Электронный научный журнал "Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках" http://mathmod.esrae.ru/
URL статьи: mathmod.esrae.ru/16-53
Ссылка для цитирования этой статьи:
Градов О.В. Применение угловых дескрипторов и диаграмм направленности сигнала в высокочастотном и сверхвысокочастотном термическом анализе анизотропно-гетерогенных структур на чипе. I. // Математическое моделирование, компьютерный и натурный эксперимент в естественных науках. 2017. №4
Выполнено при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00914.

УДК 528.029.4/.66 + 543.57 + 544.016.2 + 620.181.4 + 621.385.69

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛОВЫХ ДЕСКРИПТОРОВ И ДИАГРАММ НАПРАВЛЕННОСТИ СИГНАЛА В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ АНИЗОТРОПНО-ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУР НА ЧИПЕ. I.

Градов О.В.

Институт Энергетических Проблем Химической Физики им. В.Л. Тальрозе РАН, Россия, Москва, gradov@chph.ras.ru gradov@center.chph.ras.ru

APPLICATION OF THE ANGULAR DESCRIPTORS AND RADIATION PATTERNS IN HIGH FREQUENCY AND MICROWAVE THERMAL ANALYSIS OF ANISOTROPIC HETEROGENEOUS STRUCTURES. I.

Gradov O.V.

Talrose Institute of Energy Problems of Chemical Physics RAS, Russian Federation, Moscow, gradov@chph.ras.ru gradov@center.chph.ras.ru

Аннотация. Предлагается использование угловых дескрипторов (в полярных и эйлеровых координатах), а также диаграмм направленности многих переменных в высокочастотном и сверхвысокочастотном термическом анализе анизотропно-гетерогенных структур на чипе.

Ключевые слова: высокочастотный термический анализ, сверхвысокочастотный термический анализ, угловые дескрипторы, диаграммы направленности, полярные координаты, эйлеровы координаты.

Abstract. This paper proposes to apply the angular descriptors and radiation patterns in high frequency and microwave thermal analysis of anisotropic heterogeneous structures on a chip.

Keywords: high-frequency thermal analysis, microwave thermal analysis, angular descriptors, radiation patterns, polar coordinate system, Euler angles

Совмещение термического анализа с мониторингом электрических свойств в радиочастотном диапазоне в бесконтактных ячейках давно является каноническим направлением физико-химического анализа – ортодоксальным

ISSN 2541-9269

как с термодинамических, так и с электрохимических позиций. Начавшись более полувека назад в СССР [1], исследования в области высокочастотной термоэлектрометрии (как было зафиксировано JCTA) продемонстрировали применимость в десятках разнотипных приложений анализа двойных и тройных систем [2-4] и эвтектических аномалий [5], политерм растворимости [6,7], кристаллизации и обезвоживания кристаллогидратов [8], процессов плавления и затвердевания [9], а также реакций термического разложения [10,11]. Также данным методом исследовали полиморфизм [12] и изомерию [13], в том числе – цис-транс-изомерию и цис-транс-переходы [14].

Рис. 1-а: Sweep-генератор мегагерцового диапазона.

Рис. 1-б: Функциональный генератор с sweep-модулем.

Зондируя ячейку (точнее – её содержимое) полем частотой от единиц до сотен мегагерц, либо сканируя этот диапазон (например, с помощью sweep-генератора, показанного на рис. 1-а, или функционального генератора со sweep-

ISSN 2541-9269

модулем, показанного на рис. 1-б) при переходе от режима к режиму, термографист неизбежно проходит диапазоны эффективного ВЧ- и СВЧ- поглощения анализируемыми веществами. При достаточных мощностях возможно не только идентифицировать, но и модифицировать процессы в ячейке внешним полем. Это сдвигает проблему управления подобными процессами из области компетенции высокочастотного термического анализа в область микроволновой калориметрии [15], в отличие от микроволновых измерений в термическом анализе [16], не только зондирующей нагретое тело полем, но и нагревающее его как детектор полем. Даже у стандартных микроволновых печей при их использовании в научных целях и следующей для этого калибровке обнаруживаются не стандартные спектральные пики, которые должны быть учтены, так как обработка образца приводит к изменению его свойств, а зондирование более, чем одним пиком изменяет эффективность анализа (пример спектра СВЧ-печи AVM 541/WP/WH, согласно стандартам бытовых СВЧ-печей, выдающей около 2.45 ГГц, но, по факту, имеющей два пика с провалом в области 1.45 ГГц, приведен на рис. 2).

