

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.384.8

В.С. Гуров, М.В. Дубков, М.А. Буробин

О ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ ВЛИЯНИЯ КРАЕВЫХ ПОЛЕЙ НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС

Предлагаются конструкции квадрупольного фильтра масс, в которых снижено влияние переходных областей за счет использования входной и выходной диафрагм, вдвинутых внутрь электродной системы, а также использования специальной уголковой входной диафрагмы. Экспериментально подтверждено улучшение аналитических характеристик квадрупольного фильтра масс.

Ключевые слова: *квадрупольный фильтр масс, переходная область, входная диафрагма, разрешение, эффективность масс-анализатора.*

Введение. Краевые поля существенным образом влияют на аналитические характеристики квадрупольных масс-анализаторов [1], прежде всего уменьшая коэффициент пропускания. Обычно это вызвано тем, что ионы, перемещаясь в переходной области, получают дополнительное смещение и поперечную компоненту скорости. Наличие в переходной области продольной составляющей поля приводит к тому, что часть нестабильных ионов уменьшает свою энергию, а часть ускоряется. В результате появления таких «быстрых» ионов растет количество нерассеянных заряженных частиц. Это приводит к ухудшению формы массового пика и уменьшению разрешающей способности квадрупольного фильтра масс.

Известно устройство квадрупольного масс-спектрометра [2], в котором для уменьшения влияния краевых полей ионы вводят внутрь квадрупольного анализатора через осевое отверстие в специальном конусном электроде. При этом концы стержней анализатора выполняют в виде поверхности, образованной вращением поперечного сечения электрода вокруг оси симметрии этого сечения. Концы стержней заключены в полые полуконусы, соприкасающиеся между собой по образующим, лежащим в плоскостях нулевого потенциала анализатора. В точке соприкосновения вершин конусов имеются отверстия для ввода и вывода ионов. Однако практическая реализация известного устройства

сопряжена с большими технологическими трудностями: необходима высокая точность изготовления, юстировки и крепления конусных электродов; требуется выполнение специального профиля на концах полеобразующих электродов.

В другой конструкции квадрупольного масс-спектрометра [3] ввод и вывод ионов в анализатор осуществляют через плоские диафрагмы с осевыми отверстиями, расположенные на расстоянии нескольких миллиметров снаружи от торцов электродов. Обычно это расстояние составляет 2-3 мм [4]. Наличие диафрагм на входе и выходе анализатора позволяет локализовать в заданном объеме краевое поле и уменьшить его влияние на характер движения анализируемых ионов. Кроме того, плоская форма диафрагм упрощает конструкцию анализатора, так как не требует юстировки вдоль оси анализатора. Однако влияние краевого поля в известном устройстве уменьшается в недостаточной степени, что ограничивает получение высоких аналитических характеристик квадрупольного фильтра масс.

Целью данной работы является повышение чувствительности и разрешающей способности квадрупольного масс-анализатора путем уменьшения влияния переходных областей электродной системы.

Краевые поля квадрупольного масс-анализатора и возможности уменьшения их влияния. Краевые искажения электрического поля проявляются в искривлении хода потенци-

альных поверхностей поля вдоль оси z на концах электродной системы, появлении в связи с этим z -составляющей напряженности электрического поля и возникновении зависимости x - и y -составляющих напряженности поля от координаты z [5]. Такое искривление наблюдается только вблизи концов электродной системы и уже на расстоянии одного-двух радиусов поля вглубь электродной системы становится исчезающе малым.

Для нахождения соответствующего распределения потенциала в краевой области рассмотрим решение уравнения Лапласа в квадрупольной электродной системе. Выберем направление осей координат x и y , совпадающим с асимптотами, потенциал которых равен нулю. Ось z направлена по продольной оси симметрии системы. Распределение потенциала в системе можно записать в виде:

$$\varphi(x, y, z) = \sum_{p=1}^{\infty} a_p \operatorname{sh}(k_x x) \operatorname{sh}(k_y y) \sin(k_z z). \quad (1)$$

Исходя из граничных условий (потенциалы входной и выходной диафрагм равны нулю), получим выражения для соответствующих коэффициентов:

$$a_p = \frac{4U_0}{\pi}; \quad k_z = \frac{p\pi}{L}; \quad k_x = k_y = \frac{p\pi}{\sqrt{2}L}, \quad (2)$$

где L – длина электродной системы.

Из распределения потенциала (1), удовлетворяющего уравнению Лапласа, следует, что потенциалы на отрезке электрода с координатами $x = y = r_0 / \sqrt{2}$ равны U_0 .

Если рассматривать распределение потенциала в анализаторе большой длины $L_{\text{тр}} / r_0 \gg 1$ (обычно $L_{\text{тр}} / r_0 = 20 \div 30$), то выражение (1) можно существенно упростить, считая, что $x \ll r_0$, $y \ll r_0$. Учитывая, что $\operatorname{sh} x \rightarrow x$, получаем

$$\varphi(x, y, z) = \Phi(z) \frac{2xy}{r_0^2}, \quad (3)$$

где $\Phi(z) = \frac{4U_0}{\pi} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p} \sin\left(\frac{p\pi}{L} z\right)$ и описывает разложение в ряд функции

$$\Phi(z) = \begin{cases} 0, & \text{при } z < 0 \text{ и } z > L, \\ U_0, & \text{при } 0 \leq z \leq L. \end{cases}$$

Таким образом, распределение потенциала в квадрупольном фильтре масс в случае применения достаточно длинных электродов полностью описывается распределением потенциала на линии, проходящей вдоль электрода между торцевыми диафрагмами, а эквипотенциаль в полученном распределении потенциала (3) совпадает

с эквипотенциалью в поле идеального квадрупольного поля. Но это имеет место только тогда, когда положения входной и выходной диафрагм совпадают с границами электродов. На практике это условие может быть обеспечено специальной конструкцией диафрагмы, вдвигаемой вглубь электродной системы.

