



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
НЕРАВНОМЕРНЫХ СЕТОК  
ПО ВСЕМ НАПРАВЛЕНИЯМ  
ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО  
ДВУХМЕРНОГО И ТРЕХМЕРНОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ  
ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
НА МИКРОДИСКОВОМ  
ЭЛЕКТРОДЕ**

*СВИРЬ И.Б.*

Демонстрируется применение метода переменных направлений в сочетании с конформным отображением по пространственным координатам и экспоненциально-расширяющейся сеткой по времени для быстрого и эффективного решения двухмерных и трехмерных нестационарных диффузионных электрохемилюминесцентных (ЭХЛ) задач на микродисковом электроде.

**1. Введение**

Основной проблемой, возникающей в процессе численного решения задач диффузионной кинетики на микродисковом электроде, являются краевые условия, которые обуславливают большое число ошибок в вычисленных концентрациях, а следовательно, и в значениях токов. Недавно Гавахан [1-3] использовал чисто неявную схему с модификациями граничных условий Рихтмайера и метод переменных направлений с экспоненциально-расширяющейся сеткой для численного решения диффузионной стационарной задачи хроноамперометрии и линейно-изменяющейся вольтамперметрии. Несколько численных подходов были предложены для решения разнообразных задач на микродиске. Так, Кранк и Фузеленд [4], Гавахан и Роллет [5], Галцеран и др. [6] использовали разложение Тейлора для получения более точных решений на границах [7], а Мишель, Вайтмен и Аматоре с соавторами [8-10], Вербрюже и Бейкер [11] использовали конформные отображения для эффективного решения на границах микродиска в двумерных задачах. Эванс и Гоурлей [12] использовали локальные разложения в ряды для вычисления потоков, что, однако, не дало корректных решений концентрации. Существует также большое число аналитических аппроксимаций для подобных задач (например, [13-20]).

В данной статье предлагается применение метода переменных направлений с преобразованием пространственных координат, предложенных Аматоре

и Фоссет [10], и неравномерной сетки по временной координате для решения нестационарной диффузионной ЭХЛ задачи на микродиске.

**2. Модель**

Механизм возникновения свечения – ЭХЛ – в процессе нестационарного электролиза органических соединений, называемых химиками органолюминофорами, на макроэлектродах различных геометрических форм хорошо описан в [21-25], а на микроэлектроде в форме сферы – в [26].

Данная работа описывает диффузионный массоперенос в ЭХЛ ячейке с микроэлектродом в процессе биполярного импульсного электролиза. Микродиск поляризуется биполярными импульсами с амплитудами, достаточными для образования окисленных и восстановленных форм органолюминофора. Рис. 1 демонстрирует систему пространственных координат на микродиске и форму биполярного периодического возбуждения, где первая фаза – положительный импульс – соответствует анодной фазе, а отрицательный – катодной фазе.

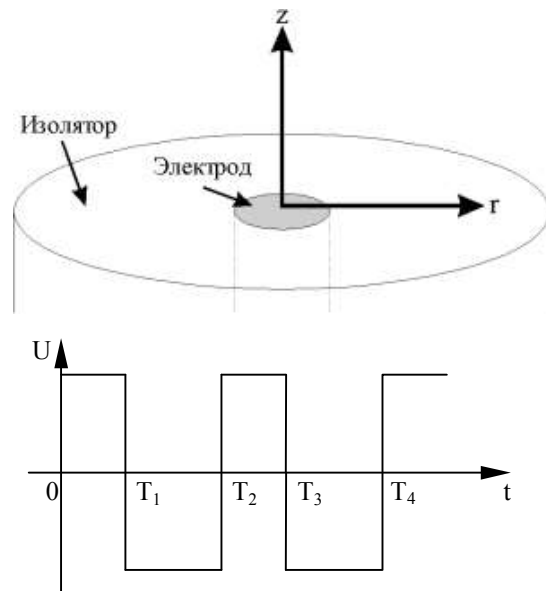


Рис. 1. Схема системы пространственных координат для микродиска и биполярного импульсного возбуждения

*Анодная фаза* ( $A_g - e \rightarrow A^+$ ).