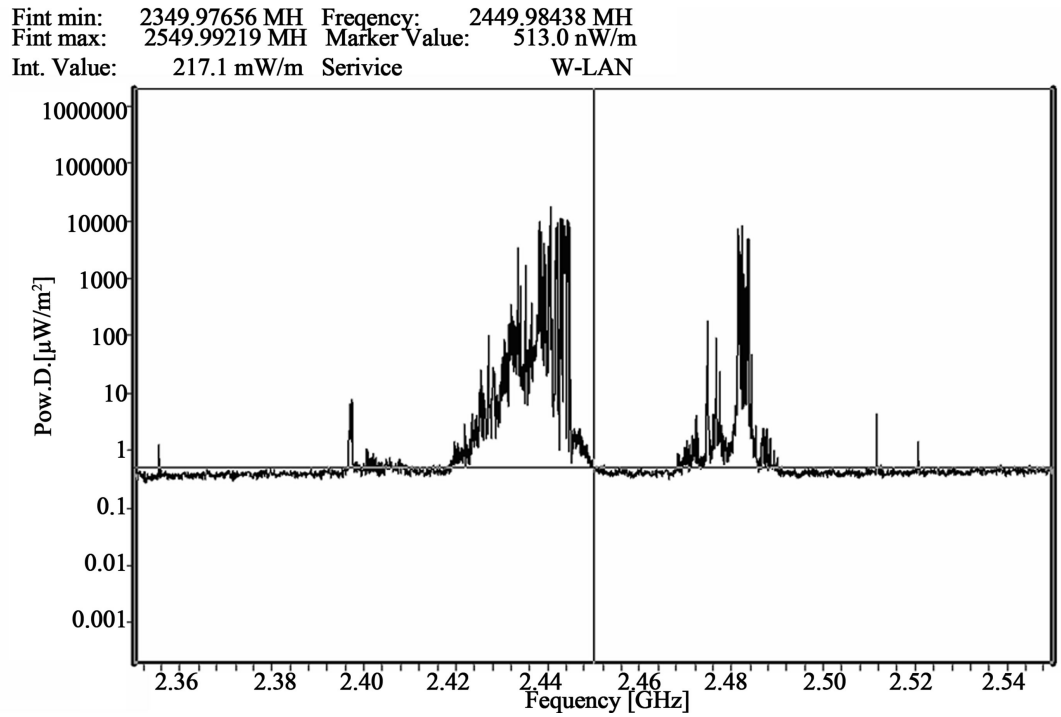


Рис. 2: Пример спектра СВЧ-печи AVM 541/WP/WH, согласно номинальным стандартам бытовых СВЧ-печей, выдающей около 2.45 ГГц, но, по факту, имеющей два пика с провалом в области 1.45 ГГц [1]

Микроволновый термический анализ [17] включает в себя методы дифференциального термического анализа [18], адаптированные к микроволновой области, и может быть имплементирован на чипе для калориметрических измерений непосредственно в процессе фазовых превращений на чипе. Принцип со-

[1] http://file.scirp.org/Html/1-9801377/1d4bea1d-429f-429b-a581-2c6a3d97741b.jpg

ISSN 2541-9269

пряжения термического анализа in situ с СВЧ-облучением, индуцирующим фазовые переходы либо реакции в системе, не может рассматриваться как неканонический: известны работы двадцатилетней давности по определению золь-гель-переходов и гелификации под действием сверхвысокочастотного поля методами дифференциальной сканирующей калориметрии [20], а также опыты по термоанализу растительных масел в процессе нагрева и прекурсоров биодизеля в СВЧ-опосредованной технологии его получения [21,22].

Рис. 3: Радиочастотный калориметр Tegam 1314 (RF High Power Calorimeter)[2].

