


Рассматривается методика компьютерного моделирования процессов адсорбции и диффузии натрия в электродных покрытиях натриевых ламп типа ДНаС – 18. Приводятся результаты сравнения временных зависимостей в компьютерном и натурном экспериментах. Отмечается, что компьютерное моделирование физико-химических процессов, протекающих в бариевом катоде, может быть распространено на электроды натриевых ламп высокого давления, имеющих сложный состав покрытия.



УДК 621.385.735

В. К. Свешников, докт. техн. наук,
В. И. Дьяконова, канд. физ-мат. наук,
А. Ф. Базаркин, асп.
 ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева»,
 Кафедра физики и методики обучения физике
 430007, г. Саранск, ул. Студенческая
 11а, (8342)33-92-82
 E-mail: systemhoster@yandex.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ НАТРИЯ В ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОКРЫТИЯХ НАТРИЕВЫХ ЛАМП

Введение

В натриевом разряде на электродах адсорбируется пленка натрия, что приводит к образованию дипольного слоя. Кроме того, в поверхностном слое оксидного покрытия формируются локальные донорные центры. В результате воздействия натрия на оксидный катод происходит снижение работы выхода электронов, а также изменение коэффициентов ионно-электронной и вторично-электронной эмиссии.

Отсутствие достоверных данных по работе выхода, коэффициентам ионно-электронной и вторично-электронной эмиссий затрудняет совершенствование конструкции, расчет и проектирование натриевых ламп.

Экспериментальное изучение свойств электродов в натриевом разряде осложняется высокой химической активностью натрия. Это ограничивает применение традиционных методов исследования, поскольку требуется изготовление специальных конструкций приборов, что приводит к высокой стоимости эксперимента [1]. Поэтому нами предлагается осуществить компьютерное моделирование процессов работы электродов.

В статье рассматривается моделирование адсорбции и диффузии натрия применительно к бариевому катоду спектральной натриевой лампы ДНаС – 18.

Моделирование адсорбции и диффузии натрия

Процессы адсорбции-десорбции носят случайный характер и могут быть описаны вероятностными соотношениями. Компьютерное моделирование позволяет изучить кинетику сорбции атомов натрия в широком интервале температур и пересыщений, определить поверхностную концентрацию атомов и степень покрытия натрием катода.

Адсорбция натрия происходила на вакансиях кислорода, так как в этих узлах имеется максимальное число свободных связей. Для двух состояний пар-кристалл вероятности присоединения и отрыва атома использовались в виде [2]

$$L_{\text{прис}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sigma} \exp\left[\frac{(l-z)\varphi}{kT}\right]}, \quad (1)$$

$$L_{\text{прис}} = \frac{1}{1 + \sigma \exp\left[\frac{(l-z)\varphi}{kT}\right]}, \quad (2)$$

где φ – энергия одной связи ($\varphi < 0$); l – число ближайших соседей для данного атома; z – относительное число; σ – относительное пересыщение.

Для имитации бесконечности катода были заданы периодические граничные условия. Атомы крайнего левого слоя считались соседями крайнего правого слоя и наоборот. Аналогичная процедура проводилась и для передней и задней границ оксида. В процессе счета исследовались зависимости числа присоединений, отрывов и степени покрытия атомами Na поверхности катода от числа машинных циклов при разных температурах.

Зависимости числа присоединений N_1 и отрывов N_2 атомов натрия в верхнем обогащенном атомами бария слое от числа машинных циклов N_{mcs} при $T=600$ K и пересыщении $\sigma=1$ показаны на рис. 1 [2].

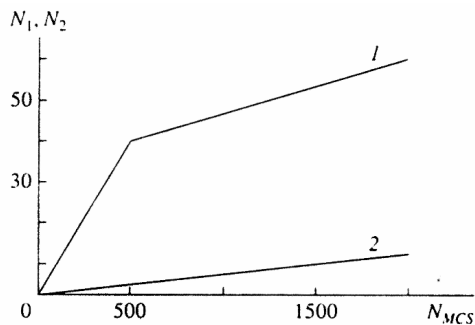


Рис. 1 - Зависимости чисел присоединений N_1 (кривая 1) и отрывов N_2 (кривая 2) атомов натрия в верхнем слое оксида от числа машинных циклов

Обе зависимости выходят на насыщение при $N_{mcs} > 2000$, что соответствует степени покрытия равной единице и образованию монослоя натрия. Рост последующих слоев при $\sigma=1$ не происходит, что объясняется возникновением атомно-гладкой поверхности. С увеличением пересыщения при низких температурах начинается рост следующих слоев с образованием островков из атомов натрия и их последующего слияния в монослой. Скорости роста этих слоев примерно на

порядок ниже скорости роста первого слоя. При росте температуры происходит десорбция натрия, что приводит к увеличению работы выхода катода до величины его работы выхода при отсутствии натрия, что согласуется с экспериментальными и расчетными зависимостями [3].

