $\nu(\tau, \xi)$ (6), рост этого слоя $S(\tau)$ (7) за счет образования LiH ($2Li + H_2 \rightarrow 2LiH$), изменение давления в камере $\rho(\tau)$ и натекание газов через стенки (7) [7]:

$$\Pi D \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}, \quad 0 < \xi < 1, \quad u(0, \xi) = 1, \quad (5)$$

$$\Pi \frac{\partial \nu}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \nu}{\partial \xi^2}, \quad 1 < \xi < 1 + S(\tau), \quad u(\tau, 1) = \nu(\tau, 1); \quad (6)$$

$$\text{Гр.у.: } \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = \frac{D}{\gamma} \left. \frac{\partial \nu}{\partial \xi} \right|_{\xi=1}, \quad \left. \frac{\partial u}{\partial \xi} \right|_{\xi=1+S(\tau)} = -2H\nu^2 \rho|_{\xi=1+S(\tau)},$$

$$\frac{dS}{d\tau} = 2 \frac{H\Phi}{\Pi\gamma} \nu^2 \rho \Big|_{\xi=1+S(\tau)}, \quad S(0) = 0; \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{\Pi dS}{2d\tau} + \frac{Q}{\Pi}(P - \rho), \quad \rho(0) = 1. \quad (7)$$

где Π – параметр, характеризующий сорбционную способность пластины; $D = D_2/D_1$ – отношение коэффициентов диффузии Li в слое продуктов реакции и внутри пластины; H – параметр, характеризующий интенсивность химической реакции; P – давление в окружающей среде; Q – коэффициент, характеризующий проникновение газа через стенки камеры; γ – коэффиц. распределения концентрации Li в слое продуктов реакции и внутри пластины.

В диссертации описывается алгоритм получения приближенного аналитического решения, с использованием двух методов: анализа релаксационных времен и представления функции в виде ряда. Предложенный алгоритм позволяет найти: изменение давления в камере (8), толщину слоя продуктов реакции и распределение Li внутри пластины (9):

$$\rho(\tau) = \left(1 - \frac{QP_z\gamma}{H\Phi\Pi}\right) \exp\left(-\frac{H\Phi}{\gamma}\tau\right) + \frac{QP_z\gamma}{H\Phi\Pi} \left(1 + \frac{4QP_z}{\Phi\Pi^2}\tau\right), \quad (8)$$

$$S(\tau) = \frac{2}{\Pi} \left(1 - \rho + \frac{QP_z}{\Pi}\tau\right), \quad u_0 = \frac{\Phi - S}{\Phi}. \quad (9)$$

На рис. 4а и рис. 4б проиллюстрированы соответственно изменение давления в камере и рост поверхностного слоя с течением времени. На графиках приведены результаты двух решений: сплошная линия – приближенное аналитическое решение согласно формулам (8), (9); точки – более точное численное решение. Видно, что разные подходы к решению задачи дают схожие результаты и отражают ожидаемое поведение функций.

На первом этапе (*I*) эксплуатации пластины идет активное поглощение остаточных газов камеры, давление резко понижается, а толщина слоя быстро увеличивается, характерное время этого процесса можно оценить из (8)

$$\tau_1 = \frac{\gamma}{H\Phi}, \quad \text{в размерных единицах } \sim 700c. \quad (10)$$

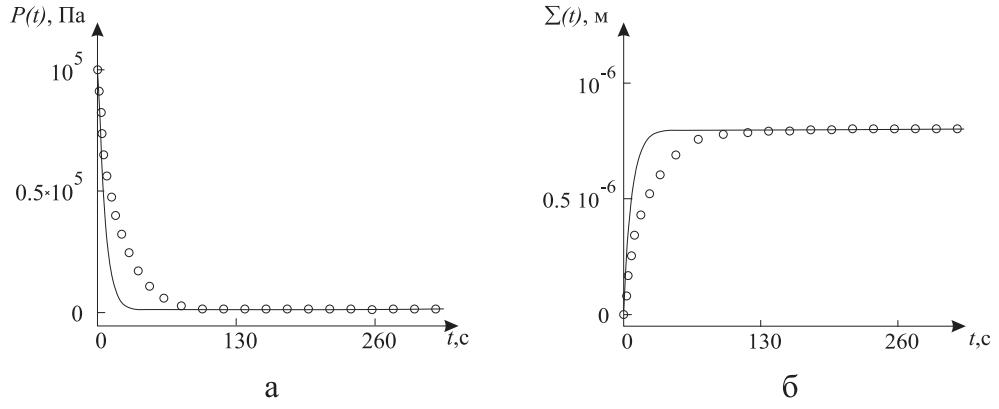


Рис. 4: а. Изменение давления в камере. б. Рост слоя продукта реакции с течением времени. Сплошная линия – аналитическое решение согласно (8), (9); точки – более точное численное решение.