Диффузионный массоперенос описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c^+}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c^+}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c^+}{\partial r} + \frac{\partial^2 c^+}{\partial z^2} \right], \quad (1)$$

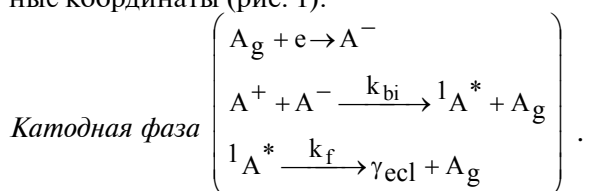
$$c^+ + c_g = c_0, \quad (2)$$

где  $c^+$  и  $c_g$  – концентрации частиц  $A^+$  и  $A_g$  соответственно;  $D$  – коэффициент диффузии, который принимается равным для всех частиц, присутствующих в растворе;  $c_0$  – начальная концентрация органолюминофора.

Начальные и граничные условия для описанной системы следующие:

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad r \geq 0 \quad z \geq 0 \quad & {}_1c^+(r, z, t) = 0 \\
 0 < t < T_1 \quad 0 \leq r \leq r_d \quad z = 0 \quad & {}_1c^+(r, z, t) = c_0 \\
 r \geq r_d \quad z = 0 \quad & \left. \frac{\partial c^+}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \\
 r = 0 \quad z \geq 0 \quad & \left. \frac{\partial c^+}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \\
 r > 0 \quad z \rightarrow \infty \quad & c^+(r, z, t) \rightarrow 0, \quad (3)
 \end{aligned}$$

где  $r_d$  – радиус микродиска;  $r$  и  $z$  – пространственные координаты (рис. 1).



Катодная фаза описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial c^+}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c^+}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c^+}{\partial r} + \frac{\partial^2 c^+}{\partial z^2} \right] - k_{bi} c^+ c^-, \quad (4)$$

$$\frac{\partial c^-}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c^-}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c^-}{\partial r} + \frac{\partial^2 c^-}{\partial z^2} \right] - k_{bi} c^+ c^-, \quad (5)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c^*}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c^*}{\partial r} + \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^2} \right] +$$

$$+ k_{bi} c^+ c^- - \varphi \cdot k_f \cdot c^*,$$

$$c^+ + c^- + c^* + c_g = c_0, \quad (7)$$

где  $c^-$  и  $c^*$  – концентрации частиц  $A^-$  и  ${}^1A^*$ ;  $k_{bi}$  – бимолекулярная константа скорости;  $\varphi$  – квантовый выход флуоресценции;  $k_f$  – псевдомолекулярная константа скорости в реакциях гомогенного “светового” переноса электрона.

Начальные и граничные условия для катодной фазы следующие:

$$\begin{aligned}
 t = T_1 \quad r \geq 0 \quad z \geq 0 \quad & {}_2c^+(r, z, t) = {}_1c^+(r, z, t); \\
 & {}_2c^-(r, z, t) = {}_2c^*(r, z, t) = 0; \\
 T_1 < t < T_2 \quad 0 \leq r \leq r_d \quad z = 0 \quad & {}_2c^+(r, z, t) = 0; \\
 & {}_2c^-(r, z, t) = c_0; \quad {}_2c^*(r, z, t) = 0;
 \end{aligned}$$

$$r \geq r_d \quad z = 0 \quad \left. \frac{\partial c^+}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial c^-}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial c^*}{\partial z} \right|_{z=0} = 0;$$

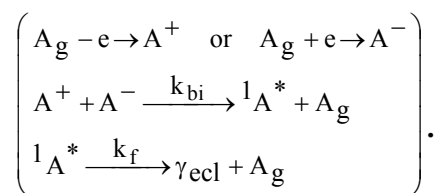
$$r \geq 0 \quad z \geq 0 \quad \left. \frac{\partial c^+}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial c^-}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial c^*}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (8)$$

$$r > 0 \quad z \rightarrow \infty \quad {}_2c^+(r, z, t) \rightarrow 0;$$

$${}_2c^-(r, z, t) \rightarrow 0;$$

$${}_2c^*(r, z, t) \rightarrow 0.$$

Последующие анодные и катодные фазы



Вторая анодная фаза описывается теми же уравнениями (4)-(7), что и катодная, но с другими начальными и граничными условиями:

$$t = T_2 \quad r \geq 0 \quad z \geq 0 \quad {}_3c^+(r, z, t) = {}_2c^+(r, z, t);$$

$${}_3c^-(r, z, t) = {}_2c^-(r, z, t);$$

$${}_3c^*(r, z, t) = {}_2c^*(r, z, t);$$

$$T_2 < t < T_3 \quad 0 \leq r \leq r_d \quad z = 0 \quad {}_3c^+(r, z, t) = c_0;$$