Моделирование диффузии натрия в объем оксидного покрытия производилось с помощью программы, разработанной на языке программирования C++. Диффузия осуществлялась путем перемещения атомов или ионов из одного узла кристаллической решетки в другой. В качестве параметров моделирования были выбраны температура, энергия образования вакансии и энергия активации диффузии.

Компьютерное моделирование методом Монте-Карло позволяет проследить за диффузией натрия в широком интервале параметров и изучить влияние дефектов структуры на этот процесс. В модели диффузии натрия был представлен кристалл оксида бария в виде массива размером $10 \times 10 \times 10$ (рис. 3). Края массива были замкнуты с помощью периодических граничных условий. Для простоты счета нами задавался целочисленный массив, элементы которого представляли собой атомы взаимодействующих веществ и вакансии. Атомы задавались трех сортов: 1 – атом бария, 3 – атом натрия, 0 – вакансия. Формирование начального массива происходило следующим образом.

Диффузия натрия осуществлялась из постоянного источника. Верхний слой кристалла был полностью заполнен атомами натрия (рис. 2б). После каждого цикла Монте-Карло на место диффундирующего атома натрия, адсорбировался атом натрия из паровой фазы. Остальные же слои заполнялись 0 или 1 по следующему правилу. Если случайное число меньше, чем число n , вычисляемое по формуле (3), то элементу массива присваивалось значение «0» (вакансия), иначе «1» (атом бария) (рис. 3а).

В начале работы программы задавались следующие параметры: температура, количество циклов, концентрация вакансий. Концентрация вакансий принималась пропорциональной величине n , рассчитанной по формуле [4]:

$$n = N \exp\left(\frac{E_v}{kT}\right), \quad (3)$$

где N число узлов в кристалле, $E_v = 0,75 \text{ эВ}$ - энергия образования одной вакансии.

Таким образом, к началу расчета был задан кристалл с атомами натрия, локализованными на поверхности, с заданной концентрацией вакансий, зависящей от температуры. На рисунке 2 приведена модель кристаллической решетки оксида бария, на поверхности которого адсорбировалась пленка натрия.

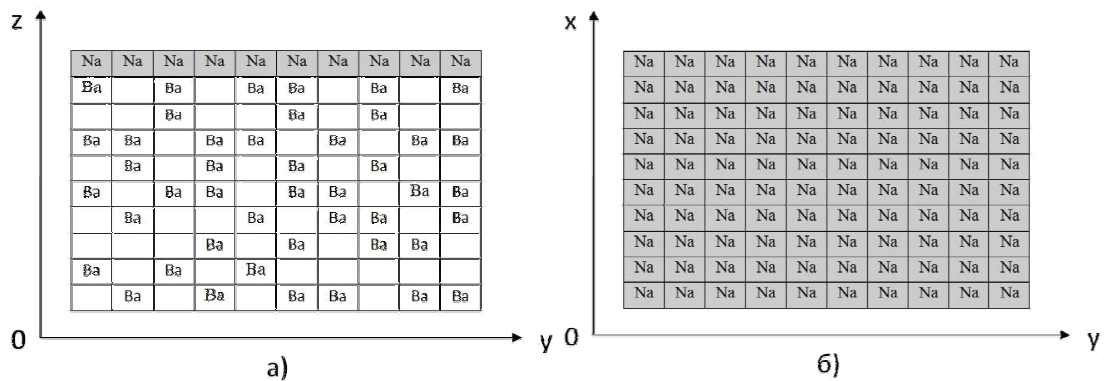


Рис.2 – Кристаллическая решетка оксидного покрытия бариевого катода в двух плоскостях а) ось Ox направлена от нас, плоскость Ozy ; б) ось Oz направлена к нам, плоскость Oxy

На рисунке 3 приведена модель кристаллической решетки оксидного покрытия с адсорбированным на ее поверхности натрием. Модель представлена в виде массива целых чисел.

