

УДК 51-74:544.015.4:544.032.4:546.881.4

А.Ю. Карніна, О.П. Клименко, О.П. Мисов

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ

ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ НАПІВПРОВІДНИК – МЕТАЛ У ДІОКСИДІ ВАНАДІЮ

З метою встановлення температури фазового переходу та його ентальпії запропоновано модель теплового балансу при проведенні ДТА. Показано, що температура ФПНМ є функцією різниці температур зразка та речовини-еталону, кількості речовини обох та їхньої теплоємності, а також ентальпії. За отриманою моделлю проведено обробку експериментальних даних ДТА VO_2 , на основі чого виконано оцінку стандартної невизначеності вимірювання температури ФПНМ.

Ключові слова: диференційно-термічний аналіз, стандартна невизначеність вимірювання, фазовий перехід напівпровідник-метал, діоксид ванадію.

Вступ

Постановка проблеми. Визначною якістю оксидів ванадію є те, що у більшості з них спостерігається фазовий перехід I роду при деякій критичній температурі T_c [1]. Феноменологічно ФПНМ виглядає як різка та зворотна зміна фізичних (електричних, оптичних, магнітних) та хімічних властивостей матеріалу при зміні, наприклад, температури. Для реєстрації фазових перетворень в зразках і дослідження їх параметрів широко застосовують метод диференційно-термічного аналізу (ДТА). ДТА – метод дослідження, що полягає в нагріванні або охолодженні зразка з певною швидкістю і записі часової залежності різниці температур між досліджуваним зразком і зразком порівняння (еталоном), що не зазнає жодних змін у розглянутому температурному інтервалі [2]. Виходячи з міжнародного стандарту і стандарту України, якість кожного вимірювання слід оцінювати в рамках концепції невизначеності [3, 4]. Таким чином, необхідно мати не лише кількісну інформацію стосовно досліджуваної фізичної величини, а й якісну – оцінку впевненості (або непевності/невизначеності) у отриманому результаті.

Аналіз останніх джерел і публікацій. Діоксид ванадію – матеріал, що має фазовий перехід напівпровідник-метал (ФПНМ), котрий в монокристалах спостерігається при температурі $T_c = 67^\circ\text{C}$ [5]. Даний фазовий перехід є переходом першого роду з теплою переходу (ентальпією) 4000 Дж/моль за даними [6] та 4182 Дж/моль за [7]. При цьому інформацію стосовно якісної оцінки – невизначеності результатів вимірювання T_c методами ДТА знайти не вдалося. Також доцільно встановити придатність методу ДТА для визначення термодинамічного параметру ФПНМ – ентальпії.

Невизначеність – параметр, що пов'язаний з результатом вимірювання і характеризує розкид зна-

чень, які обґрунтовано можна приписати вимірюваній величині [4]. Якщо шукана (вихідна) величина y є функцією декількох незалежних параметрів x_1, x_2, \dots, x_k загальним числом k :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k),$$

де x_1, x_2, \dots, x_k – вимірювані безпосередньо величини з відповідними стандартними невизначеностями $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_k)$, то сумарна стандартна невизначеність величини y обчислюється за формулою (1), що є законом поширення невизначеності [3, 4]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^k (C_i u(x_i))^2}, \quad (1)$$

де $C_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$ – ваговий коефіцієнт – частинна похідна величини y за параметром x_i .

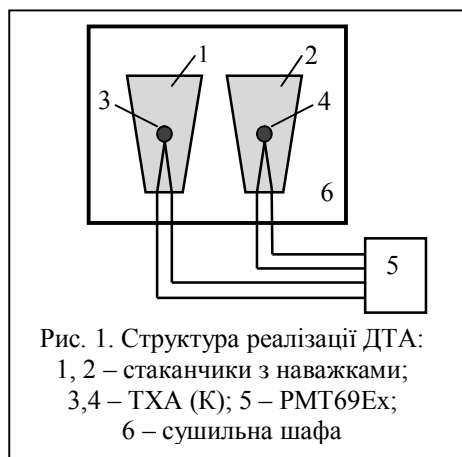
Формулювання мети статті. Метою даної роботи є оцінка невизначеності вимірювання температури ФПНМ у матеріалах на основі VO_2 та розрахунку ентальпії фазового переходу методами ДТА.