$${}_3c^-(r, z, t) = 0;$$

$${}_3c^*(r, z, t) = 0;$$

$$r \geq r_d \quad z = 0 \quad \left. \frac{\partial c^+}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial c^-}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial c^*}{\partial z} \right|_{z=0} = 0;$$

$$r = 0 \quad z \geq 0 \quad \left. \frac{\partial c^+}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial c^-}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial c^*}{\partial r} \right|_{r=0} = 0;$$

$$r > 0 \quad z \rightarrow \infty \quad {}_2c^+(r, z, t) \rightarrow 0; \quad (9)$$

$${}_2c^-(r, z, t) \rightarrow 0;$$

$${}_2c^*(r, z, t) \rightarrow 0.$$

Следующая катодная фаза ( $T_4$ ) описывается той же системой дифференциальных уравнений, что и предыдущая анодная ( $T_3$ ), но другими краевыми условиями, что характеризует периодичность процесса возбуждения. Индекс слева соответствует номеру фазы (см. рис. 1).

Электродный ток определялся из следующего уравнения:

$$i(t) = 2\pi \cdot F \cdot D \int_0^{r_d} \left( \left. \frac{\partial c^-}{\partial z} \right|_{z=0} - \left. \frac{\partial c^+}{\partial z} \right|_{z=0} \right) \cdot r \cdot dr, \quad (10)$$

где  $F$  – константа Фарадея.

Мгновенная интенсивность ЭХЛ вычислялась как

$$I_{ECL}(t) = 2\pi \cdot k_f \Phi_{ECL} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} c^*(r, z, t) \cdot r \cdot dr dz, \quad (11)$$

где  $\Phi_{ECL}$  – коэффициент эффективности ЭХЛ.

### 3. Математическая модель в преобразованных координатах

#### 3.1. Пространственные координаты

Введем следующие безразмерные параметры:

$$R = \frac{r}{r_d}, \quad Z = \frac{z}{r_d}, \quad C_g = \frac{c_g}{c_0}, \quad C^+ = \frac{c^+}{c_0}, \quad C^- = \frac{c^-}{c_0},$$

$$C^* = \frac{c^*}{c_0}, \quad T = \frac{t}{T_e}.$$

Аматоре и Фоссет [10] предложили использовать следующие преобразования пространственных координат:

$$R = \frac{(1 - \Theta^2)^{1/2}}{\cos\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)}, \quad Z = \Theta \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right) \quad (12)$$

для получения более густой сетки у границ микро-диска. Сетка, которая получается с использованием данной трансформации, показана на рис. 2.

Математическая модель описываемого процесса в новых координатах будет выглядеть так:

*анодная фаза:*

$$\frac{\partial C^+}{\partial T} = \frac{M}{S} \left( G' \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Gamma^2} + T_d' \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Theta^2} - 2T_s' \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right), \quad (13)$$

$$C^+ + C_g = 1, \quad (14)$$

где проведена следующая замена переменных:

$$M = \frac{D \cdot T_e}{r_d^2}, \quad S = \frac{1}{\Theta^2 + \operatorname{tg}^2\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)}, \quad G' = \frac{4}{\pi^2} \cos^2\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right),$$

$$T_d' = 1 - \Theta^2, \quad T_s' = \Theta.$$

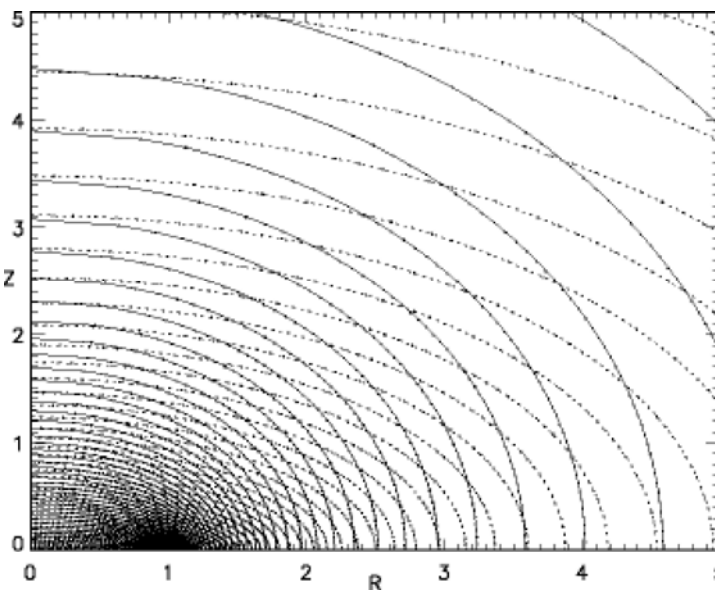


Рис. 2 Конформные отображения, предложенные Аматоре и Фоссет для преобразования пространственных координат (прямая линия) [10]; Вербрюже и Бейкер [11] (пунктирная линия)

