

Таким образом, полученные образцы демонстрируют хорошую чувствительность к водороду, воспроизводимость свойств и стабильность показаний. Такие тонкие пленки могут быть практически использованы в качестве сенсоров на восстановительные газы, в частности на водород.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pavazoglou D., Georgouleas K. Low pressure chemically vapor deposited  $WO_3$  thin films for integrated gas sensor applications// J. Electrochem. Soc. – 1998. – 145, № 4. – P. 1346-1350.
2. Ando M., Tsuchida T., Suto S., etc. Nippon seramikusu kyokai gaxujutsu ronbunshi // J. Ceram. Soc. Japan. – 1996. – 104, № 1216. – P. 1112-1116.
3. Dae-Sik Lee, Sang-Mun Lee, Jeung-Soo Huh, etc. / The  $TiO_2$  -adding effects in  $WO_3$  -based  $NO_2$  sensors prepared by coprecipitation and precipitation method // Sensors and Actuators B 65 2000. – P. 331–335.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, доцент; В.А. Черкасов, аспирант; Д.В. Косов, студент

#### КОРРЕКТНЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ВАГНЕРА ДЛЯ ПЕРЕНОСА ЧАСТИЦ В КРИСТАЛЛАХ ПО АКТИВАЦИОННОМУ И БЕЗАКТИВАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

The new type of Vagner equation named Vagner -2 was obtained by elementary method as well as classic Vagner one.

При наличии градиента концентрации происходит перераспределение частиц вследствие хаотического движения, которое выглядит как направленный поток частиц. Такой направленный поток может быть вызван не только градиентом концентрации, но и градиентами силовых полей. Это может быть градиент электрического поля, создаваемого внешним источником и характеризуемого электрическим потенциалом  $\phi$  или напряженностью электрического поля  $E$ . Поле оказывает влияние лишь на величину межузельного потенциального барьера  $\Delta G_a$ , что учитывается стандартным образом. Если поле  $E$  направлено слева направо, для положительно заряженных частиц происходит снижение потенциального барьера справа на величину  $qEa/2$ , где  $q$  – заряд частицы,  $a$  – межатомное расстояние, а слева – возрастание на эту же величину. Тогда барьер в направлении поля будет определяться как  $\Delta G_a - qEa/2$ . А в противоположном направлении этот барьер на такую же величину станет выше и равным  $\Delta G_a + qEa/2$ . Поэтому частота удачных прыжков *в направлении поля*, рассчитанная для барьера  $\Delta G_a - qEa/2$ , есть

$$\nu(-) = \nu_0(zN_d/N) \exp[-(\Delta G_a - qEa/2)/kT], \quad (1a)$$

где  $\nu_0$  – собственная частота колебаний атома в решетке;  $N_d$  – абсолютная концентрация дефектов;  $N$  – концентрация узлов;  $k$  – постоянная Больцмана;  $z$  – координационное число.

Частота прыжков в направлении против поля через барьер величиной  $\Delta G_a + qEa/2$  есть

$$\nu(+)=\nu_0(zN_d/N)\exp[-(\Delta G_a +qEa/2)/kT]. \quad (16)$$

Величина  $qEa$  (для обычных величин напряженности поля порядка 10 В/см, расстояния около 1 нм,  $q=e$  она составит примерно  $10^{-5}$  эВ) по сравнению с  $kT$  (при повышенных температурах около 600 К) мала, поэтому экспоненты в (1а) можно разложить в ряд по степеням  $qEa/kT$ , преобразовав таким образом

$$\exp(\Delta G_a \pm qEa/2) = \exp(\Delta G_a/kT) \exp(\pm qEa/2kT) = [\exp(\Delta G_a/kT)](1 \pm qEa/2kT).$$

Тогда (1а,б) можно переписать как

$$v(-) = v_0(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 - qEa/2kT]], \quad (1в)$$

$$v(+)= v_0(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 + qEa/2kT]]. \quad (1г)$$