Оптимизация формы входной диафрагмы масс-анализатора. Проведенные теоретические исследования показали, что влияние краевого поля квадрупольного фильтра масс может быть уменьшено, если входную и выходную диафрагмы максимально приблизить к торцам электродов и в пределе поместить вглубь электродной системы [6].

В одной из предложенных нами ранее конструкций [7] плоские диафрагмы с выполненными в них отверстиями вдвинуты внутрь электродной системы квадрупольного фильтра масс на расстояние $\geq 0,1r_0$ (r_0 – наименьшее расстояние от оси симметрии до электрода) от плоскости торцов электродов, при этом диаметр диафрагм меньше $2r_0$ (рисунок 1). Это позволяет значительно уменьшить влияние краевого поля на вводимый и выводимый ионные потоки.

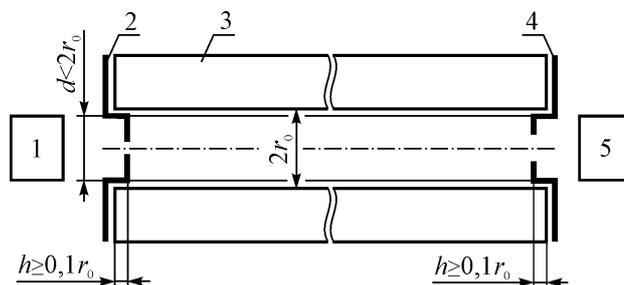


Рисунок 1 – Конструкция квадрупольного фильтра масс с плоскими диафрагмами, вдвинутыми внутрь электродной системы: 1 – источник ионов; 2 – входная диафрагма; 3 – квадрупольный масс-анализатор; 4 – выходная диафрагма; 5 – приемник ионов

Анализируемые ионы из источника ионов 1 через входную диафрагму 2 попадают в поле квадрупольного анализатора 3, где разделяются по удельным зарядам. Ионы с определенным значением покидают анализатор через выходную диафрагму 4 и регистрируются приемником ионов 5. Расположение входной и выходной диафрагм в рабочем объеме анализатора уменьшает протяженность краевого поля, а использование плоской диафрагмы не требует ее осевой юстировки, что позволяет существенно увеличить чувствительность и разрешающую способность масс-спектрометра.

На рисунке 2 приведены экспериментальные массовые пики воды (18 а.е.м.) для двух положений входной и выходной диафрагм. Диаметры

входного и выходного отверстий ($0,1r_0$ и $0,3r_0$ соответственно) были одинаковы для обоих случаев.

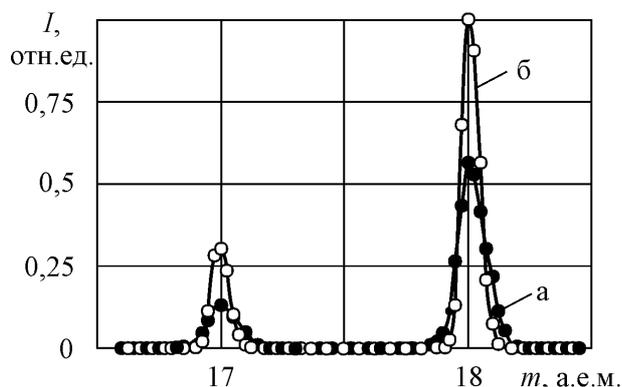


Рисунок 2 – Экспериментальные массовые пики:
а – диафрагмы расположены на расстоянии $0,2r_0$ снаружи от торцов электродной системы;
б – диафрагмы вдвинуты внутрь электродной системы на глубину $0,1r_0$ от ее торцов

Из рисунка следует, что нахождение плоской диафрагмы внутри электродной системы позволяет увеличить чувствительность масс-спектрометра в 1,8 раза, а его разрешающую способность, определенную по уровню 0,1, – в 1,5 раза, т.е. увеличить его эффективность (произведение разрешения и чувствительности) в 2,7 раза по сравнению с известным техническим решением.

В данной работе предлагается новая конструкция (рисунок 3), которая содержит входную диафрагму 2, расположенную внутри электродной системы и выполненную в виде уголкового электрода с углом раствора $120-130^\circ$.

Линия пересечения плоскостей, образующих уголкового электрода, перпендикулярна к оси симметрии электродной системы и лежит в плоскости симметрии, проходящей через электроды 3, на которые подается отрицательное постоянное напряжение смещения. Это позволяет уменьшить влияние краевого поля на вводимый ионный поток за счет фокусирующего действия уголкового электрода, определенным образом расположенной внутри квадрупольной электродной системы и тем самым существенно увеличить разрешающую способность и чувствительность фильтра масс.

На рисунке 4 приведены экспериментально полученные зависимости эффективности Q анализатора от разрешения $R_{0,5}$ (на уровне 0,5 от высоты массового пика) для фильтра масс с известной плоской диафрагмой (а) и предлагаемой уголкового (б), имеющих одинаковые осевые отверстия диаметром $0,1r_0$. Аналитические параметры определялись экспериментально по массовому пику воды.

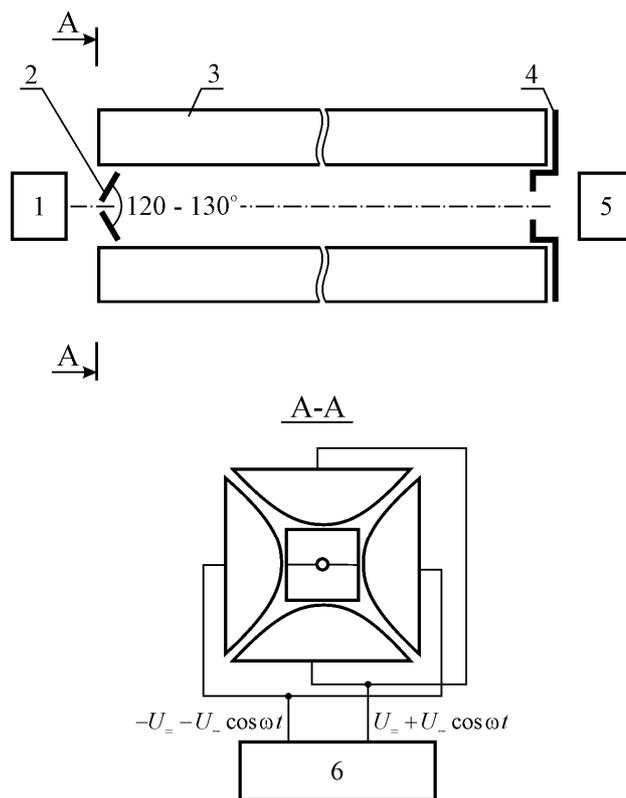


Рисунок 3 – Конструкция квадрупольного фильтра масс с уголкового входной диафрагмой:
1 – источник ионов; **2** – входная диафрагма;
3 – квадрупольный масс-анализатор; **4** – выходная диафрагма; **5** – приемник ионов; **6** – источник высокочастотного и постоянного напряжений

