

МЕТОД КОНТРОЛЮ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ АМОΡФНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ НА ОСНОВІ РОЗРАХУНКУ ПІКОВИХ ЗНАЧЕНЬ ДТА

У роботі удосконалено математичну модель термодинамічного процесу в аморфних напівпровідниках, яка відрізняється від існуючих тим, що адекватно описує усі види піків теплових ефектів при зміні температури нагрівання некристалічних напівпровідників. Порівнянням результатів моделювання з відомими емпіричними залежностями доведено, що відносна похибка моделі не перевищує 5%. Пропонується використовувати даний розрахунок пікових значень при контролі структурних перетворень аморфних напівпровідників.

Ключові слова: неруйнівний контроль, вірогідність, математична модель, відносна похибка.

In this work a mathematical model of the thermodynamic process in uncrystalline semiconductors has been improved; it differs from already existing ones by adequate description of all the types of thermal effect peaks when uncrystalline semiconductors heating temperature changes. The model's relative error has been proved not to exceed 5% after having compared the simulation results and known empirical relationships. It is proposed to use this maximum peak calculation when controlling an uncrystalline semiconductors structural transformation.

Keywords: non-destructing control, reliability, mathematical model, relative error.

Вступ

Термоаналітичні методи слугують для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом теплоти в хімічних з'єднаннях, або у випадку багатокомпонентних систем між окремими з'єднаннями. Термічні процеси, такі як хімічні реакції, зміна стану або перетворення фази, супроводжуються більш або менш значними змінами внутрішнього тепловмісту системи. Теплові ефекти, які при цьому виникають, можуть бути виявлені диференційно-термічним аналізом (ДТА) [1].

Параметрами, що характеризують структурні перетворення аморфних напівпровідників є температури фазових перетворень, час, за який проходить фазове перетворення, енергія активації відповідного процесу фазового перетворення аморфного напівпровідника, тепловий ефект в абсолютних одиницях по кривій диференційно-термічного аналізу [2]. Але основним технічним параметром фазового перетворення є пікове значення температури. В умовах промислового виробництва електронних приладів цей параметр вимірюють у лабораторіях термогравіметричним способом, що вимагає значних затрат часу, а отже робить неможливим оперативний вхідний контроль партій некристалічних напівпровідників на промислових об'єктах. Тому очевидною є необхідність розв'язання науково-технічної задачі розвитку методів контролю структурних перетворень аморфних напівпровідників.

Постановка завдання

Метою даної статті є розробка методу контролю структурних перетворень аморфних напівпровідників на основі розрахунку пікових значень ДТА.

Для досягнення поставленої мети спочатку необхідно розробити математичну модель термодинамічного процесу в аморфних напівпровідниках, яка б адекватно описувала піки теплових ефектів, що виникають при зміні температури нагрівання аморфних напівпровідників.

Більшість хімічних процесів, що протікають при нагріванні речовини і реєструються за допомогою диференційно-термічного аналізу, складаються з сукупності паралельних і послідовних реакцій, в результаті накладання яких отримують криву, досить складну для аналізу. Одним з наслідків накладання реакцій є зсув температури пікових характеристик, яка є одним із основних параметрів, що фіксується диференційно-термічним аналізом. Іншим наслідком є неможливість розрахунку кінетичних і термодинамічних пікових характеристик по ДТА-кривим.

Для розробки методу контролю структурних перетворень некристалічних напівпровідників на основі ДТА необхідно розробити математичну модель, яка б адекватно описувала піки термодинамічних процесів.

Розробка математичної моделі ДТА

Метод температурних кривих базується на реєстрації температури зразка від часу при його нагріванні або охолодженні. Всередині печі (нагрівача) встановлюють контейнер (тигель) зі зразком, температуру якого вимірюють термочувливим перетворювачем. В стаціонарних умовах експерименту тепловий потік, що поглинається, повинен бути рівний сумі швидкості поглинання (виділення) теплоти в ході хімічних або фазових перетворень зразка і швидкості поглинання теплоти при нагріванні зразка. Відповідно дані про відхилення температури зразка від температури печі дозволяє отримати інформацію про швидкість зміни ентальпії досліджуваного зразка [3].