Затем в камере устанавливается квазистационарное состояние (*II* этап): газ, диффундирующий через стенки, поглощается пластины, тем самым поддерживается почти постоянное давление, а толщина слоя постепенно увеличивается, причем, начиная с некоторого времени, скорость роста становится постоянной, из формулы (8) получаем

$$\rho(\tau) = \frac{QP_z\gamma}{H\Phi\Pi} \left(1 + \frac{4QP_z\tau}{\Phi\Pi^2} \right), \quad (11)$$

что с течением времени давление в камере будет линейно нарастать. Такое изменение давления справедливо в начале этапа, однако со временем, по мере исчерпания лития, заполнение камеры газом будет происходить все быстрее и быстрее, и решение (11), конечно, использовать нельзя. Характерное время в этом случае значительно превышает время первого этапа:

$$\tau_2 = \frac{\Pi^2\Phi}{4QP_z}, \quad \text{в размерных единицах } \sim 10^7 c. \quad (12)$$

Далее твердый раствор истощается и не может связывать натекающий через стенки газ (*III* этап, рис. 5а).

Небольшое отличие на первом этапе между решениями (см. рис. 4а, б) объясняется тем, что в первые минуты расходуется в основном *Li* из тонкого приповерхностного слоя. При этом концентрацию лития более точно описывает полином большей степени, однако, с течением времени концентрация внутри пластины выравнивается, необходимость в полиноме большой степени отпадает и оба решения начинают совпадать.

Динамика роста поверхностного слоя продукта реакции с течением времени в зависимости от проницаемости стенок камеры проиллюстрированы на рис. 5б. Видно, что проницаемость стенок не оказывается на быстром первом

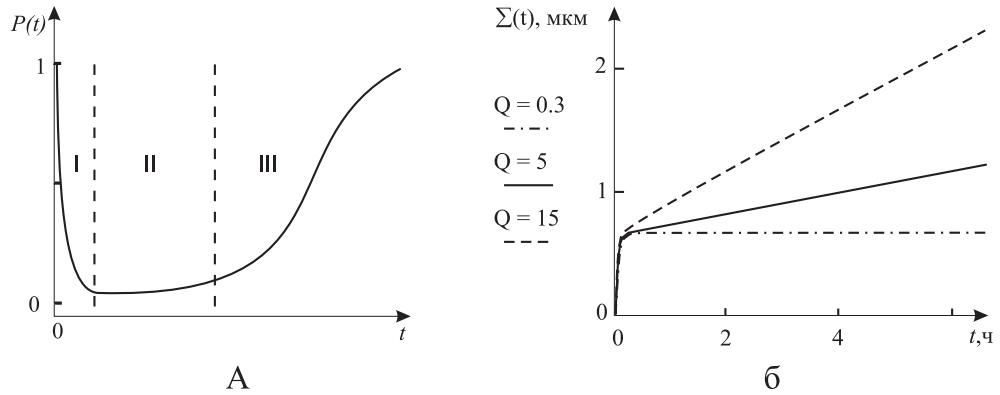


Рис. 5: а. Три стадии изменения давления в камере. б. Рост слоя продукта реакции с течением времени в зависимости от проницаемости стенок камеры.

этапе, но на втором этапе, когда перепад давлений сформировался, вновь поступающий газ начинает активно проникать в камеру. Чем проницаемость стенок выше, тем быстрее образуется продукт реакции и тем быстрее увеличивается толщина слоя.