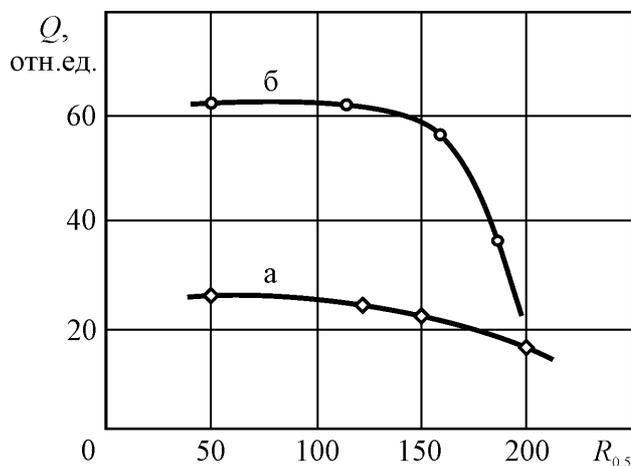


Рисунок 4 – Зависимости эффективности Q масс-анализатора от разрешения $R_{0,5}$:
а – плоская диафрагма; **б** – уголкового диафрагма

Из приведенных зависимостей видно, что применение уголкового входной диафрагмы позволяет увеличить эффективность анализа в 2–2,5 раза по сравнению с известным техническим решением.

Основные результаты работы. Аналитически показано, что распределение потенциала в квадрупольном фильтре масс приближается к идеальному (квадратичному), если входная и

выходная диафрагмы расположены на границе электродов, что практически обеспечивается специальной конструкцией диафрагм, введенных внутрь электродной системы на расстояние не более $0,1r_0$.

Предложена уголкообразная конструкция входной диафрагмы, расположенной внутри электродной системы. Экспериментально установлено, что такая конструкция позволяет увеличить эффективность масс-анализатора в 2,5 раза (в диапазоне разрешения 50 – 150) по сравнению со случаем применения плоской диафрагмы.

Библиографический список

1. Слободенюк И.Г. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974.
2. А.С. СССР № 393662, опубл. 10.08.1973 г. в БИ № 33.

3. А.С. СССР № 257129, опубл. 11.11.1969 г. в БИ № 35.

4. Сысов А.А., Чуракин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977.

5. Гуров В.С. Сложнопрофильные гиперболоидные электродные системы масс-анализаторов, энергоанализаторов и систем формирования потоков заряженных частиц: Дис. ... д-ра техн. наук / РГРТА. Рязань, 2000. 508 с.

6. Гуров В.С., Дубков М.В., Буробин М.А. Уменьшение влияния краевых полей на работу квадрупольного фильтра масс // Успехи современной радиоэлектроники. – 2014. – № 10. – С. 4-8.

7. Решение о выдаче патента на полезную модель по заявке № 2014134661/07(056101) от 25.08.2014 г. «Квадрупольный масс-спектрометр», заявитель ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет».

УДК 621.382

А.Н. Шестеркин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ЧИСЛА ЗАЖЖЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТОБРАЖЕНИЯ ГАЗОРАЗРЯДНОГО МАТРИЧНОГО ИНДИКАТОРА

Получено аналитическое выражение для определения среднего числа зажженных элементов отображения при увеличении интенсивности зажигания элементов после зажигания первого из них. Проведено сопоставление этого показателя с традиционным показателем оценки качества формирования изображений на газоразрядных индикаторах – вероятностью зажигания элементов в соответствующих условиях.

Ключевые слова: газоразрядный матричный индикатор, элемент отображения, среднее число зажженных элементов, вероятность зажигания, моделирование.

Введение. Выбор режимов формирования изображений на газоразрядных матричных индикаторах (*Plasma Display Panel – PDP*), оценка качества воспроизводимой информации осуществляются, как правило, на основе вероятности зажигания совокупности возбуждаемых элементов отображения [1-3]. Выражения для определения этих численных характеристик весьма громоздки и при проведении инженерных исследований доступны лишь в частных случаях, например при возбуждении нескольких элементов отображения, для оценки предельных значений вероятности зажигания элементов.

При возбуждении большого (несколько десятков и даже сотен) числа элементов отображения предложено методом динамики средних определять среднее число элементов, загоревшихся за время подключения [4]. В этой работе рассматривается случай наиболее «плохого» взаим-

ного расположения элементов отображения, когда они не влияют друг на друга и поэтому вероятность зажигания совокупности большого числа элементов при их возбуждении растет очень медленно. Результаты работы [4] позволяют рационально выбирать режимы формирования изображений для указанной ситуации.

Весьма распространенным является также расположение возбуждаемых элементов, при котором они оказывают влияние друг на друга и, в частности, при зажигании первого элемента отображения вероятности зажигания остальных увеличиваются.

Цель работы – определение аналитического выражения для вычисления среднего числа зажженных элементов отображения газоразрядного матричного индикатора при их параллельном возбуждении, если после зажигания первого

(одного) элемента интенсивности зажигания остальных элементов увеличиваются.