Плотность потока за счет снижения барьера при условии, что концентрация частиц есть  $N/2$ , т.е. только половина частиц от атомной плоскости принимает участие в движении в одну сторону, есть

$$j(-) = N_1 v(-)/2 = av_0(znN_1) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 - qEa/2kT]]/2.$$

Плотность потока в направлении повышения барьера есть

$$j(+)= N_2 v(+)/2 = av_0(znN_2) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 + qEa/2kT]]/2,$$

а суммарный направленный поток теперь не есть ноль

$$j_s = j(-) - j(+)= av_0(znN_1) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 - qEa/2kT]]/2 -$$

$$- av_0(znN_2) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] [1 + qEa/2kT]]/2 =$$

$$= 1/2 \{ av_0(znN_1) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] - av_0(znN_2) [\exp[-(\Delta G_a/kT)]] \} +$$

$$+ \{ 1/2(N_1 + N_2) av_0(zn) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] qEa/2kT] \} =$$

$$= - 1/2a \{ av_0(zn) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] (N_2 - N_1)/a +$$

$$+ 1/2Na^2 v_0(zn) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] qE/kT] =$$

$$= -DdN/dx + (DNq/kT)E, \quad (2)$$

где  $n$  – относительная концентрация дефектов,  $n = N_d/N$ .

Коэффициент самодиффузии есть  $D = 1/2 \{ a^2 v_0(zn) [\exp[-(\Delta G_a/kT)]] \}$ . В процессе преобразования мы умножили и разделили одно из выражений на величину  $a = dx$ . Величина концентрации частиц

$$N = (N_1 + N_2)/2 \text{ (т.е. средняя).}$$

Плотность электрического тока  $J_e$  пропорциональна напряженности электрического поля и по определению есть заряд частицы, умноженный на плотность потока частиц:

$$J_e = qj_s = -D(dQ/dx) + (DNq^2/kT)E. \quad (3)$$

Первое слагаемое есть диффузионный ток ( $Q = Nq$ ), а второе – плотность дрейфового. Здесь же мы видим соотношение Эйнштейна:

$$\sigma = q^2 DN/kT. \quad (4)$$

В отличие от хаотического блуждания, для направленного дрейфового потока может быть определена дрейфовая скорость движения частиц. По определению плотности потока  $j = v_d N$  и с учетом только дрейфового члена из уравнений (2) и (4) можно записать

$$v_d = (Dq/kT)E = qEa^2 v_o(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] / 2kT], \quad (5)$$

и, следовательно, подвижность (электрическая) есть ( $v_d = uE$ )

$$u = v_d/E = Dq/kT = qa^2 v_o(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)] / 2kT]. \quad (6)$$

Градиент концентрации  $dN/dx$ , входящий в уравнение (2), зависит от градиента химического потенциала частиц в кристалле. Это видно из уравнения

$$N = N_o \exp[(\mu - \mu^o)/kT]. \quad (7)$$

Можно перейти от величины концентрации к величине химического потенциала как функции концентрации. Концентрация задает химический потенциал, но не наоборот. А электрическое поле, будучи созданным *внешним* источником, не порождается концентрацией и не может быть включено в выражение (7).

Тогда, если температура образца не постоянна,

$dN/dx = N[d(\mu - \mu_o)/kT]/dx$  и (2) можно переписать как

$$j_s = -(DN/kT) (\nabla_\mu - (\mu - \mu_o) / T \nabla T + q \nabla \varphi). \quad (8)$$

$$j = -(DN) (d(\mu - \mu_o)/kT) / dx - (DNq/kT) d\varphi/dx$$

Это уравнение называют обобщенным уравнением переноса (ОУП), которое при постоянной температуре образца ( $\nabla T = 0$ ) превращается в уравнение Вагнера для переноса в кристалле (по активационному механизму):