Полученные оценки времени наступления квазистационарного режима, его длительности, величины давления в этом режиме позволяют заключить, что большая поглощающая способность рассматриваемого материала обеспечивает получение и удержание в течение длительного времени вакуума в малой запаянной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

Глава 4. Напыление тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития

В четвертой главе описывается другое перспективное применение уже рассмотренного ранее материала (твердого раствора лития): напыление тонких

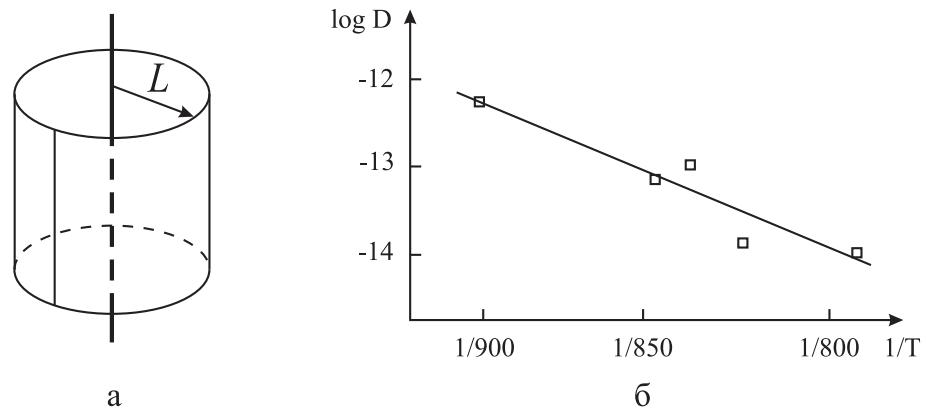


Рис. 6: а. Схема экспериментальной установки. б. Вычисление зависимости коэффициента диффузии лития от температуры (сплошная линия) на основании экспериментальных данных (квадраты).

Таблица 1: Экспериментальное и теоретическое исследования напыления Li . Первая серия.

N , i	темпер. T_i , К	время t_i , с	масса Li эксперим., мг	масса Li теор., мг
1	825	310	0,007	0,013
2	875	325	0,023	0,024
3	826	890	0,009	0,0067
4	844	612	0,008	0,0077
5	869	408	0,011	0,0010

Таблица 2: Экспериментальное и теоретическое исследования напыления Li . Вторая серия.

N , i	темпер. T_i , К	время t_i , с	масса Li эксперим., мг	масса Li теор., мг
1	793	140	0,016	0,016
2	823	690	0,029	0,050
3	848	600	0,055	0,050
4	838	505	0,040	0,021
5	903	265	0,072	0,075

литиевых пленок на поверхность вакуумной камеры [6]. Такие пленки обладают хорошей поглощающей способностью и активно связывают молекулы остаточного газа.

Целью изложенного в диссертации теоретического исследования являлось описание следующего эксперимента по напылению лития. Проволочка радиуса R располагалась вдоль оси длинной трубы, имеющей внутренний радиус $L \gg R$ (рис. 6а). Материал проволочки – твердый раствор лития в серебре с концентрацией лития c_0 . Внутри трубы поддерживался высокий вакуум.

Проволочка нагревалась до температуры T , при этом литий начинал испаряться. Испарившиеся атомы оседали на окружающей проволочку трубе. Через некоторое время опыт прекращался, анализировалось количество осевшего на трубу лития. Затем опыт повторялся, с использованием той же проволочки, новой трубы и при другой температуре T_i , i – порядковый номер опыта в серии (табл. 1,2).

Понимание временного закона, по которому испаряется литий при многократном использовании одной и той же проволочки, является важным, поскольку позволяет экономно и многократно использовать один источник лития, дает возможность управления давлением в вакуумной камере: изменяя температуру и время напыления, можно контролировать толщину пленки и, как следствие, давление газа в камере.

С математической точки зрения задача осложнялась цилиндрической геометрией и последовательной серией экспериментов, однако с успехом решилась методом разделения переменных. Для примера приведем поток испаря-

ющегося лития (i – номер опыта в серии $i = 1, 2, 3, 4, 5$)

$$j(t) = h_i c_i(t, 1) = h_i c_0 \sum_{k_i=1}^{\infty} C_{i,k_i} \exp\left(-\lambda_{i,k_i}^2 \frac{D_i}{R^2} t\right), \quad (13)$$