Виклад основного матеріалу

У дослідженнях фазових переходів у матеріалах, що супроводжуються ендо- або екзотермічними ефектами, недостатньо отримати інформацію про значення деякої критичної температури, так як суттєву практичну вагу має теплота переходу [8]. При цьому для порівняльного аналізу результатів вимірювань, проведених для серії зразків різного складу, доцільно керуватися значеннями молярної теплоти переходу, знайденої в одиницях Дж/моль.

Дослідження T_c у VO_2 проводились методом ДТА. При цьому експеримент був реалізований наступним чином (рис. 1): два однакові тонкостінні (товщина стінки приблизно $0,7 \text{ мм}$) кварцові стаканчики об'ємом не більше 1 см^3 з датчиками температури, в якості яких використано ТХА (тип К), з

наважками VO_2 та SiO_2 масами $m_1 = 0,92115$ г та $m_2 = 0,45180$ г відповідно, що визначені методом точного зважування на аналітичних вагах типу ВЛР-200, помістили до сушильної шафи, швидкість лінійного нагріву якої становить $3^\circ\text{C}/\text{хв}$.



Вище наведені параметри стаканчиків, датчиків та умов повністю задовольняють вимогам щодо проведення ДТА [9]. Обраний об'єм стаканчиків є оптимальним для досягнення однорідного нагріву дослідного матеріалу, в якому градієнт температури є несуттєвим. При цьому втрати тепла на теплопередачу від стінок стаканчиків до матеріалів дослідного зразка та еталону приймаємо однаковими. У моменти часу з інтервалом 1 секунда фіксували значення температур дослідного зразка (T_1), еталону (T_2) та значення різниці між ними (2):

$$\Delta T_i = T_{1i} - T_{2i} \quad (2)$$

З огляду на те, що обидва стаканчики знаходяться в однакових умовах нагріву, площа їхньої поверхні однакова, можемо скласти рівняння (3), що виражає рівність кількості теплоти, отриманої обома стаканчиками за однаковий проміжок часу [10]:

$$c_1 v_1 (T_{1i} - T_{1i-1}) = c_2 v_2 (T_{2i} - T_{2i-1}), \quad (3)$$

де c_1, c_2 – молярні теплоємкості речовини дослідного зразка та еталону відповідно, Дж/(моль·К); v_1, v_2 – кількість речовини дослідного зразка та еталону відповідно, моль; $(T_{1i} - T_{1i-1}), (T_{2i} - T_{2i-1})$ – різниця між температурами в i -й та $(i-1)$ -й моменти часу для дослідного зразка та еталону відповідно, К.

З рівняння (2) температура T_2 знаходиться за (4):

$$T_{2i} = T_{1i} - \Delta T_i \quad (4)$$

З врахуванням (4) після математичних перетворень рівняння (3) набуває вигляду (5):

$$\frac{c_2 v_2 (T_{1i} - T_{2i-1}) - c_1 v_1 (T_{1i} - T_{1i-1})}{c_2 v_2} = \Delta T_i \quad (5)$$

Введемо заміну (6):

$$\beta = \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2} \quad (6)$$

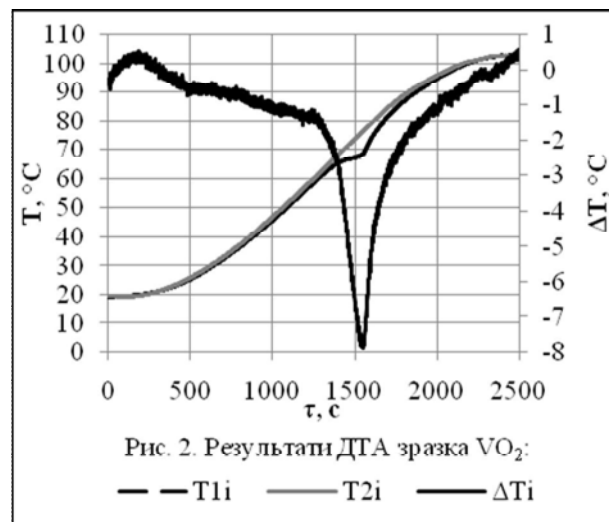
Рівняння (5) з врахуванням заміни (6) набуває вигляду (7):

$$\beta \cdot T_{1i-1} + (1 - \beta) \cdot T_{1i} - T_{2i-1} = \Delta T_i \quad (7)$$

Таким чином, отримали модельне рівняння виду (8):

$$\Delta T_i = f(v_1, v_2, T_{1i}, T_{1i-1}, T_{2i-1}) \quad (8)$$

Отримані дослідні дані з врахуванням (5), (8) наведено на рис. 2.