Начальные и граничные условия для анодной фазы:

$$T = 0 \quad 0 \leq \Theta \leq 1 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1 \quad C^+(\Theta, \Gamma, T) = 0;$$

$$0 < T < T_1' \quad 0 \leq \Theta \leq 1 \quad \Gamma = 0 \quad C^+(\Theta, \Gamma, T) = 1;$$

$$\Theta = 0 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1 \quad \left. \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} = 0; \quad (15)$$

$$\Theta = 1 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1 \quad \left. \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=1} = 0;$$

$$0 \leq \Theta \leq 1 \quad \Gamma = 1 \quad C^+(\Theta, \Gamma, T) = 0.$$

*Катодная фаза* описывается системой уравнений:

$$\frac{\partial C^+}{\partial T} = \frac{M}{S} \left( G' \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Gamma^2} + T_d' \frac{\partial^2 C^+}{\partial \Theta^2} - 2T_s' \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right) - \lambda \cdot C^+ C^-; \quad (16)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial T} = \frac{M}{S} \left( G' \frac{\partial^2 C^-}{\partial \Gamma^2} + T_d' \frac{\partial^2 C^-}{\partial \Theta^2} - 2T_s' \frac{\partial C^-}{\partial \Theta} \right) - \lambda \cdot C^+ C^-; \quad (17)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = \frac{M}{S} \left( G' \frac{\partial^2 C^*}{\partial \Gamma^2} + T_d' \frac{\partial^2 C^*}{\partial \Theta^2} - 2T_s' \frac{\partial C^*}{\partial \Theta} \right) + \lambda \cdot C^+ C^- - \varphi \cdot k_f \cdot C^*, \quad (18)$$

$$C^+ + C^- + C^* + C_g = 1, \quad (19)$$

где  $\lambda = T_e \cdot k_{bi} \cdot c_0$ .

Начальные и граничные условия для катодной фазы:

$$T = T_1' \quad 0 \leq \Theta \leq 1 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1,$$

$${}_2 C^+(\Theta, \Gamma, T) = {}_1 C^+(\Theta, \Gamma, T),$$

$${}_2 C^-(\Theta, \Gamma, T) = {}_2 C^*(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

$$T_1' < T < T_2' \quad 0 \leq \Theta \leq 1 \quad \Gamma = 0, \quad C^+(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

$$C^-(\Theta, \Gamma, T) = 1,$$

$$C^*(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

$$\Theta = 0 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1 \quad \left. \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} = \left. \frac{\partial C^-}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} = \left. \frac{\partial C^*}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=0} = 0, \quad (20)$$

$$\Theta = 1 \quad 0 \leq \Gamma \leq 1 \quad \left. \frac{\partial C^+}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=1} = \left. \frac{\partial C^-}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=1} = \left. \frac{\partial C^*}{\partial \Theta} \right|_{\Theta=1} = 0,$$

$$0 \leq \Theta \leq 1 \quad \Gamma = 1 \quad C^+(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

$$C^-(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

$$C^*(\Theta, \Gamma, T) = 0,$$

Уравнение для вычисления тока:

$$i(t) = 4r_d \cdot F \cdot D \cdot c_0 \int_0^1 \left( \frac{\partial C^-}{\partial \Gamma} - \frac{\partial C^+}{\partial \Gamma} \right) d\Theta. \quad (21)$$

Мгновенную интенсивность ЭХЛ определяли как:

$$I_{ECL}(T) = 4\pi \cdot k_f \Phi_{ECL} \cdot c_0 \cdot r_d^3 \int_0^1 \int_0^1 C^*(\Theta, \Gamma, T) \cdot R \cdot |\det J| \cdot d\Theta d\Gamma, \quad (22)$$

где Якобиан  $|\det J| = -\frac{\pi}{2} \frac{\Theta^2 + \sin^2\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)(1-\Theta^2)}{\cos^3\left(\frac{\pi}{2}\Gamma\right)(1-\Theta^2)^{1/2}}$ .