В известной работе Шикка [23] методы быстрого сканирования и высокочастотного или переменно-токового термоанализа приравниваются к «температурно-модулированной калориметрии» (нужно сказать, что стандартные методы тепловой модуляции в методах сканирующей калориметрии не являются высокочастотными – даже в имплементируемых на чипе многочастотных методах, если не учитывать очень специальные случаи, верхняя граница модуляции лежит в области сотен герц или менее [24]). Поэтому существующие радиочастотные калориметры (например, TEGAM 1314, показанный на рис. 3) могут, в принципе быть имплементированы для

Улучшение положения дел в сканирующих флюидных калориметрах, нанокалориметрах и чип-калориметрах – следствие особенностей теплопереноса в ламинарном (микрофлюидном) слое и капиллярных / размерных эффектов, а

[2] https://www.tegam.com/shop/rf-microwave/1314/1314-rf-high-power-calorimeter-250-w/

также субкритических теплоемкостных феноменов [25] (в ряде специальных случаев) [26]. Пример типичного микрофлюидного калориметра с капиллярной обвязкой (биокалориметра) группы Роукеса из калифорнийского технологического университета приведен на рис. 4.

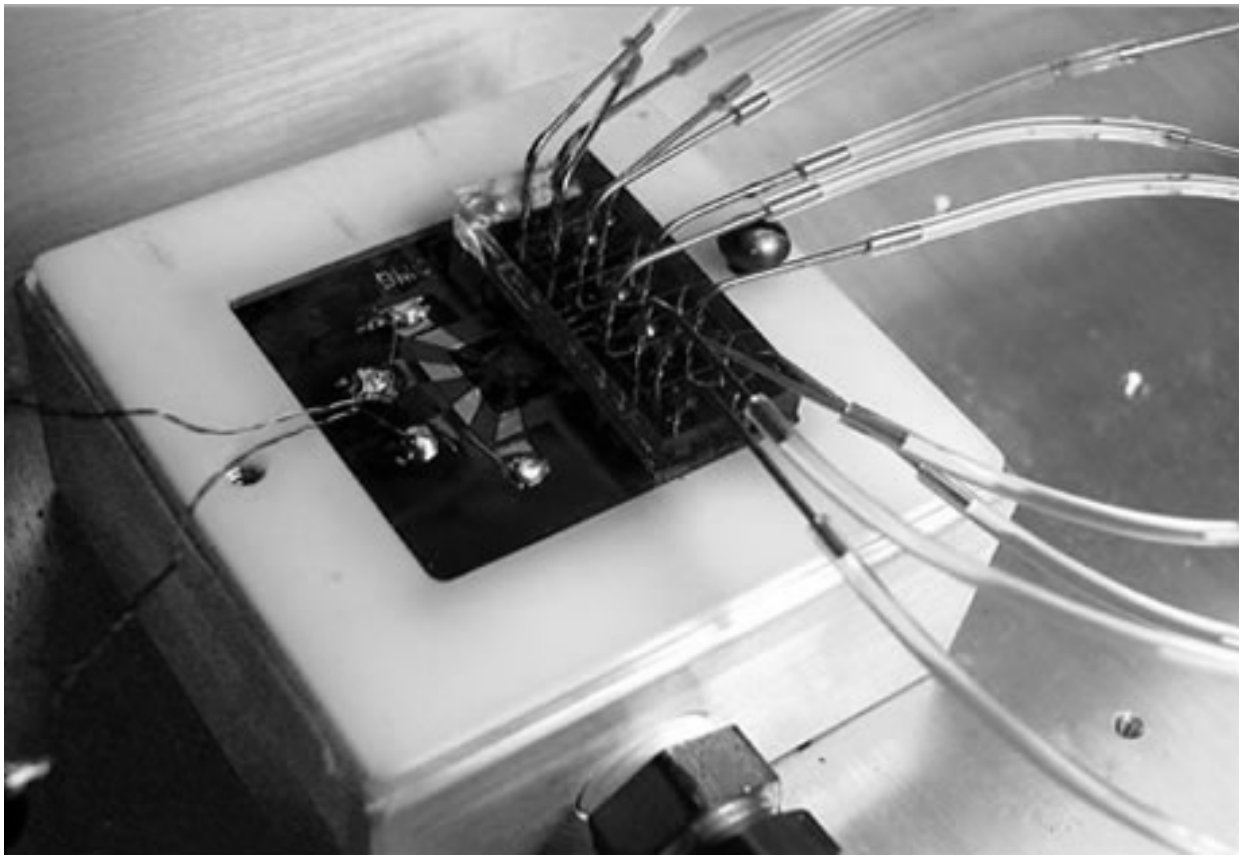


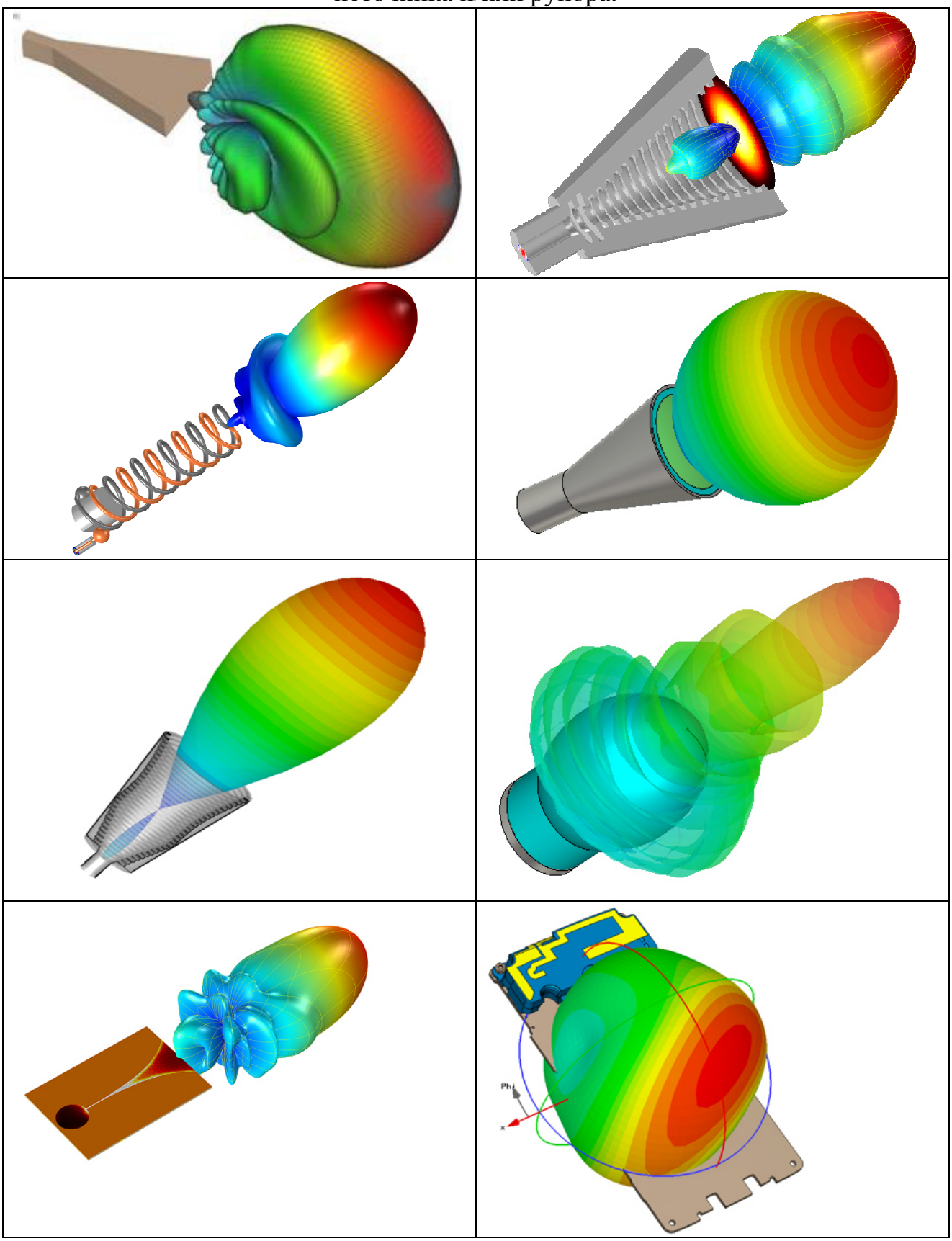
Рис. 4: Пример микрофлюидного калориметра (биокалориметра) группы Роукеса из калифорнийского технологического университета[3].

Однако возникает вопрос: воздействие какой из переменных модуляции в СВЧ поле критично для микроволновой модуляционной [27] калориметрии и СВЧ-прогрева при ней? Известно, что за счет неравномерного распределения волн в пространстве разогрев в устройствах для СВЧ-пробоподготовки бывает неравномерным. Известно также, что амплитуда этих волн различна на различных удалениях от образца и зависит от угла от центра направления распространения волнового цуга (если брать его направленность как ось координат). Как можно видеть в табл. 1, диаграмма направленности при разных источниках или рупорах, действительно, различна на различных удалениях от образца и зависит от угла. Коэффициент направленного действия явно (как отношение квадрата напряженности поля данной направленности к усредненному значению его «изотропной» напряженности) влияет на эффективность воздействия в точке проекции данной оси.