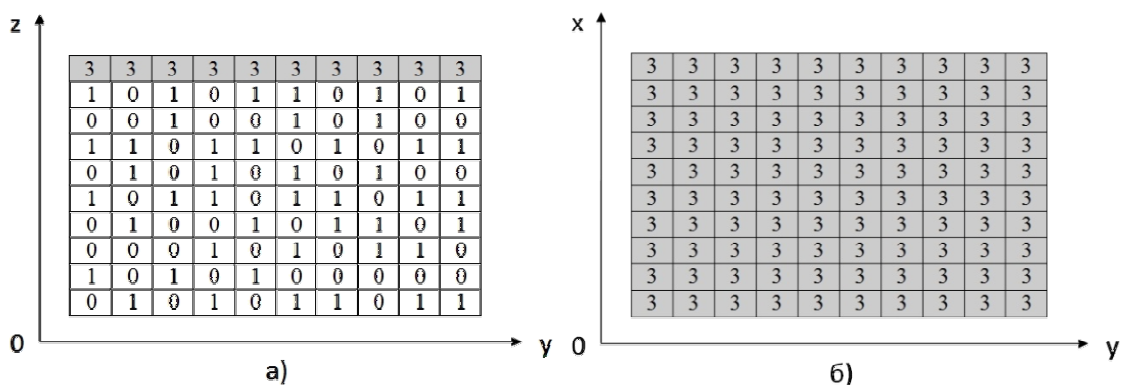


Рис.3 – Кристаллическая решетка оксидного покрытия бариевого катода в виде массива

На рисунках 4, 5 показаны распределения атомов кристаллической решетки оксидного покрытия бария перед счетом и после 10 000 циклов. Из рисунков видно, что атомы натрия с течением времени диффундируют в объем оксидного покрытия.

```

3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 1 0 1 0 0 0 1 1 0 1 1 1 0 0 0 0 1 0 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 0 1 0 0 0 0 1 1 1 0 1 0 0 0 0 1 0 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 0 0 0 1 0 1 1 1 0 1 1 0 1 1 0 1 0 1 1 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 0 1 0 0 1 1 0 1 1 0 1 1 0 1 0 1 1 0 1 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 1 0 0 1 0 1 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 0 1 1 1 1 0 1 1 0 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 0 1 0 0 0 1 1 1 0 1 0 1 0 1 1 0 1 0 1 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 1 0 0 1 0 1 1 0 0 0 0 1 0 1 1 0 1 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 0 0 1 1 1 0 1 1 0 0 1 1 1 1 1 0 0 0 0
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 1 1 1 1 1 1 1 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1 1

```

Рис. 4 – Распределение атомов в трех верхних слоях решетки пред началом счета

```

3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 0 3 0 3 3 1 3 1 0 0 1 3 1 1 3
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 3 3 3 3 1 3 3 3 0 0 3 3 3 1 0 3 3 3
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 3 3 1 3 3 3 3 0 3 1 3 0 0 0 3 3 1 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 3 1 1 3 3 3 3 1 0 3 0 1 3 1 3 3 0 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 3 1 3 1 3 3 3 1 3 1 1 3 1 1 3 3
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 1 0 3 1 3 3 1 1 3 1 1 1 3 0 0 0 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 1 3 3 1 1 3 1 1 0 1 1 3 3 0 0 3 0 0 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 0 3 3 3 3 3 1 3 1 1 0 1 1 1 1 3 1 3
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 3 0 3 0 3 0 1 3 1 1 0 1 1 3 0 3 1
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 0 3 3 1 3 1 3 3 0 0 1 1 3 0 1 1

```

Рис. 5 – Распределение атомов в трех верхних слоях решетки после 10 000 циклов

Моделирование диффузии в кристалле осуществлялось путем перемещения атомов из одного узла кристаллической решетки в другой. Вероятность диффузионного скачка или обмена вычислялась по формуле (4):

$$p = p_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

где E – энергия активации диффузии [4].