Розглянемо фрагмент ДТА-кривої для ендотермічних процесів фазового переходу некристалічного напівпровідника. В тих температурних діапазонах, де не відбувається фазовий перехід зразка, температура тигля зразка рівномірно збільшується з часом. При наявності перетворень в досліджуваному зразку, що супроводжуються поглинанням теплоти, відставання температури зразка збільшується. Це пов'язано зі збільшенням швидкості зміни ентальпії зразка, що потребує адекватного збільшення теплового потоку від

нагрівача до зразка. Відповідно ендотермічний процес відображається на кривій ДТА «зворотним» піком. Зміна положення нульової лінії ДТА після теплового ефекту визначає зміну питомої теплоємності під час фазового перетворення, $\Delta_{\phi n} c_p$ в даному випадку $\Delta_{\phi n} c_p < 0$ [4]

$$\Delta_{\phi n} c_p = \Delta DTA / (f'(T)j), \quad (1)$$

де $f'(T) = f_{sp}(T) - f_{emal}(T)$ – коефіцієнт чутливості ДТА; j – швидкість нагрівання

Застосування даної функції для опису усіх пікових характеристик не коректно. Для опису піків термодинамічних напівпровідників, як правило, використовують функції елементарних піків: Гауса або Коші. Однак застосування даних функцій для опису усіх пікових характеристик не є можливим, оскільки в більшості випадків піки термодинамічних процесів далекі від симетричності. Запропоновано проводити математичний опис кожного піку окремо. Для опису гілки піка пропонується використовувати відоме рівняння Ареніуса [5]. Потім пропонується застосовувати комбінацію функцій елементарних піків.

В основі розробленої математичної моделі термодинамічного процесу в аморфних напівпровідниках лежить рівняння опису ділянки ДТА-кривої, яке складається із суми величин, що характеризують форму переднього та заднього фронтів піка, а також містить параметр, модуль якого визначає висоту піку, а знак визначає вид термодинамічного процесу

$$\Delta T = -\frac{k_0 R j}{E} \cdot \frac{1}{e^{-\frac{E}{R}(T_{min}-T_n)} + e^{\frac{E}{R}(T_{min}-T_k)}}, \quad (2)$$

де k_0 – предекспоненціальний множник у виразі Ареніуса для константи швидкості процесу; R – універсальна газова постійна; j – швидкість нагрівання аморфного напівпровідника; E – енергія активації процесу; T_{min} – температура пікової характеристики; T_n – температура початку ендотермічного процесу; T_k – температура кінця ендотермічного процесу.

З виразу (2) можна знайти аналітичний вираз для температури пікової характеристики ендотермічної ділянки ДТА-кривої

$$T_{min} = \frac{1}{k_0 j} \ln \Delta T + T_k. \quad (3)$$

Для перевірки адекватності розробленої математичної моделі ДТА було написано програму в пакеті програм Maple для розрахунку пікової характеристики ендотермічного процесу за виразом (2). Результати моделювання представлено на рисунку 1.

Крім ендотермічних ефектів при нагріванні зразка можливе протікання процесів, що супроводжуються екзотермічними ефектами. Це процеси хімічних перетворень, а також переходи з метастабільних або заморожених станів у рівноважні, наприклад кристалізація аморфних напівпровідників.

Аналітичний вираз для опису екзотермічної ділянки ДТА-кривої

$$\Delta T = \frac{k_0 R j}{E \cdot \left(e^{-\frac{E}{R}(T_{max}-T_n)} + e^{\frac{E}{R}(T_{max}-T_k)} \right)}, \quad (4)$$

де T_{max} – температура пікової характеристики екзотермічного процесу.

Найбільш важливими характеристичними точками при опису екзотермічних ефектів залишаються температура початку ефекту і температура досягнення максимального відхилення від нульової лінії. Як і у випадку ендотермічних ефектів по термограмам екзотермічних процесів можна визначити зміну ентальпії по площі ефекту в координатах ДТА і теплоємності системи по зміні положення нульової (базисної) лінії. Температура максимального значення ДТА T_{max} залежить від швидкості нагрівання зразка

$$T_{max} = \frac{1}{k_0 j} \ln \Delta T + T_n. \quad (5)$$

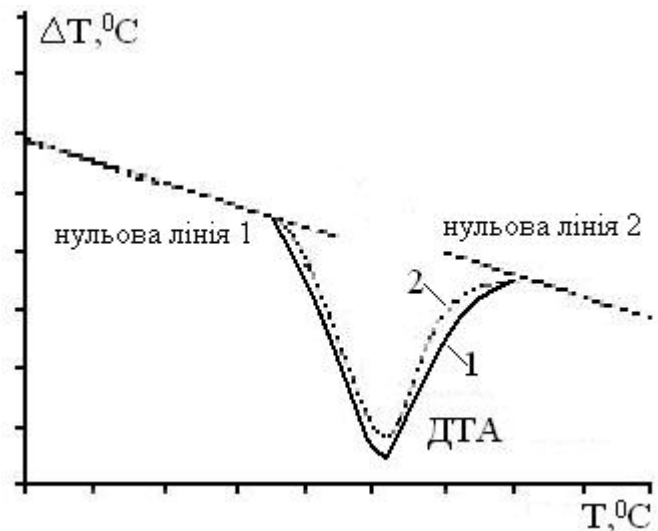


Рис. 1. Термограма ендотермічного процесу поліморфного перетворення аморфного напівпровідника: 1 – змодельована в пакеті програм Maple; 2 – отримана емпіричним шляхом