Теоретическая часть. Зажигание (размножение зажженных) n элементов отображения газоразрядного матричного индикатора, которые имеют одинаковые характеристики в схожих условиях, исследовано в работе [5]. Процесс зажигания элементов можно представить в виде графа, показанного на рисунке 1. Здесь $\lambda^{(i)}$ – интенсивность зажигания элемента отображения при «подсвете» его i горящими элементами; $P_i(t)$ – вероятность того, что i элементов отображения зажжены.

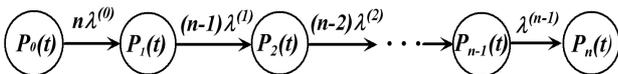


Рисунок 1 – Граф, характеризующий процесс зажигания n элементов отображения

Математическое ожидание $m[k(t)]$ числа загоревшихся элементов отображения $k(t)$ для рассматриваемого графа можно вычислить, решив дифференциальное уравнение [6]:

$$\frac{dm[k(t)]}{dt} = \sum_{i=0}^n (n-i)\lambda^{(i)} P_i(t). \quad (1)$$

В момент подключения элементов отображения ни один из них не горит, поэтому начальное условие для решения этого дифференциального уравнения $m[k(0)]=0$.

Если интенсивность зажигания первого загоревшегося элемента отображения равна его интенсивности зажигания в автономном режиме $\lambda^{(0)}=\lambda$, а интенсивности зажигания всех остальных элементов равны интенсивности зажигания при «подсвете» их первым горящим элементом $\lambda^{(1)}=\lambda^{(2)}=\dots=\lambda^{(n-1)}=\lambda^{(1)}=h\lambda$, то дифференциальное уравнение для определения среднего числа загоревшихся элементов (1) принимает вид:

$$\frac{dm[k(t)]}{dt} = n\lambda P_0(t) + \sum_{i=1}^n (n-i)h\lambda P_i(t). \quad (2)$$

Физический смысл коэффициента h – степень влияния зажженного элемента отображения на остальные возбуждаемые. При $h=1$ зажженный элемент не влияет на остальные возбуждаемые.

Представим выражение (2) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dm[k(t)]}{dt} &= n\lambda P_0(t) - nh\lambda P_0(t) + \\ &+ \sum_{i=0}^n nh\lambda P_i(t) - \sum_{i=0}^n ih\lambda P_i(t). \end{aligned}$$

Из дифференциального уравнения Колмогорова [3] для исходного состояния элементов отображения вычислим вероятность этого состояния по соотношению $P_0(t) = e^{-n\lambda t}$.

Так как $\sum_{i=0}^n P_i(t) = 1$, $\sum_{i=0}^n i P_i(t) = m[k(t)]$, то с учетом вероятности исходного состояния элементов дифференциальное уравнение (2) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{dm[k(t)]}{dt} + h\lambda m[k(t)] &= \\ &= nh\lambda - n(h-1)\lambda e^{-n\lambda t}. \end{aligned} \quad (3)$$

Для решения этого линейного неоднородного уравнения воспользуемся методом вариации произвольной постоянной $C(t)$. Общее решение линейного однородного уравнения (3):

$$m[k(t)] = C(t)e^{-h\lambda t}.$$

Вычислим производную от общего решения и подставим в (3). После приведения подобных членов получим:

$$\frac{dC(t)}{dt} = nh\lambda e^{h\lambda t} - n(h-1)\lambda e^{-(n-h)\lambda t}.$$

Проинтегрируем это выражение:

$$C(t) = n e^{h\lambda t} + \frac{n(h-1)}{n-h} e^{-(n-h)\lambda t} + c,$$

где c – постоянная, которую найдем исходя из начальных условий. Так как в момент подключения, т.е. при $t=0$, $m[k(0)]=0$, то $c = \frac{n(1-n)}{n-h}$.

Тогда среднее число элементов отображения $m[k(t)]$, загоревшихся за время t , если после зажигания одного из них интенсивности зажигания остальных увеличиваются, определяется соотношением:

$$m[k(t)] = n \left(1 + \frac{h-1}{n-h} e^{-n\lambda t} - \frac{n-1}{n-h} e^{-h\lambda t} \right). \quad (4)$$

Из него следует, что в момент подключения ($t=0$) среднее число загоревшихся элементов равно нулю, т.е. ни один элемент не зажжен, при достаточно длительном подключении ($t \rightarrow \infty$) оказываются зажженными все элементы отображения. Анализ выражения (4) показывает также, что среднее число зажженных элементов монотонно увеличивается на всем интервале подключения при любом числе возбуждаемых элементов n и любой степени влияния h загоревшегося элемента на остальные (производная $d\{m[k(t)]\}/dt \geq 0$).

Если после зажигания первого элемента отображения интенсивность зажигания остальных возбуждаемых элементов не изменяется, т.е. $h=1$, то среднее число элементов отображения $m[k_0(t)]$, загоревшихся за время t , соответствует выражению, полученному в [4]:

$$m[k_0(t)] = n(1 - e^{-\lambda t}).$$

При определении среднего числа загоревшихся элементов в случае, когда $n \rightarrow h$ (или $h \rightarrow n$), два последних слагаемых в выражении (4) дают неопределенность $\infty - \infty$. Приведя эти слагаемые к общему знаменателю, получим неопределенность $0/0$, а предел выражения (4) при $n \rightarrow h$ определим, используя правило Лопиталья. После преобразований получим формулу для вычисления среднего числа элементов отображения $k(t)$, загоревшихся за время t , при $n=h=s$:

$$m_s[k(t)] = s[1 + t(s-1)e^{-s\lambda t} - e^{-s\lambda t}]. \quad (5)$$

Проанализируем полученные соотношения.

Среднее число загоревшихся элементов отображения при прочих равных условиях увеличивается с ростом степени влияния h первого загоревшегося элемента на остальные возбуждаемые при любом числе одновременно возбуждаемых элементов. На рисунке 2 представлены зависимости среднего числа зажженных элементов отображения от времени подключения при одновременном возбуждении десяти элементов. Кривые 2, 3, 4 этого рисунка характеризуют указанные зависимости при увеличении степени влияния h первого загоревшегося элемента на остальные возбуждаемые соответственно на 30%, в 3 и 8 раз. ($h=1.3$; 3 и 8). График 1 иллюстрирует зависимость среднего числа зажженных элементов при отсутствии влияния загоревшегося элемента ($h=1$, $n=10$). Интенсивность зажигания элементов отображения в автономном режиме $\lambda=2.5 \cdot 10^3$ 1/с.