$$J_s = -(DN/kT) (\nabla \mu + q \nabla \varphi). \quad (8a)$$

Если величина  $qEa$  не является малой по сравнению с  $kT$  и  $\Delta G_a$ , то нельзя провести разложение соответствующих экспонент в ряд. Тогда для потоков следует пользоваться полными выражениями, которые с учетом (1а, 1б) следует модифицировать. Скорость дрейфа может быть записана как

$$\begin{aligned} v_d &= a v_o(zN_d/2N) \exp(-\Delta G_a/kT) \cdot \{ \exp[(qEa)/2kT] - \exp[(-qEa)/2kT] \} = \\ &= 2a v_o(zN_d/N) \exp(-\Delta G_a/kT) \operatorname{sh}[(eEa)/2kT] \end{aligned} \quad (9)$$

(см.(6)), где мы ввели гиперболический синус, равный по определению:  $\operatorname{sh}(x) = 1/2[\exp(x) - \exp(-x)]$ . Тогда все последующие рассуждения следует проводить с учетом величины этой скорости. Такая ситуация встречается, например, при обсуждении реакций окисления тонких металлических пленок.

Обсудим аналогичную ситуацию, если процессы переноса не являются активационными. Возьмем две плоскости в системе, где происходит транспорт частиц, отстоящих друг от друга на величину свободного пробега  $l$  частицы (ранее для активационных процессов в кристалле мы брали две ближайшие атомные плоскости). Величина свободного пробега – это не совсем та величина пути, проходимая частицей между

двумя столкновениями, но сейчас мы этим различием пренебрежем и эти понятия будут тождественными.

Итак, поток от первой плоскости вправо есть  $1/6n_1v_1$ , а от второй вправо есть  $1/6n_2v_2$ , где  $n$  – объемная концентрация частиц,  $v$  – их средняя тепловая скорость. Суммарный поток через среднюю плоскость, расположенную между вышеназванными двумя, есть разность

$$J_S = 1/6(n_1v_1) - 1/6(n_2v_2). \quad (10)$$

Если теперь в уравнении (10) справа умножить и разделить каждый член соответственно на величину  $l$  (теперь она своя для каждой плоскости, а для величины расстояния между плоскостями можно взять одну из них – либо  $l_1$ , либо  $l_2$ , либо среднее значение), то получим

$$J_S = 1/6(l_1n_1v_1/l_1) - 1/6(l_2n_2v_2/l_2).$$

Если в знаменателе считать  $l$ , приближенно одинаковыми, а также ввести понятие коэффициента диффузии  $D=1/6(vl)$ , то поток есть

$$J_S = -d(Dn)/dx = -Ddn/dx - ndD/dx. \quad (11a)$$

$$\text{Таким образом, } dD/dx = 1/6[vdl/dx + ldv/dx]. \quad (11б)$$

Зависимость скорости и величины свободного пробега от координаты может иметь температурный характер (наличие градиента температур в образце). Но также причиной изменения скорости может быть, как и ранее, наличие силовых полей, в частности электрического поля. Тогда прирост скорости за счет поля напряженностью  $E$  может быть рассчитан так:

$$\Delta v = at = F/m(l/v_T) = (lqE/v_Tm) = (lqEv_T/v_Tv_Tm) = (qD/kT)E, \quad (11в)$$

где  $a$  – ускорение, приобретаемое частицей заряда  $q$  под действием силы Лоренца  $F=qE$ ;  $l$  – время между столкновениями, равно  $l/v_T$  ( $v_T$  – тепловая скорость частицы). Мы также заменили величину кинетической энергии частицы  $mv_T^2/2$  на среднюю тепловую энергию  $3kT$ . Если скорость меняется в том числе и по другим причинам, то (11б) можно переписать, учитывая соотношение  $dv = dv_1 + dv_2$ , как

$$dD/dx = 1/6[vdl/dx + ldv_1/dx + ldv_2/dx]. \quad (11г)$$

Подставим (12в) в (12г) как  $dv_2$ :

$$dv_2 = \Delta v, \quad ldv_2/dx = dv_2 \quad (\text{так как по условию } l=dx) \text{ и получим}$$