Відповідно до рис. 2 ФПНМ у досліджуваному зразку VO_2 зафіксовано у момент часу $i = 1549$. Таким чином отримано наступний масив значень вимірюваних температур:

$$\Delta T_i = -7,68 \text{ К}; T_{1i} = 341,51 \text{ К};$$

$$T_{1i-1} = 341,59 \text{ К}; T_{2i-1} = 349,45 \text{ К}.$$

Приймемо заміни (9):

$$\frac{c_1}{c_2 v_2} = a; \quad \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2^2} = b \quad (9)$$

За [11] теплоємкості дорівнюють, Дж/(моль·К): $c_1 = C_p^0(\text{VO}_2) = 59,20$, $c_2 = C_p^0(\text{SiO}_2) = 44,35$; молярні маси, г/моль: $M_1 = M(\text{VO}_2) = 82,94$, $M_2 = M(\text{SiO}_2) = 60$.

Частинні похідні рівняння (7) за змінними $v_1, v_2, T_{1i}, T_{1i-1}, T_{2i-1}$ наведено рівностями (10) – (14) відповідно:

$$C_1 = \frac{\partial \Delta T_i}{\partial v_1} = -a \cdot (T_{1i} - T_{1i-1}) = -1,77 \frac{\text{К}}{\text{моль}}; \quad (10)$$

$$C_2 = \frac{\partial \Delta T_i}{\partial v_2} = -b \cdot (T_{1i} + T_{1i-1}) = 2,62 \text{ К}; \quad (11)$$

$$C_3 = \frac{\partial \Delta T_i}{\partial T_{1i}} = 1 - \beta = -0,97; \quad (12)$$

$$C_4 = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_{i-1}} = \beta = 1,97; \quad (13)$$

$$C_5 = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_{2i-1}} = -1. \quad (14)$$

Згідно до [12], [4] та [13] знайдено стандартні невизначеності за типом В (u_B) величин $v_1 = \frac{m_1}{M_1}, v_2 = \frac{m_2}{M_2}, T_{1i}, T_{i-1}, T_{2i-1}$, причому закон розподілу кожної прийнято рівномірним (так званий «найгірший» розподіл параметра, за якого при відомих характеристиках отримують найбільшу невизначеність результату), тобто $u_B(x_i) = \sigma_{\text{рівн}}$ (табл. 1).

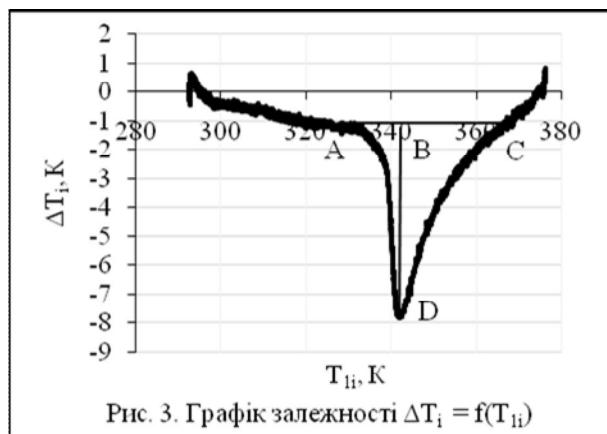
Таблиця 1

Розрахунок стандартної невизначеності за типом В

Вимірювана величина (ВВ)	Значення ВВ	Вираз для u_B	u_B
v_1 , ммоль	11,11	$(10^{-5} \cdot v_1) / \sqrt{3}$	$11,11 \cdot 10^{-8}$
v_2 , ммоль	7,53	$(10^{-5} \cdot v_2) / \sqrt{3}$	$7,53 \cdot 10^{-8}$
T_{1i} , К	341,51	$(1,5 + 0,004 \cdot T_{1i}) / \sqrt{3}$	0,16
T_{i-1} , К	341,59	$(1,5 + 0,004 \cdot T_{i-1}) / \sqrt{3}$	0,16
T_{2i-1} , К	349,45	$(1,5 + 0,004 \cdot T_{2i-1}) / \sqrt{3}$	0,18

Відповідно до (1) з врахуванням значень виразів (10) – (14) та даних табл. 1, сумарна стандартна невизначеність величини ΔT_i становить $u_c(\Delta T_i) = 0,39$ К.