Работа программы осуществлялась следующим образом. Случайным образом выбиралось место в массиве (рис. 3.) и в зависимости от сорта выбранного атома при определенных условиях, осуществлялись различные процессы:

1. Если выпадал элемент, массива равный «3», что соответствует атому натрия, следовательно, возможен акт диффузии, который мог произойти с разной вероятностью в зависимости от положения текущего атома, и тут могло возникнуть две ситуации:
 - i. Если соседним атомом «сверху» 0 (вакансия) или 1 (атом бария) и при этом под выбранным атомом натрия находится 0 (вакансия), то вероятность $p_0=0,3$.
 - ii. Если соседним атомом «сверху» 3 (атом натрия) и при этом под выбранным атомом натрия находится 0 (вакансия), то вероятность $p_0=0,7$.
 Такие вероятности диффузионного скачка для атома натрия принимались исходя из того, что диффузия идет в сторону понижения концентрации и это необходимо учитывать при моделировании.
2. Если выпадал элемент массива, равный «0» или «1», то происходил акт обмена, т.е. движение вакансий по кристаллу.

После того, как произошло одно из перечисленных событий, пополнялся слой натрия на поверхности, так как источник натрия мы считали постоянным.

Окончательная координата атома запоминалась. На этом цикл считался завершенным, и открывался новый цикл, в котором могли происходить аналогичные события. Снова случайным образом выбиралось новое место в массиве, и цикл повторялся. Результатами счета являлись число циклов, число диффузионных скачков, число перемещений вакансий, глубина проникновения атомов натрия и конечное распределение элементов массива.

Расчет коэффициента диффузии осуществлялся по формуле [5]

$$D = \frac{x^2}{9.2t \ln(C_0 / C)}, \quad (5)$$

где x – расстояние от источника до рассматриваемого монослоя (роль координаты играет дискретный номер слоя), t – число машинных циклов. C_0 и C – концентрации натрия у поверхности и в глубине кристалла, соответственно.

Результаты моделирования процесса диффузии атомов натрия для девяти слоев кристалла оксида бария показаны на рис. 6. Представленные зависимости позволяют проследить за диффузией атомов натрия в широком временном интервале.

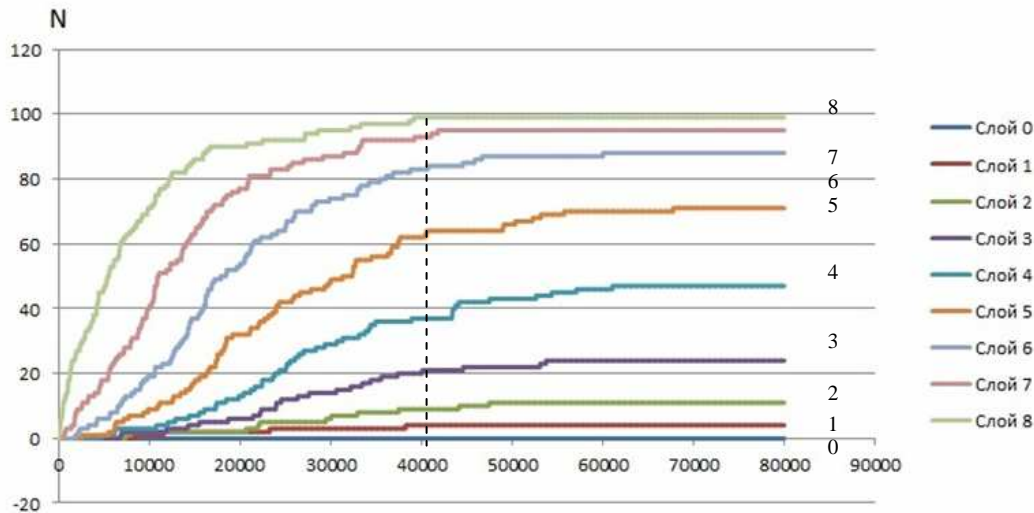


Рис. 6 – Зависимость числа атомов натрия в различных слоях кристалла оксида бария от числа циклов Монте-Карло

Из рисунка 6 следует, что после 40000 циклов счета, происходит насыщение слоев кристалла атомами натрия. На рис.7 приведена зависимость относительного содержания натрия в оксидном слое катода от времени его экспонирования в парах натрия. Со временем оксидное покрытие катода обогащается натрием. Вид этой зависимости аналогичен виду расчетной зависимости, изображенной на рис. 6.