$$j_S = -Ddn/dx - ndD/dx + (qnD/kT)E, \quad (11д)$$

где  $dD/dx = 1/6(vdl/dx + ldv_1/dx)$ . Далее можно преобразовать (11д) с учетом выражения для химпотенциала (8) и градиента электрического поля  $E = -\nabla\varphi$ :

$$j_S = -(Dn/kT)d\mu/dx - ndD/dx - (qnD/kT)\nabla\varphi \quad (12)$$

или с учетом соотношения Эйнштейна (5) и (8)

$$j_S = -(\sigma/q^2)d[(\mu-\mu_0)/kT]/dx - ndD/dx - (\sigma/q^2)q\nabla\varphi. \quad (12a)$$

Это уравнение аналогично уравнению Вагнера (8). Назовем его уравнением Вагнера-2 или уравнением Вагнера для активационных процессов. Оно содержит допол-

нительный член  $-ndD/dx$ , появившийся за счет отличной от экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от энергии. Не следует думать, что для твердых тел следует использовать только уравнение Вагнера-1 (8). Если рассматриваются свободные (или почти свободные) частицы, например электроны в твердом теле, то для них будет справедливо выражение (12), а вот для перескакивающих ионов – (8).

УДК 666.961

О.А. Петров, аспирант; А.М. Волк, доцент; П.Е. Вайтехович, доцент

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КАВЕРНЫ В КАВИТАЦИОННОМ АППАРАТЕ

The simulator for cavity parameters calculation in the cavitation dispersant is elaborated. The length and diameter depending on constructive and technological parameters is computed. This simulator represent of real process in cavitation devices.

Экспериментальные исследования [1] показали высокую эффективность процесса разрушения твердых материалов под воздействием кавитации. Наиболее эффективным является использование кавитации при распушке волокнистых материалов, в частности асбеста. Комплекс экспериментальных исследований, проведенных авторами [2,3], позволил определить основные технологические параметры и выбрать оптимальную конструкцию кавитатора.

Для разработки конструкции и проектирования кавитационной установки в целом необходимо знать параметры каверны, ее диаметр и длину. Данные параметры определяют размеры трубопровода после обтекателя. Размеры каверны можно определить на основе анализа гидродинамики потока в кавитаторе. Движение жидкости в нем можно считать двумерным. Полная скорость складывается из двух составляющих: осевой и радиальной. Построим математическую модель движения жидкости в кавитаторе. Рассмотрим сечения (0 – 0) до кавитатора, (1 – 1) в плоскости обтекателя и (2 – 2) в произвольной точке по длине каверны (рис.1). Скорость и давление на данных участках связаны между собой уравнением Бернулли [4]

$$p_0 + \rho \cdot \frac{v_0^2}{2} = p_1 + \rho \cdot (1 + \xi_1) \cdot \frac{v_1^2}{2} = p_2 + \rho \cdot (1 + \xi_2) \cdot \frac{v_2^2}{2}. \quad (1)$$

Коэффициент гидравлического сопротивления  $\xi_1$  складывается из четырех составляющих, характеризующих потери напора в конфузоре  $\xi_{\text{кон}}$ , в цилиндрической части  $\xi_{\text{ц}}$ , в диффузоре  $\xi_{\text{д}}$  и в конусе-обтекателе  $\xi_{\text{конм}}$ . Эти составляющие можно рассчитать по формулам, полученным на основе экспериментальных данных [1].

Для конфузора

$$\xi_{\text{кон}} = \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{L_K}{d_0} \cdot \frac{(n+1) \cdot (\sqrt{n}+1)}{n^2} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{d_0}{L_K}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{n}-1}{2}\right)^2}, \quad (2)$$

где  $n$  – коэффициент поджатия конфузора,  $L_K$  – его длина,  $\lambda$  – коэффициент трения, зависящий от числа Рейнольдса и шероховатости.

Для цилиндрического участка