За змістом методу ДТА T_c ідентифікується за максимальним відхиленням кривої ΔT_i . Графік функції $\Delta T_i = f(T_{1i})$ (рис. 3) задовільно математично описується поліномом щонайменше 7-го степеню.



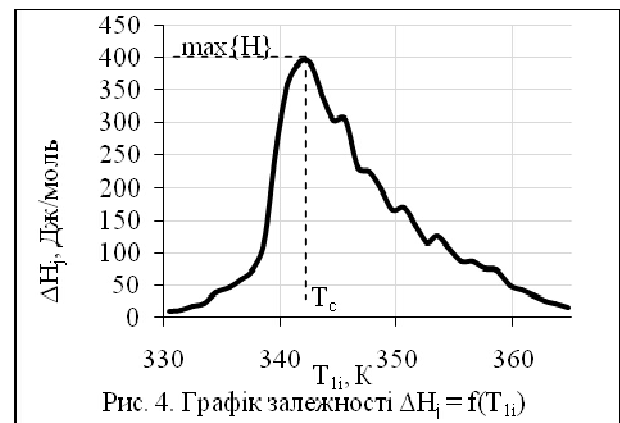
Тому сформульовано підхід, що базується на наступному: якщо графік функції $\Delta T_i = f(T_{1i})$ розбити на N проміжків довжиною δ у інтервалі температур $[T_{1i}^A; T_{1i}^C]$, причому $T_c = T_{1i}^B \in [T_{1i}^A; T_{1i}^C]$, та знайти множину N значень ентальпій H_j на j-му проміжку $[T_{1i}^A; T_{1i}^A + \delta]$ за (15) [14],

$$H_j = C_p \cdot \int_{T_{1i}^A + \delta_j}^{T_{1i}^A + \delta_{j+1}} \Delta T_i dT_{1i}, \quad (15)$$

де H_j – ентальпія, що при постійному тиску аналогічна кількості поглинутого тепла ($Q_{p=\text{const}} = H$), на j-му проміжку, Дж/моль; C_p – молярна теплоємкість речовини при постійному об'ємі, Дж/(моль·К), то максимальне значення ентальпії є функцією T_c (16) (рис. 4):

$$\max \{H\} = f(T_c), \quad (16)$$

де $\max \{H\}$ – максимальне значення H_j з множини H, Дж/моль.



Зазначимо, що значення ентальпії ФПНМ у VO_2 , що знайдено за означенням як

$$H = C_p \cdot \int_{T_{1i}^A}^{T_{1i}^C} \Delta T_i dT_{1i},$$

становить 4717 Дж/моль.

Для оцінки сумарної стандартної невизначеності (1) результуючого значення $T_c = f(H, \Delta T_i)$ (17):

$$T_c = \frac{\max \{H\}}{C_p \cdot \Delta T_i} \quad (17)$$

знайдемо вагові коефіцієнти за виразами (18), (19):

$$C_6 = \frac{\partial T_c}{\partial \Delta T_i} = -\frac{\max \{H\}}{C_p \cdot \Delta T_i^2} = 0,019 \text{ К}^{-3}; \quad (18)$$

$$C_7 = \frac{\partial T_c}{\partial \max \{H\}} = \frac{1}{C_p \cdot \Delta T_i} = -0,002 \frac{\text{моль}}{\text{Дж}}, \quad (19)$$

а також стандартну невизначеність $u_B(H)$ (20):

$$u_B(H) = \sqrt{(H_q - \bar{H})^2 \cdot \frac{1}{3}} = 9,4 \text{ Дж/моль}, \quad (20)$$

де H_q – значення ентальпії ФПНМ ($H_1 = 4000$ Дж/моль [6], $H_2 = 4186$ Дж/моль [7], $H_3 = 4717$ Дж/моль); \bar{H} – математичне сподівання величини H , Дж/моль.