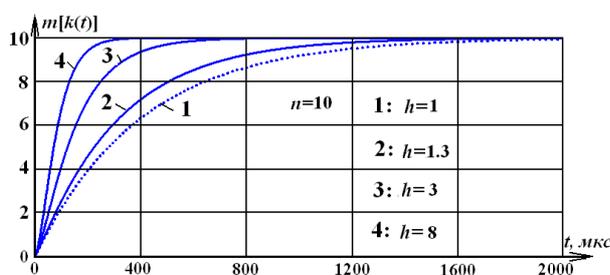


Рисунок 2 – Зависимости среднего числа загоревшихся элементов от времени подключения при различных значениях степени влияния первого зажжённого элемента

Приведенные выше значения интенсивности зажигания элементов отображения в автономном режиме и значения степени влияния зажженного элемента на остальные возбуждаемые характерны для отечественных газоразрядных матричных индикаторов, применяемых для построения экранов коллективного пользования [7]. Значения h , равные 1.3; 3 и 8, соответствуют взаимному расположению элементов отображения, относящихся к одному из электродов, при котором между ними расположены 5-6, 3-4 и 2-3 элемента

отображения.

Из зависимостей, показанных на рисунке 2, следует, что для зажигания в среднем 95% элементов при отсутствии влияния загоревшегося элемента потребуется $\cong 1860$ мкс, а при увеличении интенсивности зажигания возбуждаемых элементов после зажигания первого из них на 30% – $\cong 1430$ мкс. Увеличение степени влияния h первого зажженного элемента на остальные до 3 (8) обеспечивает зажигание в среднем 95% элементов при возбуждении в течение $\cong 650$ (300) мкс.

Таким образом, даже небольшое увеличение интенсивности зажигания «подсвечиваемых» элементов, вызванное зажиганием первого, приводит к существенному уменьшению времени, необходимого для зажигания элементов возбуждаемой совокупности. Чем сильнее влияние первого зажженного элемента на остальные возбуждаемые, тем выше скорость роста среднего числа зажженных элементов, т.е. зажигание всех элементов отображения происходит быстрее.

Среднее число загоревшихся элементов отображения при прочих равных условиях увеличивается с ростом числа одновременно возбуждаемых элементов n . На графиках рисунка 3 показаны зависимости относительного среднего числа загоревшихся элементов $m[k(t)]/n$ от времени при различном числе возбуждаемых элементов.

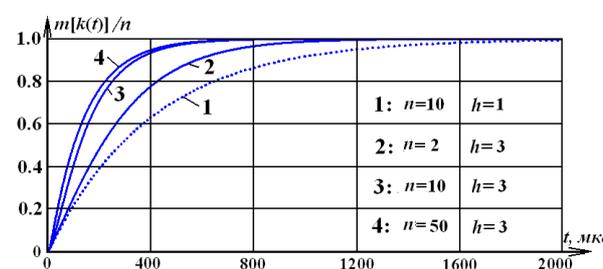


Рисунок 3 – Зависимости относительного среднего числа загоревшихся элементов от времени подключения при различном числе возбуждаемых элементов

Кривые 2, 3, 4 рисунка 3 характеризуют зависимости $m[k(t)]/n$ от времени подключения при одновременном возбуждении 2-х, 10-и и 50-и элементов отображения и значениях степени влияния h первого зажженного элемента на остальные, равном трем ($h=3$). График 1 характеризует относительное среднее число зажигаемых элементов при отсутствии влияния загоревшегося элемента ($h=1$, $n=10$; для сопоставления с данными рисунка 2).

Очевидно, что существенное увеличение среднего числа загоревшихся элементов отображения при одинаковых временах возбуждения

происходит только при небольшом числе возбуждаемых элементов (графики 1 и 2). При увеличении числа возбуждаемых элементов от 10-и до 50-и (графики 3 и 4) относительное среднее число зажженных элементов при возбуждении в течение одинакового времени отличается незначительно. Еще большее увеличение числа одновременно возбуждаемых элементов отображения практически не изменяет относительное среднее число загоревшихся элементов. (Зависимость относительного среднего числа загоревшихся элементов для $n=100$, $h=3$ практически совпадает с графиком 4.) Это объясняется тем, что при большом числе одновременно возбуждаемых элементов велика вероятность того, что один из элементов загорится достаточно быстро, т.е. один из элементов будет иметь достаточно малое время запаздывания возникновения разряда в автономном режиме.

Сравним среднее число загоревшихся элементов отображения и вероятность их зажигания, если после зажигания одного из них интенсивности зажигания остальных увеличиваются. Для определения вероятности зажигания элементов отображения воспользуемся формулами работы [5].

Графики 2, 4 и 6 (рисунок 4, а) иллюстрируют зависимости среднего числа зажженных элементов от времени подключения при возбуждении десяти элементов отображения соответственно для значений степени влияния первого загоревшегося на остальные $h=1, 3$ и 8 . Графики 3, 5, 7 на этом же рисунке – вероятности зажигания элементов в тех же условиях.

График 1 характеризует максимальные значения вероятностей зажигания всех десяти возбуждаемых элементов отображения – $P_{max}(t)$ – при сильном влиянии элементов друг на друга, т.е. если все возбуждаемые элементы отображения расположены рядом (h равно нескольким десяткам, можно считать, что $h \rightarrow \infty$). Значения вероятностей зажигания нанесены на ось, расположенную справа. Графики 1–7, приведенные на рисунке 4, б, характеризуют те же зависимости, как и на рисунке 4, а, с тем отличием, что они построены для ста возбуждаемых элементов отображения.