### 3.2. Экспоненциально-расширяющаяся сетка по времени

Так как исследуется модель нестационарных процессов, очень важным является фактор времени. С целью избежать возможных осцилляций в решениях, связанных с временным фактором, использовалась экспоненциально расширяющаяся сетка по координате  $\Gamma$ . Трудность заключалась в том, что процесс является периодическим, поэтому сетка по координате  $\Gamma$  формировалась отдельно для каждой фазы.

Общий вид преобразования, предложенного Фельдбергом [27], следующий:

$$T = \frac{\ln\left(1 + \alpha \frac{t}{T_e}\right)}{\ln(1 + \alpha)}. \quad (23)$$

В нашем случае, учитывая периодичность процессов, время трансформировалось из следующего соотношения:

$$T = \frac{\ln\left(\frac{\alpha}{T_{ph}}(t - T_e) + 1\right)}{\ln(1 + \alpha)} + (N_{ph} - 1), \quad (24)$$

где  $T_{ph}$  – длительность текущей фазы (анодной или катодной);  $T_e$  – длительность предшествующих фаз электролиза;  $N_{ph}$  – номер текущей фазы.

Отсюда текущее время электролиза:

$$t = \frac{T_{ph}}{\alpha} \left( e^{\ln(1+\alpha)(T - (N_{ph}-1))} - 1 \right) + T_e. \quad (25)$$

### 4. Подробности численного моделирования

Для быстрого получения всех вычисленных значений концентраций применялось обратное преобразование трансформированных координат  $(\Theta, \Gamma)$  в реальные  $(R, Z)$ :

$$\Gamma = \frac{2}{\pi} \arctan \frac{2Z}{\sqrt{2+2\sqrt{Z^4+2Z^2+2R^2Z^2+1-2R^2+R^4-2Z^2-2R^2}}}, \quad (26)$$

$$\Theta = \frac{1}{2} \sqrt{2+2\sqrt{Z^4+2Z^2+2R^2Z^2+1-2R^2+R^4-2Z^2-2R^2}}. \quad (27)$$

### 5. Результаты и выводы

Основные параметры описанного численного моделирования даны на рис. 3. Таблица содержит вычисленные значения токов (нА) для двух подходов: с неравномерной сеткой только по пространству и с неравномерной сеткой по всем координатам.

Размер сетки	Неравномерная сетка	
	по R, Z	по R, Z и T
25 x 25	85.895	85.891
50 x 50	86.946	86.942
75 x 75	86.815	86.811
100 x 100	86.670	86.666
150 x 150	86.474	86.470
200 x 200	86.357	86.353
300 x 300	86.227	86.223

На рис. 4 показаны осцилляции, которые возникают в программе с равномерной сеткой по времени. Данные осцилляции обусловлены недостатком количества точек разбиения по временной координате. При тех же самых параметрах моделирования (рис. 3) подход с применением экспоненциально расширяющейся сетки по координате  $\Gamma$  показывает отсутствие подобных колебаний (рис. 5).

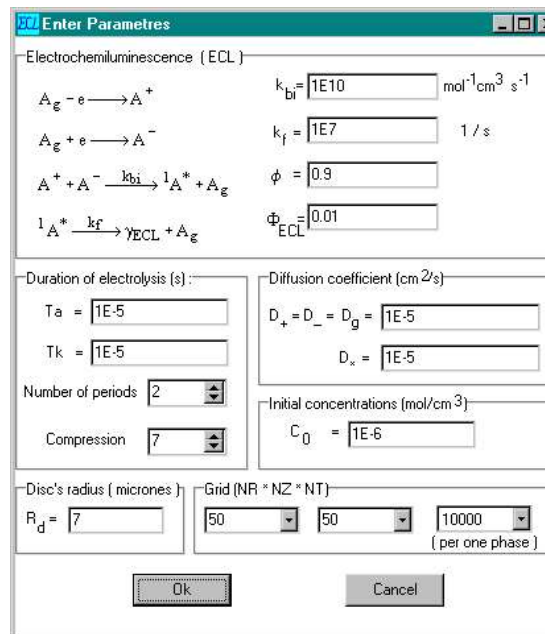


Рис. 3. Окно изменения параметров

Программы, написанные с использованием неравномерных сеток по всем направлениям, позволяют получать решения с требуемой точностью на меньших сетках, чем это требуется в программах с использованием равномерных сеток. Этот факт дает дополнительное преимущество пользователю, а именно экономию машинного времени, что всегда существенно в научных исследованиях с применением численных методов. Оптимизация выбора численных методов и подходов к конкретной задаче – одна из основных задач современного