где $0 \leq t \leq t_i$, t_i – длительность i -го эксперимента; λ_{i,k_i} – корни уравнения $\lambda_i J_1(\lambda_1) = \frac{h_i R}{D_i} J_0(\lambda_1)$; J_0 и J_1 – функции Бесселя; h_i – коэффициент испарения; C_{i,k_i} имеют вид

$$\text{при } i = 1 : \quad C_{1,k_1} = \frac{2^{\frac{h_1 R}{D_1}}}{\lambda_{1,k_1}^2 + \left(\frac{h_1 R}{D_1}\right)^2}; \quad \text{при } i = 2, 3, 4, 5 : \\ C_{i,k_i} = \frac{2\lambda_{i,k_i}^2 \left(\frac{h_i R}{D_i} - \frac{h_{i-1} R}{D_{i-1}}\right)}{\lambda_{i,k_i}^2 + \left(\frac{h_i R}{D_i}\right)^2} \left[\sum_{k_{i-1}=1}^{\infty} \exp\left(-\lambda_{i-1,k_{i-1}}^2 \frac{D_{i-1}}{R^2} t\right) \frac{C_{i-1,k_{i-1}}}{\lambda_{i,k_i}^2 - \lambda_{i-1,k_{i-1}}^2} \right];$$

D_i – коэффициент диффузии, зависящий от температуры по закону

$$D_i(T) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R_g T_i}\right), \quad (14)$$

где R_g – газовая постоянная, Q – энергия активации диффузии (220 кДж/моль), вычисленная по результатам экспериментальных данных (рис. 6б).

Достоинством этого решения является то, что оно точное и позволяет количественно описать экспериментальные данные (см. табл. 1,2). Однако выражения для интересующих функций получились громоздкими, а наличие счетного числа собственных чисел оператора Лапласа и слагаемых ряда делает трудным применение этого решения на практике. Также необходимо отметить плохую сходимость ряда в самой информативной граничной точке $r = R$ – поверхности проволоки. Необходимое простое решение удалось построить с помощью интегрального преобразования Лапласа

$$j_1(t) = h_1 c_1(t, 1) = c_0 \left(\frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{D_1}{2R} \right). \quad (15)$$

$$j_2(t) = c_0 \left(\frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{D_2 t + D_1 t_1}} - \frac{D_2}{2R} \right), \quad \text{и т.д.} \quad (16)$$

При этом удалось получить простые выражения для самой важной характеристики процесса и эти решения (15), (16) хорошо согласуются с точным решением (13) (рис.7).

Экспериментальные исследования проводились в рамках диффузионно-лимитируемого режима, в этой связи стоит отметить, что на поток лития не влияют коэффициенты испарения h_i (15), (16), он зависит исключительно от коэффициентов диффузии D_i .

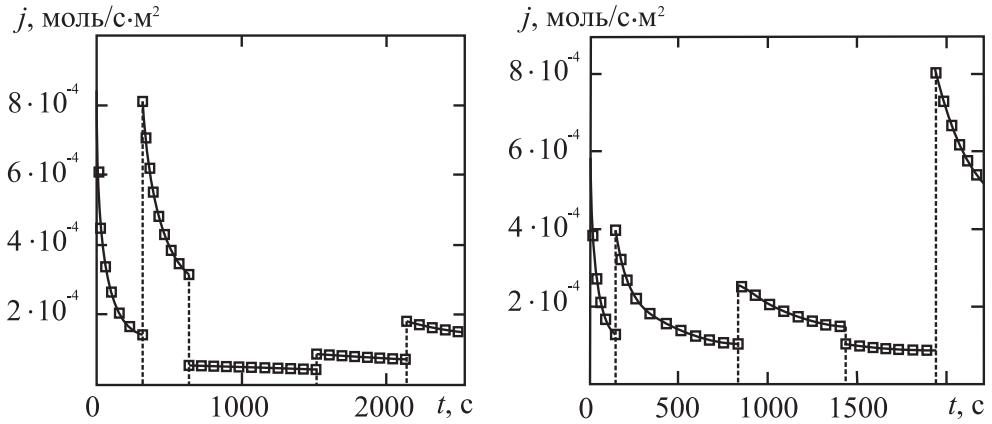


Рис. 7: Расчет потока испаряющегося лития для двух серий опытов. Сплошная линия – точное решение (13), точки – приближенное (15), (16).