Сравнение графиков вероятностей зажигания и среднего числа зажженных элементов, приведенных на рисунках 4, показывает, что оценка качества формируемого изображения на основе среднего числа зажженных элементов по сравнению с вероятностью их зажигания является более оптимистичной при различном числе возбуждаемых элементов и различных степенях

влияния первого зажженного элемента на остальные.

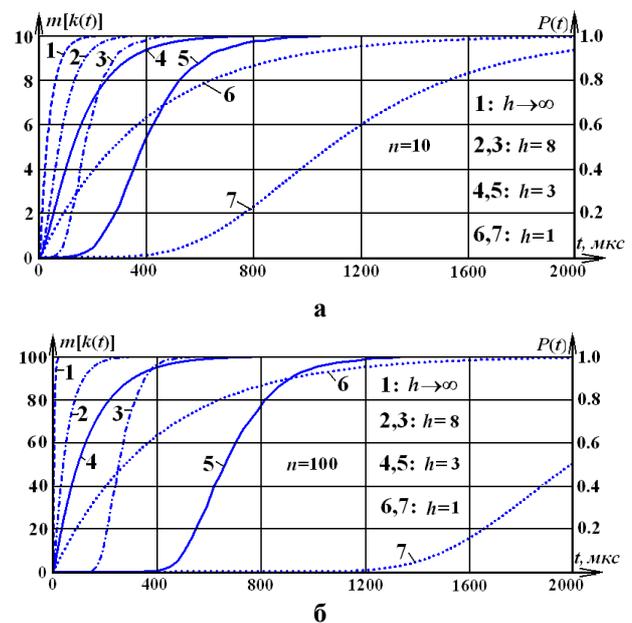


Рисунок 4 – Зависимости среднего числа загоревшихся элементов отображения и вероятности их зажигания от времени подключения при различных значениях степени влияния зажжённого элемента и различном числе возбуждаемых элементов: а – $n=10$; б – $n=100$

При увеличении влияния первого загоревшегося элемента на остальные зависимости среднего числа зажженных элементов и вероятности зажигания сближаются и перемещаются влево, т.е. зажигание элементов происходит за меньшее время. При отсутствии влияния элементов или при малом влиянии графики рассматриваемых показателей больше удалены друг от друга, однако максимальное отличие показателей примерно одинаково при различной степени влияния, хотя это отличие достигается при различных временах подключения. Например, если загоревшийся элемент не влияет на остальные, то при возбуждении элементов в течение $\cong 580$ мкс зажигается в среднем 7,6 элементов отображения из 10-и, а вероятность их совместного зажигания в этих же условиях равна 0.07 (рисунок 4, а). Для $h=3$ ($h=8$) максимальное отличие рассматриваемых показателей составляет при возбуждении в течение $\cong 250$ (80) мкс. При этом вероятность зажигания элементов составляет 0.10 (0.04), а среднее число зажженных элементов соответственно 8 и 6.

Для большего числа возбуждаемых элементов среднее число зажженных элементов отображения и вероятность их зажигания отличаются ещё больше (рисунок 4, б). В частности, при $h=3$ ($h=8$) и возбуждении 100 элементов в течение $\cong 400$ (150) мкс зажигается 95 элементов

отображения, а вероятность их совместного зажигания практически равна нулю.

Если качество воспроизводимого изображения ($n=10$; $h=3$) оценивать на основе вероятности совместного зажигания элементов, то для обеспечения вероятности 0.99 (0.95) необходимо осуществлять возбуждение этих элементов отображения в течение $\cong 940$ (710) мкс. Если же в качестве критерия использовать среднее число загоревшихся элементов, то для зажигания в среднем 9.9 (9.5) элементов потребуется лишь $\cong 600$ (440) мкс. Вероятность совместного зажигания элементов за указанное время составляет 0.89 (0.60).

Для 100 элементов и степени влияния первого загоревшегося элемента на остальные $h=8$ вероятность совместного зажигания 0.99 (0.95) обеспечивается при возбуждении этих элементов в течение $\cong 470$ (390) мкс. В среднем 99 (95) элементов зажигаются за 230 (150) мкс, при этом вероятность их совместного зажигания составляет 0.40 (практически 0). Аналогичное соотношение имеют рассматриваемые показатели и при других значениях n , h , и λ .

Отметим, что при сильном влиянии первого загоревшегося элемента на остальные ($h \geq 30$) максимальное значение вероятности зажигания всех возбуждаемых элементов отображения (графики 1 на рисунках 4, а и 4, б) отличается от оценки среднего числа загоревшихся элементов существенно меньше, чем вероятности зажигания элементов в тех же условиях (графики 1 и 2 отличаются меньше, чем 2 и 3).

Реально формируемые фрагменты изображения содержат большое число (десятки и более) одновременно возбуждаемых элементов отображения. Обнаружить в этих фрагментах изображения отсутствие (незажигание) одного и даже нескольких элементов в большинстве случаев достаточно сложно, поэтому для оценки качества воспроизведения информации на газоразрядных матричных индикаторах, выбора режимов формирования изображений целесообразно использовать среднее число загоревшихся элементов отображения.

Этот показатель легко вычислить по соотношениям (4) и (5). Определив зависимости среднего числа загоревшихся элементов отображения от времени подключения для конкретных значений n , h , λ и проанализировав их, можно более рационально выбрать режимы формирования изображения и (или) оценить качество воспроизводимой информации.

Экспериментальные исследования. Для подтверждения достоверности полученных результатов методом статистического моделирова-

ния определены зависимости среднего числа зажатых элементов отображения от времени подключения при различном числе возбуждаемых элементов, различных интенсивностях зажигания элементов отображения в автономном режиме и различном влиянии загоревшегося элемента на остальные возбуждаемые.

Вычисления среднего числа зажатых элементов отображения $m[k(t)]$ проводятся по следующему алгоритму.

1. Устанавливаются исходные данные: число возбуждаемых элементов отображения – n , интенсивность зажигания элементов отображения в автономном режиме – λ , степень влияния загоревшегося элемента на остальные – h , число повторений – N (определяет необходимую точность результатов моделирования).