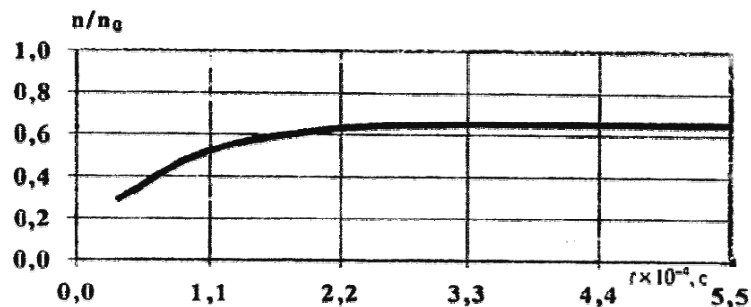


Рис.7 – Зависимость относительного содержания натрия в катодах от времени их экспонирования в парах натрия[2]

Сравнение результатов временных зависимостей в компьютерном и натурном экспериментах подтверждает вакансионный механизм диффузии.

Выводы

Осуществлено компьютерное моделирование адсорбции и диффузии натрия в

оксидном покритті барієвого електрода спектральної натрієвої лампи ДНас-18.

Установлені залежності числаприсоединений, отрывов и степени покрытия атомами Натрия поверхности катода от числа машинных циклов при разных температурах.

Получено распределение атомов натрия в процессе диффузии в оксидном покритті, что позволяет проследить влияние дефектов кристалла оксида бария на процессы адсорбции и диффузии.

Использование компьютерного моделирования в катодной электронике позволит описать также процессы формирования зон с локальными донорными центрами в поверхностном слое оксидного катода; образование дипольного слоя натрия; диффузию и адсорбцию бария и натрия в катодном покритті; воздействие металла керна на свойства катода, а также установить связь работы выхода оксидного катода с параметрами разряда при заданных условиях работы натриевых ламп [6].

Компьютерное моделирование физико-химических процессов, протекающих в барієвом катоді може, быть распространено на электроды натриевых ламп высокого давления, имеющих сложный состав оксидного покритті.

Литература

1. Свешников, В. К. Исследование влияния натрия на работу выхода оксидного катода. Изв. вузов. Физика. Т. 55. № 1.2012. С.58-61
2. Свешников, В.К. Исследование влияния натрия на физические свойства оксидного катода / В. К. Свешников, В. Н. Молин, М. В. Карташова // Радиотехника и электроника. Т. 54. №4. 2008. С. 489 – 493.
3. Свешников, В. К. Молин В. Н., Кузина О. Н. // Вакуумные технологии и оборудование: Сб. докл. 4 – го Междунар. Сими. Харьков : НПЦ «Контраст» – 2001. С. 74
4. Свешников, В. К. Диффузия натрия в кристалле оксида бария / В. К. Свешников, В. Н. Молин, Д. В. Дарьюшкин // Источники излучения – Саранск – 2002. С. 43-49
5. Болтакс, Б. И. Диффузия в полупроводниках. – М. : ГИФМА. 1961. с. 137
6. Свешников, В. К. Особенности физико-химических процессов в оксидном катоді / В. К. Свешников, А. Ф. Базаркин // Учебный эксперимент в образовании. 2012. №4. С.42–54.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ АДСОРБЦІЇ І ДИФУЗІЇ НАТРІЮ В ЕЛЕКТРОДНИХ ПОКРИТТЯХ НАТРІЄВИХ ЛАМП

В. К. Свешніков, В. І. Дьяконова, А. Ф. Базаркін

Розглядається методика комп'ютерного моделювання процесів адсорбції і дифузії натрію в електродних покриттях натрієвих ламп типу ДНас - 18. Наводяться результати порівняння часових залежностей в комп'ютерному і натурному експериментах. Відзначається, що комп'ютерне моделювання фізико-хімічних процесів, що протікають в барієвому катоді може бути поширене на електроди натрієвих ламп високого тиску, що мають багатоконпонентний склад покриття.

SIMULATION OF ADSORPTION AND DIFFUSION OF SODIUM IN THE ELECTRODE COATING SODIUM LAMPS

V. K. Sveshnikov, V. I. Dyakonova, A. F. Bazarkin

The technique of computer simulation of adsorption and diffusion of sodium electrode coating sodium lamps such DNAS - 18. The results of comparing the time dependence in the computer and physical experiments. It is noted that computer simulation of physical and chemical processes occurring in the barium cathode can be extended to the electrodes high pressure sodium lamps with a complex composition of the coating.