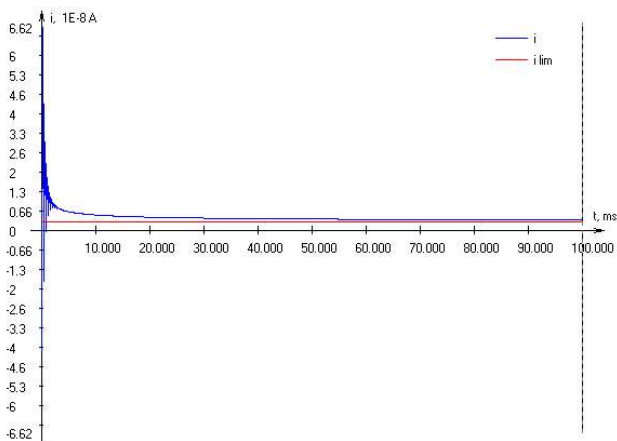


Рис. 4. Появление осцилляционных процессов в программе с равномерной сеткой по времени ( $t=0,1c$ )

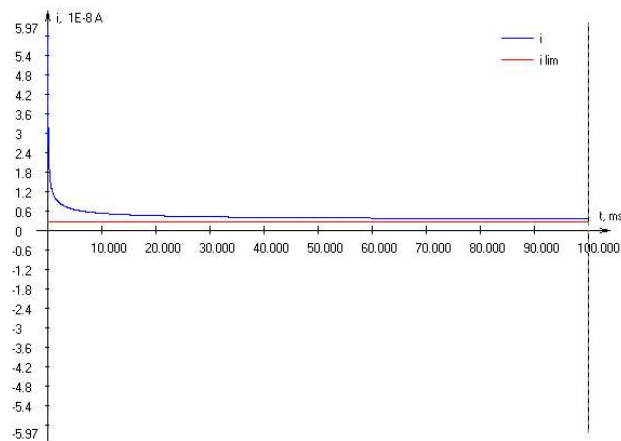


Рис. 5. Отсутствие осцилляционных процессов в программе с неравномерной сеткой по времени ( $t=0,1c$ )

математического и компьютерного моделирования в микроэлектродной электрохимии, где краевые условия играют доминантную роль.

На рис. 6, 7 показаны распределения интенсивности ЭХЛ при различных соотношениях длительностей анодной и катодной фаз.

Описанные подходы позволяют предсказать распределение концентраций (рис.8,9), токов и интенсивности свечения ЭХЛ на микродисковом электроде в процессе биполярного импульсного электролиза, а также оптимизировать условия возбуждения путем задания временных параметров для каждой фазы и длительности электролиза в целом, а также путем изменения основных физико-химических параметров ЭХЛ процесса. В проведенных расчетах в качестве основного исследуемого органиолюминофора был выбран рубрен, характеристики которого хорошо изучены экспериментаторами-электрохимиками [28].

**Литература.** 1. *Gavaghan D.J.* // J. Electroanal. Chem. 456. 1998. P. 1-12. 2. *Gavaghan D.J.* // J. Electroanal. Chem. 456. 1998. P. 13-23. 3. *Gavaghan D.J.* // J. Electroanal. Chem. 456. 1998. P. 25-35. 4. *J. Crank, R.M. Furzeland* // J Inst. Maths. Applic. 20 (1977) 355. 5. *D. J Gavaghan, J.S Rollett* // J Electroanal Chem 295. 1990. 1. 6. *Galceran J., Gavaghan*