[3] http://nano.caltech.edu/graphics/research/biocalorimeterFIG1.jpg

ISSN 2541-9269

Табл. 1: Диаграммы направленности в зависимости от конфигурации геометрии источника и/или рупора.



ISSN 2541-9269

В таком случае: возможно свести задачу оптимизации и пространственно-угловой нормировки измерений в радиочастотном либо микроволновом термическом анализе к задаче определения и учета диаграмм направленности источников излучения, воздействующих на образец, и диаграмм направленности его собственной поверхности как «условного детектора» - с одной стороны, и опорного СВЧ-детектора, с использованием которого осуществляется метрологический учет СВЧ-мощности (согласованно либо несогласованно с расположением образца как условного детектора), - с другой стороны. Не учитывая нетепловые эффекты СВЧ, мы должны использовать меньший набор переменных, чем при их анализе в ходе измерений; учитывая тепловые эффекты, мы должны делать поправку на диссипацию в среде, которая может быть гетерогенна и анизотропна или текстурно-ориентирована в пространстве. Для таких измерений требуется использование лабораторных комплексов, подобных показанным на рис. 5, рис. 6, однако они доступны в настоящее время даже техникумам. На данный момент автором строится подобная инфраструктура в ИНЭПХФ РАН.

Рис. 5: Классическая микроволновая лаборатория, пригодная для проведения достаточно комплексных исследований (оснащение уровень 1990-х гг.).

Если в общем случае, как будто, очевидно, что эффект пропорционален вкладу СВЧ-энергии в данную зону, то в случае реакционно-диффузионных эффектов СВЧ-индуцированной самоорганизации [28] (как и в случае анализа гетерогенных биологических структур с имманентными им эффектами компен-

ISSN 2541-9269

сации и адаптации) данная упрощенная схема не является оптимальной. Многое зависит от электрических и магнитных свойств образца [1,4]. Таким образом, нужно осознать, во-первых, какие типы диаграммы направленности физически адекватны индуцируемым и измеряемым процессам? По напряжённости поля или по мощности / по плотности потока мощности идёт процесс; и они ли являются критериями в случае компаративного in situ СВЧ-термического анализа?