2. Формируется массив времени запаздывания возникновения разряда всех элементов отображения с интенсивностью зажигания в автономном режиме $\lambda - \tau\lambda_i$ ($i=1, 2, \dots, n$).

3. Определяется минимальное время запаздывания зажигания $\tau\lambda_j$ ($j \in n$) в сформированном массиве.

4. Формируется массив времени запаздывания возникновения разряда, в котором значение одного элемента массива равно времени запаздывания зажигания $\tau\lambda_j$, а значения всех остальных элементов массива равны сумме времени запаздывания $\tau\lambda_j$ и времени запаздывания зажигания элементов отображения при интенсивности зажигания $h\lambda - \tau h\lambda_i$ ($i=1, 2, \dots, n-1$), т.е. $\tau\lambda_j + \tau h\lambda_i$ ($i=1, 2, \dots, n-1$).

5. Пункты 2, 3, 4 повторяются еще $N-1$ раз.

6. Сформированный двумерный массив времени запаздывания зажигания элементов отображения обрабатывается традиционными методами: определяются дискретные значения времени, для которых вычисляем среднее число зажатых элементов отображения, вычисляются соответствующие значения среднего числа зажатых элементов, вероятность зажигания совместно зажигаемых элементов отображения (для контроля), строятся графики.

На рисунке 5 приведены результаты аналитических расчетов и моделирования для десяти возбуждаемых элементов отображения при $h=1$; 3 и 8. Графики 1, 3 и 5, воспроизведенные сплошными линиями, соответствуют аналитическим расчетам, графики 2, 4 и 6, воспроизведенные пунктирными линиями, – результатам статистического моделирования. Интенсивность зажигания элементов отображения в автономном режиме, как и при построении предыдущих зависимостей, равна $\lambda=2 \cdot 10^3$ 1/с.

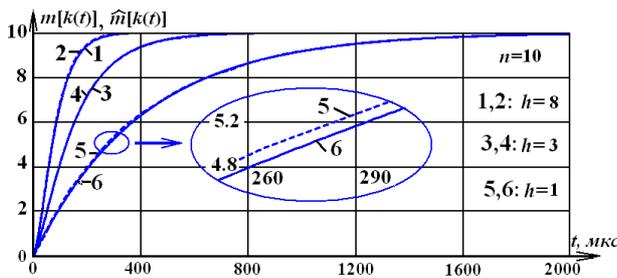


Рисунок 5 – Зависимости среднего числа загоревшихся элементов от времени подключения при различных значениях степени влияния первого зажжённого элемента, вычисленные аналитически и методом статистического моделирования

Графики $m[k(t)]$ и $\hat{m}[k(t)]$, характеризующие соответственно среднее число зажженных элементов, вычисленные по формуле (4) и методом статистического моделирования, практически совпадают. Максимальная разность между аналитическим значением среднего числа зажженных элементов и его статистической оценкой при числе элементов в каждом массиве $N=500$ не превышает $\cong 0.12$ элемента, т.е. расхождение менее 2%. Результаты аналитических расчетов и моделирования можно отличить только при значительном ($\cong 10$ раз) увеличении масштаба воспроизводимых графиков (увеличенное изображение на рисунке 5 выделено эллипсом). Аналогичные результаты получены и для других значений n , h , и λ , что подтверждает достоверность формул (4) и (5).

Основные результаты. Получены аналитические соотношения для определения зависимости среднего числа зажженных элементов газоразрядного матричного индикатора от времени подключения при увеличении интенсивностей зажигания возбуждаемых элементов отображения после зажигания первого из них. Показано, что для оценки качества воспроизведения ин-

формации на газоразрядных матричных индикаторах, выбора режимов формирования изображений целесообразно использовать среднее число загоревшихся элементов отображения. Статистическое моделирование исследуемых процессов подтвердило правильность полученных формул.

Библиографический список

1. Гусев Е.В., Шестеркин А.Н. Аналитическая оценка плотности вероятности времени запаздывания зажигания параллельно возбуждаемых элементов отображения газоразрядного индикатора // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2006. № 19. С. 41-44.
2. Шестеркин А.Н. Определение надежности воспроизведения изображений методом статистического моделирования // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2003. № 11. С. 40-43.
3. Шестеркин А.Н. Определение надежности отображения информации на газоразрядных матричных индикаторах // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 39-2. С. 14-22.
4. Шестеркин А.Н. Оценка числа зажженных элементов газоразрядного индикатора при их параллельном возбуждении // Успехи современной радиоэлектроники. Зарубежная радиоэлектроника. 2014. № 6. С. 86-90.
5. Гусев Е.В., Шестеркин А.Н. Определение вероятности зажигания газоразрядных элементов отображения при одинаковых условиях возбуждения // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2007. № 20. С. 65-68.
6. Вентцель Е.С., Овчаров Л.А. Задачи и упражнения по теории вероятностей. М.: АСАДЕМА, 2003. 448 с.
7. Шестеркин А.Н. Методы увеличения надежности формирования изображений на газоразрядных матричных экранах // Электронные компоненты. 2005. № 10. С. 75-78.

УДК 535.375.54:541.124.2

*Н.А. Зеленцов, М.Ю. Просекин, И.Г. Просекина,
В.В. Широков, А.Д. Левченко*

ВЕРИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ, С ПОМОЩЬЮ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, СОВМЕЩЕННОГО СО СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИЕЙ

Проведен анализ кремниевых стандартов с выращенными на них углеродными наноструктурами с помощью комбинационного рассеяния. Выдвинуты предположения о том, по какому механизму происходит влияние рельефа кремниевой подложки на процесс роста углеродных наноструктур.

Ключевые слова: наноструктуры, нанотрубки, фуллерены, комбинационное рассеяние, сканирующая зондовая микроскопия.

Введение. На сегодняшний день каталитический пиролиз углеродных наноматериалов (УНМ) [6] получил большое развитие в промышленности, а также в небольших количествах с целью исследования морфологии, характеристик (электрических, механических) углеродных наноматериалов (УНМ). Когда идет речь о каталитическом пиролизе, то это означает использование кремниевых либо металлических подложек для того, чтобы располагать на них частицы катализатора и синтезировать УНМ. Поэтому встал вопрос о влиянии поверхности подложки на выходной продукт: как может изменить качественные характеристики УНМ сам рельеф подложки и стоит ли при этом пользоваться катализатором или, возможно, получится вырастить что-то иное?