*D.J., Rollett J. S.* // J Electroanal Chem 394. 1995. 17. 7. *Taylor G., Girault H.H., McAleer J.* // J. Electroanal. Chem. 293. 1990. 19. 8. *Michael A.C., Wightman R.M., Amatore C.A.* // J. Electroanal. Chem. 267. 1989. P. 33. 9. *Lavagnini I., Pastore P., Magno R., Amatore C.A.* // J. Electroanal. Chem. 316. 1991. P.37. 10. *Amatore C.A., Fossett B.* // J. Electroanal. Chem. 328. 1992. P. 21. 11. *Verbrugge M.W., Baker D.R.* // J. Phys. Chem. 96. 1992. P.4572. 12. *Evans N.T.S., Gourlay A.R.* // J. Inst. Maths. Applic. 19. 1977. P.239. 13. *Heinze J., Storzbach M.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90. 1986. P.1043. 14. *Aoki K., Osteryoung J.* // J. Electroanal. Chem. 122. 1981. P.19. 15. *Oldham K.B.* // J. Electroanal. Chem. 122. 1981. P.1. 16. *Oldham K.B.* // J. Electroanal. Chem. 260. 1989. P. 461. 17. *Bond A.M., Oldham K.B., Zoski C.G.* // J. Electroanal. Chem. 245. 1988. P. 71. 18. *Fleischmann M., Pons S.* // J. Electroanal. Chem. 250. 1988. P. 257. 19. *Fleischmann M., Daschbach J., Pons S.* // J. Electroanal. Chem. 250. 1988. P. 269. 20. *Cope D.K., Tallman D.E.* // J. Electroanal. Chem. 373. 1994. P. 53. 21. *Faulkner L.R., Bard A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 90. 1968. P.6284. 22. *Laser D., Bard A.J.* // J. Electrochem. Soc. 122. 1975. P.632. 23. *Maloy J.T., Prater K.B., Bard A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 72. 1968. P.4348. 24. *Maloy J. T., Prater K. B., Bard A. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 93. 1971. P.5959. 25. *Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожницкий Н.Н.* // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. 1979. №2. 135 с. 26. *Svir I.B., Oleinick A.I. and Compton R.G.* // Радиэлектроника и информатика, № 1, 2000, с. 28. 27. *Feldberg S.W.* // J.

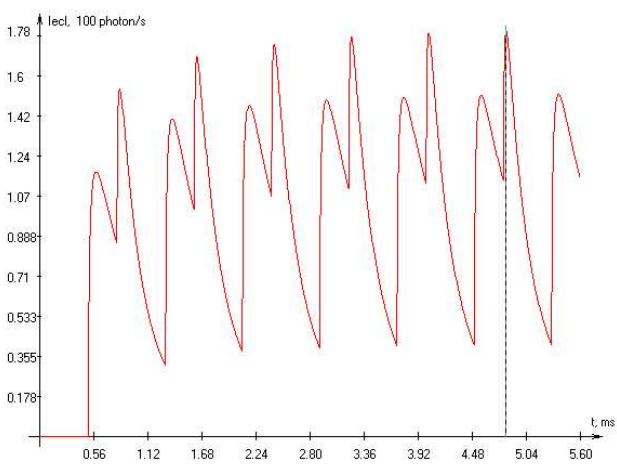


Рис. 6. Вычисленное распределение интенсивности ЭХЛ ( $T_a = 0,0005$  с,  $T_k = 0,0003$  с)

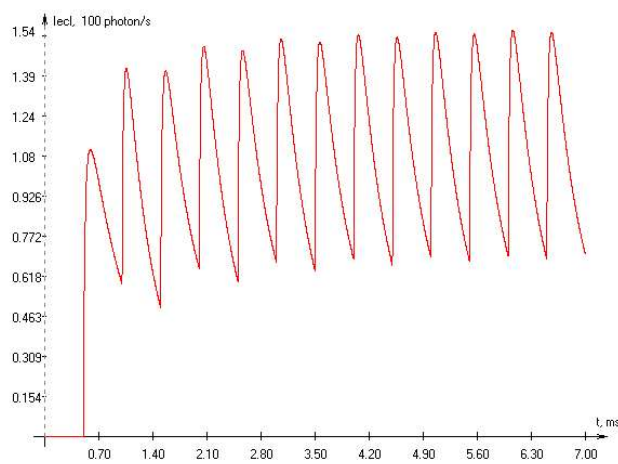


Рис. 7. Вычисленное распределение интенсивности ЭХЛ ( $T_a = T_k = 0,0005$  с)

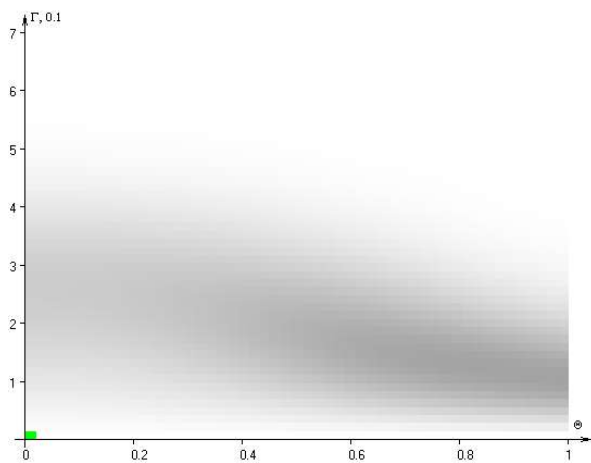


Рис. 8 Вычисленная концентрация катион-радикалов в трансформированных координатах ( $\Theta, \Gamma$ ) ( $t = 0,0012$  с,  $T_a = T_k = 0,001$  с,  $r_d = 7$  микрон)

Electroanal. Chem., 127, (1981), 1. 28. *Белаш Е.М., Рожницкий Н.Н.* // Электрохимия, 1996, Т.32, № 11. с.1263.