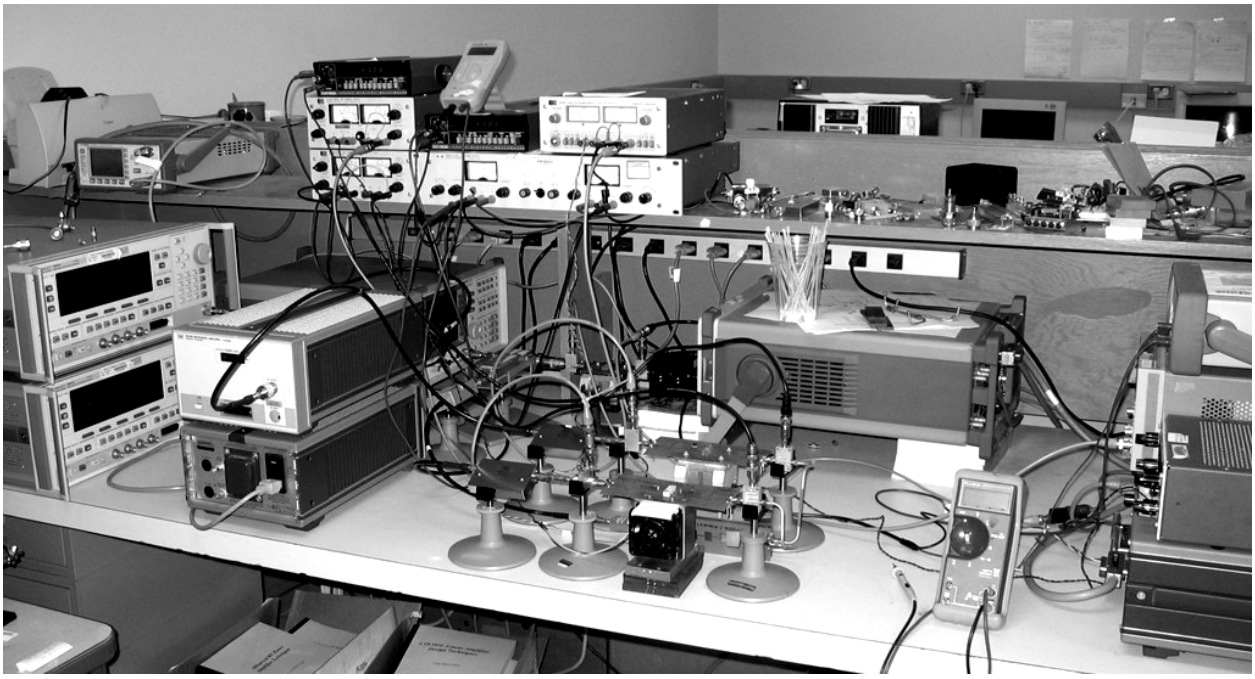


Рис. 6: Классическая университетская СВЧ-установка экспериментального практикума. Можно рассматривать самоорганизующуюся среду в терминах антенны и детектора, а в случае её гетерогенности – экранирующие частоты фрагменты как согласованные фильтры.

В ряде случаев целесообразно отдельно от амплитудной диаграммы направленности, но в колокализации с ней, рассматривать эквифазные её визуализации – фазовые диаграммы направленности, представляющие зависимость начальной фазы поля от пространственных углов: очевидно, что только в тех точках процессы будут идти синхронно, в которых в заданный анализируемый момент времени фаза поля одинакова (именно они формируют эквифазную поверхность – визуализацию фронта волны). Нами предлагается рассматривать различие направленных факторов / переменных, действующих на процессы в системе и характеризующих её *in situ*, одновременно как: различие механизмов процессов, индуцируемых в системе; дифференциацию методических подходов (например, высокочастотный термический анализ может анализировать фазу и электрические свойства на высоких частотах без разогрева среды, а в микроволновом термическом анализе СВЧ-нагрев на определенных частотах неизбежен, причем задача анализа электрофизических свойств не ставится); различие

ISSN 2541-9269

в дескрипторах анализа, которыми являются напряженность поля или его плотность, коэффициент направленного действия, коэффициент использования поверхности, фаза и угловые характеристики. С формально-математической точки зрения, коэффициент направленного действия является безразмерной величиной, определяемой в децибелах, следовательно – и диаграмма направленности инвариантна к анализируемым переменным.

Рис. 7: В.Ф. Усть-Качкинцев.

Рис. 8: Ф.Р. Вержбицкий

Можно сопоставить директограмме или диаграмме направленности излучения диаграмму восприимчивости материала-аналита или детектора – их топологическое перекрытие определит зоны эффективности анализа и зоны интенсивности СВЧ-индуцированных процессов в среде, причем метрологические переменные или дескрипторы анализа и факторы воздействия должны совпадать. Это описывается в следующих частях настоящего цикла.

Благодарности

Автор выражают благодарность пермским коллегам за плодотворные обсуждения ряда физических проблем, близких к задачам данной статьи. Данная работа посвящается памяти деканов химического факультета Пермского государственного университета В.Ф. Усть-Качкинцева (рис. 7) и Ф.Р. Вержбицкого, являвшихся отцами-основателями отечественной научной школы в области высокочастотного термографического и термогравиметрического анализа.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ 16-32-00914.

