

Новые материалы и химические технологии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ДИФFUЗИОННО-ДРЕЙФОВОЙ МОДЕЛИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Авдеев Н.А. Гуртов В.А. Федосеев А.А.
Петрозаводский государственный университет

Электрохимическое окисление поверхности металлов и полупроводников в большинстве случаев проводится в условиях поддержания постоянного тока.

Гальваностатический режим можно представить системой уравнений (1)–(5) [1]. Постоянство потока ионов на границе электролит-окисел определяется уравнением (1). Изменение концентрации подвижных ионов в окисле происходит в результате диффузионного и миграционного перемещения (2). На границе окисла и металла подвижные ионы вступают в химическую реакцию (3), которая определяет увеличение толщины слоя (4). Уравнение (5) учитывает поле в диэлектрике, образованное заряженными ионами.

$$j = D \cdot \frac{\partial c(0,t)}{\partial x} + \mu E \cdot c(0,t) = \text{const} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} + \mu E \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (2)$$

$$D \cdot \frac{\partial c(L,t)}{\partial x} + \mu E \cdot c(L,t) = k \cdot c(L,t) \quad (3)$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{S} \frac{M_{ox}}{n \rho_{ox} N_A} \cdot k \cdot c(L,t) \quad (4)$$

$$\frac{\partial E_{вн}}{\partial x} = - \frac{q \cdot c(x,t)}{\epsilon_s \epsilon_0}, \quad (5)$$

где $c(x,t)$ – концентрация подвижных ионов в окисле, D , μ – соответственно коэффициент диффузии и подвижность ионов, E – напряженность электрического поля, k – химическая константа скорости роста окисла, M_{ox} – молярная масса образующегося окисла, ρ_{ox} – плотность окисла, N_A – число Авогадро, n_{ox} – валентность реакции образования окисла, $E_{вн}$ – напряженность электрического поля подвижных ионов.

Граничное условие определяется постоянной плотностью потока. Потенциал поля подвижных ионов находится из уравнения Пуассона. Напряженность поля в окисле определяется выражением (6):

$$E = \frac{\varphi(0,t)}{L(0,t)} = \frac{1}{B} \ln \frac{j}{A} \quad (6)$$

На границе металл-окисел должны выполняться условия непрерывности дрейфового, диффузионного потока и скорости реакции $j_{др} = j_{диф} = j_{хр}$. Решение системы позволяет воспроизводить кинетические зависимости роста напряжения от времени $U(t)$ для разной плотности тока j (рис 1). Подвижность имеет значение $\mu = 4 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, коэффициент диффузии определяется соотношением Эйнштейна $\mu_p/D_p = e/kT$.

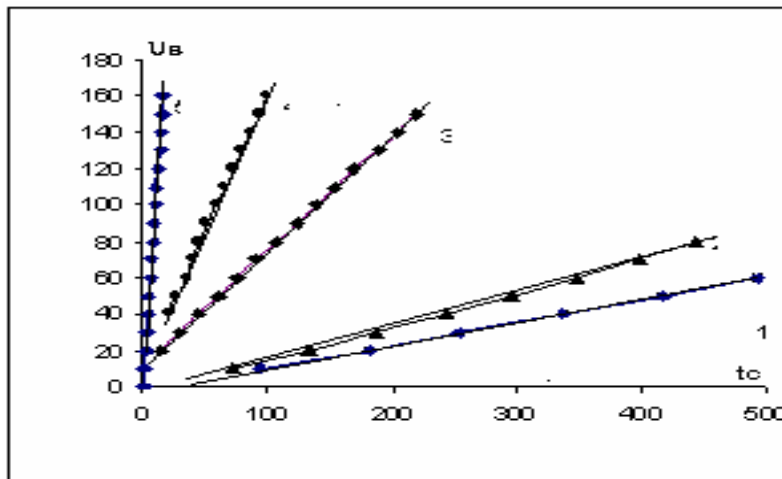


Рис. 1. Зависимость напряжения от времени для различных плотностей тока: 1) 0.5 мА/см², 2) 1 мА/см², 3) 3 мА/см², 4) 5 мА/см², 5) 10 мА/см²

Численный расчет кинетических зависимостей роста напряжения в процессе окисления поверхности тантала проведен на основе системы уравнений (1) – (5). На рис.1 представлены теоретические и экспериментальные кинетические

зависимости роста напряжения для различных значений плотности тока j . В процессе моделирования из условия наилучшего согласования экспериментальной и теоретической зависимости подбирались следующие параметры: величина и

скорость роста окисла за счет химической реакции k , распределение и концентрация подвижно-

го заряда $c(x,t)$, изменение потенциала ϕ и напряженности поля E в окисле.