Основные результаты и выводы

Диссертационная работа содержит материалы оригинальных теоретических исследований в области диффузионных задач, сопровождающихся подвижными границами фронтальных химических реакций. Основными результатами и выводами работы являются:

- Разработана теоретическая модель поверхностной реакционной диффузии, в которой учитывается диффузионное распространение одного вещества по поверхности и вглубь другого, сопровождающееся химической реакцией фронтального типа. Рассмотрена ситуация, когда образец-подложка имеет пористую структуру.

Для решения задачи с подвижной границей применяется метод дифференциальных рядов, позволяющий напрямую связать уравнение диффузии на поверхности (1) с уравнением движения границы (3), исключая решение уравнения диффузии внутри образца-подложки (2). Анализ показал, что выбранный метод приближения качественно верно передает особенности поставленной задачи: влияние пористости, характер продвижения реакционного фронта с течением времени совпадает с результатом Фишера о зернограницевой диффузии. Однако сама модель, содержащая только диффузионное распространение вещества и химическое взаимодействие на фронте, как и предшествующие исследования, не может объяснить стабилизацию поверхностного прореагированного слоя.

- На базе предыдущей исследованной модели, опираясь на физико-химические свойства исследуемых веществ, построена модифицированная модель поверхностной реакционной диффузии, включающая эффект испарения диффузанта с открытой поверхности подложки и не учитывающая влияние пористости.

Анализ модифицированной модели показал, что с течением времени поверхностный прореагировавший слой действительно останавливается, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

По результатам данного исследования, следует вывод о необходимости учета испарения диффузанта с поверхности подложки при описании процесса поверхностной реакционной диффузии.

- Разработана модель процесса поглощения остаточных газов твердым раствором лития в малых вакуумных камерах. Учтено диффузионное распространение лития внутри геттерной пластины и в слое продукта реакции. Проанализирован закон изменения давления в камере, которое является результатом двух конкурирующих процессов: связывания остаточных газов с помощью химической реакции на поверхности материала и диффузионного натекания газов через стенки вакуумной камеры.

Разработан метод поиска приближенного аналитического решения, который не только позволяет найти основные характеристики процесса: изменение давления в камере, рост толщины слоя продукта реакции на поверхности пластины, распределение диффузанта внутри образца, но и дает возможность рассмотрения газопоглощающего материала в форме пластины и проволоки.

Полученные оценки времени наступления квазистационарного режима, его длительности, величины давления в этом режиме позволяют заключить, что большая поглощающая способность рассматриваемого материала обеспечивает получение и удержание в течение длительного времени вакуума в малой запаянной камере, что дает возможность использования этого материала в микроэлектромеханических системах.

- Теоретически описан процесс испарения и напыления тонких литиевых пленок с использованием твердых растворов лития. Модель успешно использовалась для качественного и количественного описания экспериментальных данных, позволила найти временной закон многократного испарения лития из образца, что дает возможность управления процессом (толщиной напыляемой пленки).

Анализ процессов испарения и диффузионного перераспределения лития в растворе показал, что при напылении реализуется диффузионно-лимитируемый режим, который приводит к образованию тонких приповерхностных слоев обедненных литием. Получено, что в предельном случае диффузионно-лимитируемого режима поток испаряющегося лития не зависит от коэффициента испарения.

- Для всех изученных процессов произведена адаптация сложных математических решений к относительно простым аналитическим зависимостям, пригодным для инженерных расчетов и экспериментальных оценок.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Ivanov A., Chuntonov K., Permikin D., *New lithium gas sorbents. II. A mathematical model of the evaporation process.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. **456**, Is. 1-2, P. 187-193.
2. Ivanov A., Chuntonov K., Permikin D., *New lithium gas sorbents: III. Experimental data on evaporation.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. **460**, Is. 1-2, P. 357-362.
3. Ivanov A., Chuntonov K., Permikin D. *New lithium gas sorbents: IV. Application to MEMS devices.* // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. **471**, Is. 1-2, P. 211-216.
4. Пермикин Д.В., Иванов А.О. *Моделирование процесса создания вакуума с помощью сорбирующих материалов.* // Теоретические основы химической технологии. - 2009. - Т **43**, № 6, С. 695-701.