Литература

1. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. О применении высокочастотного метода в физико-химическом анализе // Учен. зап. Перм. ун-та. 1961. Т. 19. Вып. 1. С. 55-58.
2. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование двойных систем высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1964. № 111. С. 18-23.
3. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А., Дружинин Н.Н. Определение состава равновесных фаз в жидких тройных системах высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1970. № 229. С. 44-51.
4. Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование двойных неметаллических систем с непрерывным рядом твердых растворов высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1966. № 159. С. 72-77.
5. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. О некоторых аномальных свойствах твердых эвтектик // Учен. зап. Перм. ун-та. 1968. № 178. С. 92-103.
6. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А. Исследование политерм растворимости водно-солевых систем бесконтактным высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1970. № 207. С. 24-32.
7. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А., Вержбицкий Ф.Р. Изучение растворимости в неводных растворах бесконтактным методом на высоких частотах // Тез. II Всес. конф. по синтезу неорганических соединений в неводных средах. М., 1971. Т. 2. С. 122.
8. Донских Т.М., Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование процессов обезвоживания кристаллогидратов методами высокочастотного, термографического и термовесового анализов // V Всес. совещ. по физико-химическому анализу: тез. докл. М., 1976. С. 41-42.
9. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование процессов плавления-затвердевания высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1966. № 159. С. 60-71.
10. Донских Т.М., Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование реакций термического разложения бесконтактным методом на высоких частотах // Учен. зап. Перм. ун-та. 1970. № 229. С. 52-68.
11. Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р., Донских Т.М. Комплексное исследование реакций разложения твердых веществ термографическим и высокочастотным методами // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Сер. хим. 1974. Вып. 4. № 9. С.42-45.
12. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование полиморфизма высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1964. № 111. С. 24-28.
13. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качинцев В.Ф., Донских Т.М. Исследование термического поведения изомеров шестиводного хлорида хрома высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. 1970. № 229. С. 69-74.
14. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование цис-транс переходов высокочастотным методом // соавт. Ф. Р. Вержбицкий // Учен. зап. Перм. ун-та. 1966. № 141. С. 64-73.

15. He C.L., Ma S.J., Su X.J., Chen Y.Q., Liang Y.S. Calorimetry study of microwave absorption of some solid materials // J. Microw. Pow. Electromag. Ener. – 2013. – Vol. 47. – Issue 4. – pp. 251-261.
16. Ollivon M., Quinquenet S., Seras M., Delmotte M., More C. Microwave dielectric measurements during thermal analysis // Thermochimica Acta 1988 Vol. 125. pp. 141-153.
17. Parkes G.M.B., Barnes P.A., Charsley E.L., Bond G. Microwave Thermal Analysis – A New Approach to the Study of the Thermal and Dielectric Properties of Materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1999. Vol. 56. Issue 2. pp. 723-731.
18. Parkes G.M.B., Barnes P.A., Charsley E.L., Bond G. Microwave Differential Thermal Analysis in the Investigation of Thermal Transitions in Materials // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. pp. 5026-5032.
19. Kasi B.M., Mohammad R.H., Prashanta D. Thermal analysis of microwave assisted bonding of poly(methyl methacrylate) substrates in microfluidic devices // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 58. pp. 229-239.
20. Ndife M., Şumnu G., Bayındırlı L. Differential scanning calorimetry determination of gelatinization rates in different starches due to microwave heating //LWT-Food Science and Technology. 1998. Vol. 31. Issue 5. pp. 484-488.
21. Chiavaro E., Rodriguez-Estrada M.T., Bendini A., Rinaldi M., Cerretani L. Differential scanning calorimetry thermal properties and oxidative stability indices of microwave heated extra virgin olive oils // J. Sci. Food Agric. 2011. Vol. 91. Issue 2. pp. 198-206.
22. Wu L., Zhu H., Huang K. Thermal analysis on the process of microwave-assisted biodiesel production // Biores. Technol. 2013. Vol. 133. pp. 279-284.
23. Schick C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers // Anal. Bioan. Chem. 2009. Vol. 395. Issue 6. pp. 1589-1611.
24. Shoifet E., Schulz G., Schick C. Temperature modulated differential scanning calorimetry – extension to high and low frequencies // Thermochimica Acta. – 2015. Vol. 603. pp. 227–236.
25. Zhuravlev E., Schick C. Fast Scanning Power Compensated Differential Scanning Nano-Calorimeter: 1. The Device [&] 2. Heat Capacity Analysis // Thermochim. Acta. 2010. Vol. 505. pp. 1-21.
26. Geballe Z., Struzhkin V. Calorimetry at high-pressure using high-frequency Joule-heating //APS Meeting Abstracts. 2015. Vol. 1. Art. No. 34012.
27. Binner J.G.P., Price D.M., Reading M., Vaidhyanathan B. (2006). Modulated temperature calorimetry of silver iodide in the presence of microwave radiation // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 446. Issue 1. pp. 156-160.
28. Градов О.В., Градова М. А. Многофакторный характер отклика частично упорядоченных сред различной дисперсности на СВЧ-облучение в процессе самоорганизации // ФИЗИКА СПБ (Тез. конф.). Приборы и материалы ТГц и СВЧ диапазона. 2015. С. 212-213, 394.