Враховуючи значення (18) – (19), знаходимо $u_c(T_c) = 0,19$ К.

Висновки

У представленій роботі послідовно викладено методику оцінки сумарної стандартної невизначеності вимірювання температури ФПНМ у VO_2 методом ДТА. По-перше, використано відносно простий підхід щодо математичного опису теплового балансу, по-друге, саме такий підхід дає можливість врахувати параметри матеріалу, як то маса навашки та теплоємність. Отримані результати дають ґрунтовну інформацію про ФПНМ у VO_2 :

$$T_c = 341,51 \text{ К}, \quad u_c(\Delta T) = 0,39 \text{ К},$$

$$H = 4717 \text{ Дж/моль}, \quad u_B(H) = 304 \text{ Дж/моль}.$$

Список літератури

1. Бугаев А.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение / А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. – Л.: Наука, 1979. – 379 с.
2. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 455 с.
3. Guide of the Expression of Uncertainty in Measurement. – ISO, 1993, 1995.
4. Дорожовець М. Опрацювання результатів вимірювань: навч. посібник / М. Дорожовець. – Львів: Вид-во Нац. універ. «Львівська політехніка», 2007. – 624 с.

5. Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор / Н.Ф. Мотт. – М.: Наука, 1979. – 342 с.

6. Шадрин Е.Б. Размерные эффекты при фазовых переходах в окисно-ванадиевых нанокмозитах / Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский, А.И. Сидоров, С.Д.Ханин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып.11. – С. 2269-2276.

7. Шадрин Е.Б. О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия / Е.Б. Шадрин, А.В. Ильинский // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42, вып. 6. – С. 1092-1099.

8. Пат. 2276178 Российская Федерация, МПК C09K 5/06, F24J 2/34. Теплоаккумулирующий материал и преобразователь солнечной энергии на его основе / Емельянов А.А. и др.; заявитель и патентообладатель ООО НТФ «Базис». – № 2005104062/04; заявл. 15.02.2005; опубл. 10.05.2006, Бюл.№13. – 8 с.

9. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – Казань: Изд-во Казанск. универ-та, 1967. – 221 с.

10. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. – М.: Химия, 1968. – 848 с.

11. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под ред. А.А. Равделя. – СПб.: Спец. лит-ра, 1998. – 232 с.

12. Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования: ГОСТ Р 8.585-2001. – [Действующий с 2001-11-21]. – М.: Госстандарт России, 2001. – 84 с.

13. Весы лабораторные равноплечие 2-го класса модели ВЛР-200г. Паспорт. – Л.: Межвуз. типография, 1987. – 16 с.

14. Стромберг А.Г. Физическая химия: [учеб. для хим.-технол. спец. вузов] / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.

Надійшла до редколегії 1.04.2015

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І.П. Захаров, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОЛУПРОВОДНИК – МЕТАЛЛ В ДИОКСИДЕ ВАНАДИЯ

А.Ю. Карнина, А.П. Клименко, О.П. Мысов

С целью определения температуры фазового перехода и его энтальпии предложена модель теплового баланса при проведении ДТА. Показано, что температура ФППМ является функцией разности температур образца и вещества-эталоны, количества вещества обоих, их теплоемкостей, а также энтальпии. В соответствии с полученной моделью осуществлена обработка экспериментальных данных ДТА VO_2 , на основании чего оценена стандартная неопределенность измерения температуры ФППМ.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, стандартная неопределенность измерения, фазовый переход полупроводник-металл, диоксид ванадия.

UNCERTAINTY EVALUATION OF THE CRITICAL TEMPERATURE MEASUREMENT IN THE STUDY OF THE SEMICONDUCTOR-METAL PHASE TRANSITION IN VANADIUM DIOXIDE

A.Yu. Karnina, O.P. Klymenko, O.P. Mysov

In order to maintain the phase transition temperature and its enthalpy the model of the heat balance during the DTA was proposed. It was shown that the temperature SMPT was a function of the temperature difference between sample and reference substance, their amount of matter, specific heats and enthalpy. According to the heat balance model we processed the data which had been received by DTA of VO_2 , based on which the standard uncertainty of SMPT temperature measurement was evaluated.

Keywords: differential thermal analysis, the standard uncertainty of measurement, the semiconductor-metal phase transition, vanadium dioxide.