Другие публикации:

1. Пермикин Д.В., Иванов А.О. Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии. Постановка задачи. // Математическое моделирование в естественных науках: Тез. док. 14-ой Всерос. шк.-конф. мол. уч., Пермь: ПермГТУ, 2005, С. 57.
2. Пермикин Д.В. Исследование модели поверхностной реакционной диффузии при условии фронтального взаимодействия веществ. //Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 37-ой регион. молод. шк.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, С. 259-263.
3. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическое моделирование испарения летучего компонента сплава в вакуум. Диффузионно-лимитируемых режим.* //Проблемы теорет. и приклад. математики: Тр. 38-ой регион. молод. шк.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2007, С. 185-188.
4. Пермикин Д.В., Иванов А.О., Чунтонов К.А., *Моделирование испарения летучего компонента сплава в вакуум.* //Тр. 15-й зимней школы по механике сплошных сред, Пермь: ИМСС УрО РАН, 2007, С. 100.

5. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование поглощения газа сорбирующей пластиной в вакуумной камере.* //Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования: Материалы II Международной научной конференции, Воронеж: ВГТА, 2007, С. 148.
6. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическая модель получения вакуума с помощью сорбирующих материалов.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании: Сб. тез. 2-й Международной научной конф., Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007, С. 44.
7. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Математическая модель получения вакуума с помощью сорбирующих материалов.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании. Вып. 4: Прикладные аспекты моделирования и разработки систем информационно-аналитической поддержки принятия решений: Тр. 2-й Международной научной конференции, Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008, С. 37-44.
8. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование получения вакуума с помощью сорбирующих материалов. Случай взаимодействия второго порядка.* //Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 39-ой регион. молод. шк.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2008, С. 128.
9. Пермикин Д.В., Иванов А.О., *Моделирование поглощения газа сорбирующей пластиной в вакуумной камере.* //Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях: Сб. тез. I Всероссийской конференции, Москва: МИФИ, 2008, С. 236.
10. Пермикин Д.В. *Получение вакуума с помощью сорбирующих материалов в форме проволоки: теоретическая модель.* //Математическая и квантовая химия 2008: Тез. док. Всероссийской молод. конф. по квантовой и математической химии, Уфа: РИЦ БашГУ, 2008, С. 137-139.
11. Пермикин Д.В. *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов: влияние геометрии образца, порядка химической реакции.* //Информационно-математические технологии в экономике, технике и образовании: Сборник тезисов Международной научной конференции, Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008, С. 200.
12. Пермикин Д.В. *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов различной геометрии.* //Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 40-ой регион. молод. шк.-конф., Екатеринбург: УрО РАН, 2009, С. 171-175.

13. Пермикин Д.В., *Теоретическое исследование получения вакуума с помощью газопоглощающих материалов: кинетически и диффузионно-лимитируемые режимы*. //Механика сплошных сред как основа современных технологий: Тр. 16-й зимней школы по механике сплошных сред., Пермь: ИМСС УрО РАН, 2009, С. 277.

Список литературы

- [1] Хауффе К., Реакции в твердых телах и на поверхности. Ч 1, 2., М.: Издво иностранной литературы, 1963.
- [2] Карташов Э.М., Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел, М.: Высш.шк., 2001, 350 С.
- [3] Нейман А.Я., *Поверхностная реакционная диффузия при твердофазных реакциях с участием MoO₃ и WO₃*. //Solid State Ionics. - 1996. - Т. 83. - С. 263.
- [4] Neiman A., Guseva A., Trifonova M., *Surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates* // Silod State Ionics. - 2001. - Vol. 141-142, P. 321-329.
- [5] Ivanov A., Chuntonov K., Permikin D. *New lithium gas sorbents: IV. Application to MEMS devices*. // J. of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 471, Is. 1-2, P. 211-216.
- [6] Chuntonov K., Setina J., *New lithium gas sorbents. I. The evaporable variant*. // J. of Alloys and Compounds. - 2008. - Vol. 455, Is. 1-2, P. 489-496.
- [7] Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. М.: Мир, 1988.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект 2.1.1/2571 – главы 1,2), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» (госконтракт 02.740.11.0202 – главы 3,4), а также грантов N 04-01-96008p2004 урал-а, N 07-01-96091-р урал-а.

Подписано в печать 19.11.2009 Формат 60x84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,5
Тираж 100. Заказ N .

Отпечатано в ИПЦ "Издательство УрГУ".
г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.