Для перевірки адекватності розробленої математичної моделі екзотермічного процесу некристалічного напівпровідника було написано програму в середовищі Maple для розрахунку пікової характеристики диференційно-термічного аналізу за виразом (4). Результати моделювання представлено на рисунку 2.

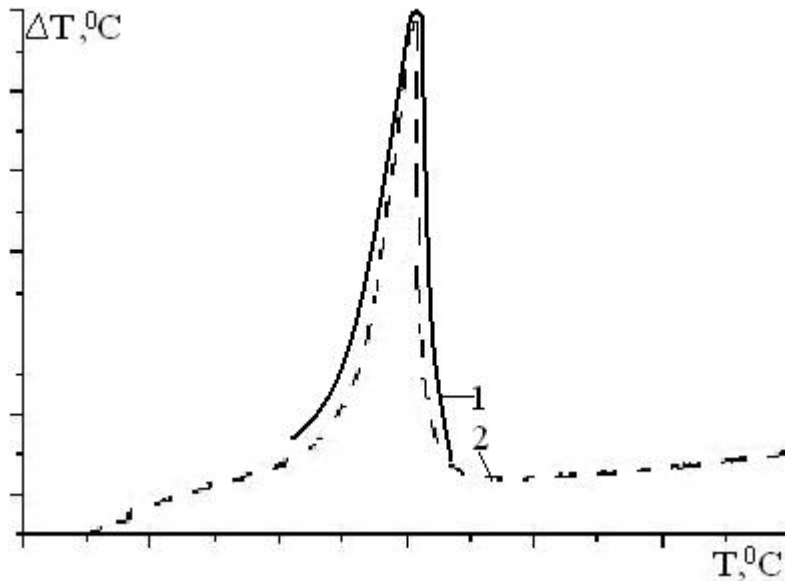


Рис. 2. Термограма екзотермічного ефекту при нагріванні зразка – процес кристалізації аморфного напівпровідника: 1 – змодельована в пакеті програм Maple; 2 – отримана емпіричним шляхом

Порівнянням результатів моделювання з відомими емпіричними залежностями доведено, що запропонована модель адекватно описує фізичні процеси, які протікають під час диференційно-термічного аналізу. Відносна похибка моделі не перевищує 5%.

Пропонується використовувати даний розрахунок пікових значень при контролі структурних перетворень аморфних напівпровідників [5]. Метод полягає у встановленні ідентичності між досліджуваним зразком та еталонним. Ідентичність між двома зразками матеріалів слід визначати за результатами ДТА на основі виконання умов: 1) співпадіння кількості пікових значень ДТА для обох зразків; 2) числові значення усіх піків ДТА для обох зразків мають бути однакові.

Висновки

У статті удосконалено математичну модель термодинамічного процесу в аморфних напівпровідниках, яка відрізняється від існуючих тим, що адекватно описує усі види піків теплових ефектів при зміні температури нагрівання некристалічних напівпровідників, що дозволило отримати аналітичний вираз для розрахунку цих пікових значень. Запропоновано застосовувати розрахунок пікових значень теплових ефектів термодинамічного процесу в аморфних напівпровідниках при контролі структурних перетворень даного класу напівпровідників.

Література

1. Уэндлант Уэсли. Термические методы анализа / Уэндлант Уэсли. – М. : Изд-во «Мир», 1978. – 527 с.
2. Кнотько А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. – М. : Издательский центр «Академия», 2006. – 304 с.
3. Жуковский Валентин Семенович. Термодинамика и кинетика твердофазных реакций / В.С. Жуковский, А.Н. Петров. – Свердловск : Уральский государственный университет, 1987. – 168 с.
4. Альмяшев Вячеслав Исакович. Термические методы анализа : учебное пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – СПб.: СПбГЭТУ(ЛЭТИ), 1999. – 40 с. – ISBN: 5-7629-0284-6.
5. Осадчук О.В. Підвищення вірогідності неруйнівного контролю структурних перетворень некристалічних напівпровідників / О.В. Осадчук, А.О. Семенов, С.В. Барабан // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2012. – №2. – С. 79–82. – ISSN 2219-9365.

Надійшла до редакції
11.11.2012 р.