Поступила в редколлегию 14.03.2000

Рецензент: д-р техн. наук, Стоян Ю. Г.

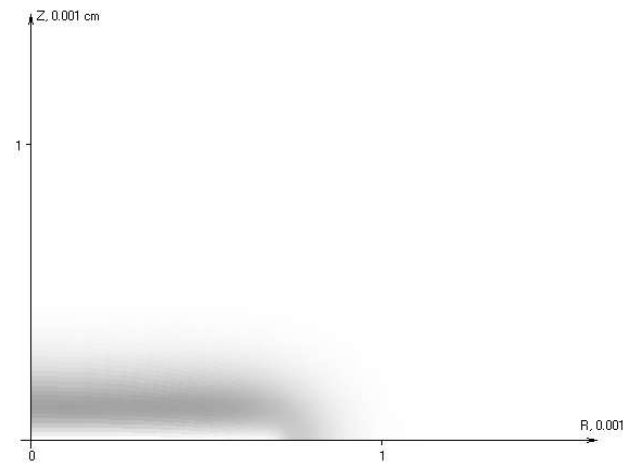


Рис. 9. Вычисленная концентрация катион-радикалов в реальных координатах ( $R, Z$ ) ( $t = 0,0012$  с,  $T_a = T_k = 0,001$  с,  $r_d = 7$  микрон)

**Свирь Ирина Борисовна**, канд. физ.-мат. наук, заведующая лабораторией математического и компьютерного моделирования, докторант кафедры биомедицинской электроники ХТУРЭ. Научные интересы: численное моделирование электрохимических процессов. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14. тел. 40-93-64.

УДК 621.317.799

## ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ КОНТРОЛЯ СТРУКТУРНОГО НЕСОВЕРШЕНСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

*ОКСАНИЧ А. П. , ВДОВИЧЕНКО Н. Д.*

Рассматриваются схемы инфракрасных полярикопов, применяемых для измерения структурных несовершенств в полупроводниковых пластинах. Определяются пути снижения порога чувствительности при измерении внутренних напряжений в полупроводниках. Приводится описание разработанного метода и аппаратуры, позволяющей снизить чувствительность определения разности главных напряжений до  $0,07 \text{ кг/см}^2$ .

### 1. Введение

Полупроводниковые пластины с интегральными структурами в конструктивном отношении представляют собой многослойные системы, состоящие из подложки и различного рода слоев, существенно отличающихся друг от друга своими физико-механическими характеристиками. Необходимо выделить следующие характерные слои: полупроводниковые, легированные диффузией или ионным внедрением; полупроводниковые эпитаксиальные; диэлектрические; защитные. Структурное совершенство перечисленных слоев, их физико-механические характеристики зависят от применяемых материалов, методов и режимов образования слоев и вида последующих обработок.

Структурные несовершенства полупроводниковых кристаллов, выявляющиеся в виде распределения напряжений и деформаций в пластинах с интегральными структурами, зависят от совокупности конструктивных и технологических факторов. Распределение внутренних напряжений в многослойной системе, которую представляет собой пластина с интегральными структурами, имеет сплошной характер и при превышении определенных параметров приводит к разрушению полупроводниковых приборов.

Теория [1] предполагает, что в полупроводниках обязательно имеются микротрещины, являющиеся концентраторами напряжений. Последние вызывают увеличение уровней однородных макронапряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  в окружающих локальных объемах. Начальные микротрещины зарождаются в местах скопления дислокаций, вблизи внутренних и поверхностных дефектов (структурных несовершенств).

Результатом большого скопления структурных дефектов становятся поля статических внутренних напряжений, в каждом из которых имеется определенное число микродефектов. Совокупность этих полей приводит к интенсивному развитию механических нарушений в локальных областях вблизи концентраторов напряжений. В итоге в приповерхностном слое кристалла, слоях диэлектриков, проводящих и защитных слоях развиваются микротрещины, приводящие к катастрофическому откату полупроводниковых структур. В ряде случаев высокие внутренние напряжения приводят к катастрофическому хрупкому разрушению материала. Для оценки степени опасности напряженно-дефор-