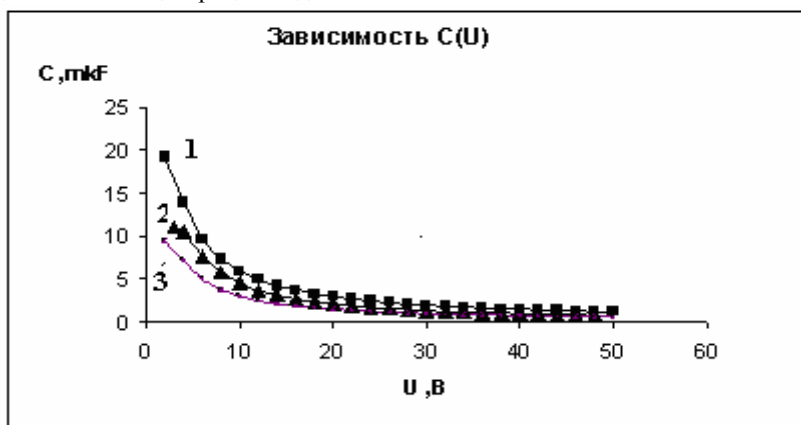


Рис. 2. Зависимость емкости структуры Ta-Ta₂O₅-электролит от напряжения формовки. 1) 0.2 мА/см², 2) 0.4 мА/см² 3) 0.8 мА/см².

В результате расчетов при $\mu = 5.6 \cdot 10^{13}$ м²/В·с получена постоянная скорости роста для химической реакции $k = (2-5) \cdot 10^{-5}$ м/с.

Для разных плотностей тока рассчитаны зависимости скорости реакции и распределение поля в окисле Ta₂O₅. Рассчитано изменение диффузионного поля и потенциала, возникающего за счет разности концентраций на границе окисел-металл. Величина поля в области диффузии $E_D = 1 \cdot 10^8$ В/м и составляет 10% от внешнего поля, потенциал ϕ_D имеет значение порядка 0.001 В. Показано, что в веществах с подвижностью больше $\mu = 5.6 \cdot 10^{15}$ м²/В·с проявляется внутреннее поле носителей заряда.

Показано, что емкость, измеренная в процессе анодного окисления, совпадает с рассчитанной емкостью диффузионного слоя на границе металл-окисел.

Представленная модель позволяет объяснить искривление Тафелевских зависимостей U от $\log j$ [2] полем диффузионного барьера на границе металл-окисел при увеличении плотности тока и толщины окисла. Зависимость подвижности и коэффициента диффузии согласно соотношению Эйнштейна определяет постоянство тока и напряженности поля, а, следовательно, и наклона зависимости Тафеля от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Н.А. Авдеев, Г.С. Сиговцев. "О математических моделях процессов анодного окисления" // Труды Петрозаводского государственного университета: сер. Прикладная математика и информатика. Вып.9./ Под.науч. ред. проф. В.И. Чернецкого // ПетрГУ. Петрозаводск, 2000, с 57.
2. Л. Юнг "Анодные окисные пленки" //Л.:Энергия, 1967.

МЕТОДОЛОГИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КЛАССА ОПАСНОСТИ МАЛОИЗУЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дербишер Е.В., Веденина Н.В.,
Александрина А.Ю., Радченко А.В.,
Дербишер В.Е.

*Волгоградский государственный технический университет
Волгоград, Россия*

Быстрое развитие и внедрение в практику научных исследований вычислительной техники и программных средств способствует все большему распространению численных методов исследования и прогнозирования различных свойств (физических, химических, биологических, экологических, технологических) простых и сложных веществ, по данным характеризующим свойства и строение их молекул (химические структуры) имеет метод основанный на моделировании зависимости «структура-свойство» и использование моделей для получения предварительных (оценочных) данных, которые могут быть использованы в при анализе научных гипотез, изыскательской, предпроектной и проектной деятельности, например в задачах экологического нормирования [1].

Настоящая работа является продолжением проводимых авторами исследований в области компьютерного прогнозирования экологических свойств химических соединений [2,3] и посвящена в дальнейшем, разработке методологии моделирования зависимости «структура-класс опасности вещества» для разработки методики предварительной экологической экспертизы виртуальных и малоизученных органических соединений. Это тем более важно, что в настоящее время известно более 19 млн. реальных химических соединений, еще больше сосредоточено в банках данных виртуальных структур, из которых 60-80 тыс. производится в промышленном масштабе и