В предыдущей работе [1] была попытка вырастить УНМ на кремниевых подложках с разным рельефом. В качестве образцов были использованы кремниевые стандарты TGZ, TGZ2, TGZ3 и TGQ1 (рисунок 1). Было сделано предположение о роли энергетической неоднородности поверхности при синтезе УНМ. После эксперимента образцы были просканированы с помощью сканирующего зондового микроскопа [2] NanoEducator II в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ), получены изображения их рельефа, исследована их морфология и сделаны выводы по поводу того, что выросло на кремниевых подложках.

Цель данной работы — исследовать полученные образцы с помощью комбинационного рассеяния, совмещенного со сканирующей зондовой микроскопией, на предмет наличия в них каких-либо углеродных наноструктур (УНС).

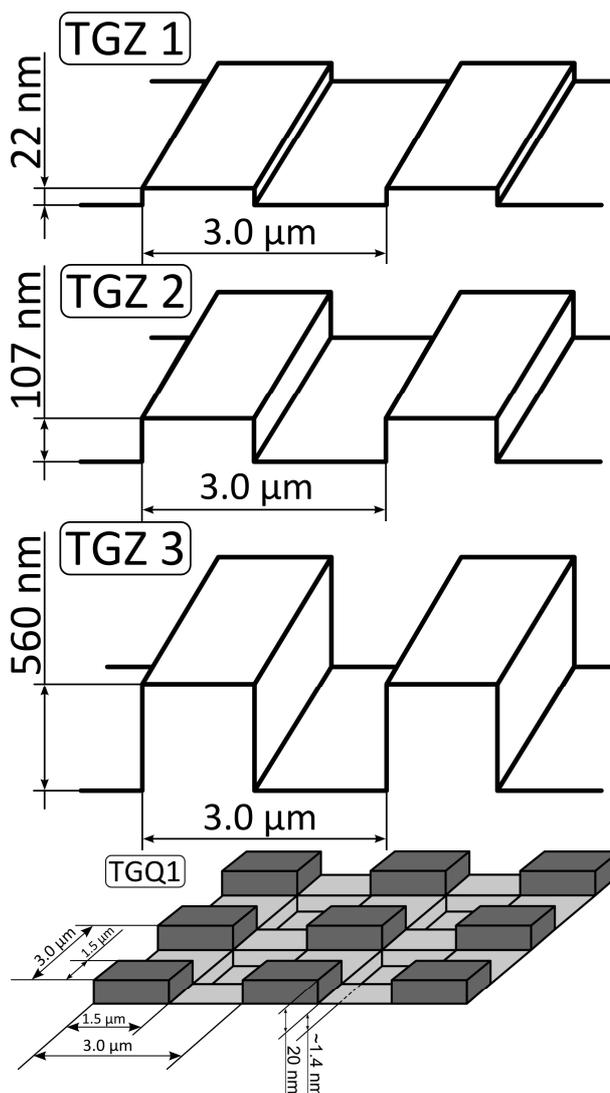


Рисунок 1 – Рельеф используемых кремниевых образцов

Экспериментальные исследования. Т.к. АСМ дает лишь данные о топографии и неточные данные о механических характеристиках, то сказать однозначно о наличии УНС невозможно. Поэтому были проведены дополнительные исследования образцов TGZ, TGZ2, TGZ3 и TGQ1 с использованием катализатора и без него с помощью прибора INTEGRA Spectra фирмы NT-MDT, который позволяет проводить исследования на нанометровом уровне и объединяет в себе такие методики, как АСМ, сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия (СБОМ), комбинационное рассеяние света (КР-спектроскопия), флуоресцентная спектроскопия [5,6]. Для исследования образцов применялся метод КР-спектроскопии, т.к. он может показать химический состав и по колебаниям С-С связей можно определить, аморфный или какие-то аллотропные модификации углерода мы наблюдаем. КР-спектроскопия как дополнение к АСМ методу дает очень полезную информацию о наличии структурированного углерода.

Для каждого из образцов были получены точечные КР-спектры в областях, где находятся нанотрубки или другие аллотропные модификации углерода. Данные точечные спектры являются типичными для каждого из образцов. Для этого каждый образец сканировался с помощью АСМ, и одновременно с этим проводилась КР-спектроскопия и выделялись области, где предположительно находится неаморфный углерод. В приборе используется He-Ne лазер с длиной волны излучения 632,8 нм. Мощность лазера составляет 35 мВт. Время, за которое происходит сканирование точки, 60 с. Далее будут представлены графики распределения интенсивности излучения от сдвига.

Для TGQ1 без катализатора получено следующее распределение (рисунок 2).

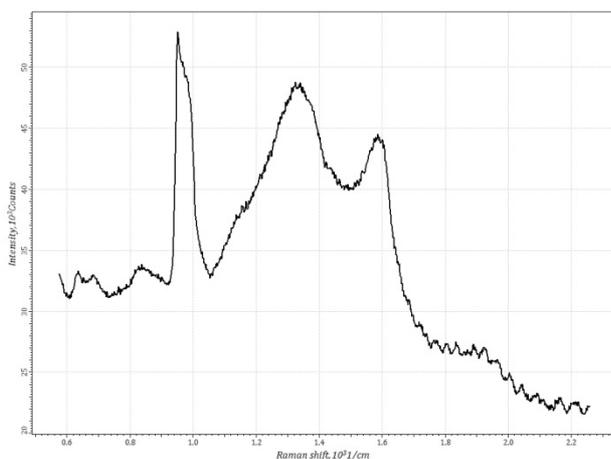


Рисунок 2 – Спектр КР для TGQ1 без катализатора

Для данного образца видно присутствие наноструктурированного углерода. Этот факт подтверждает наличие двух пиков на 1350 см^{-1} и 1600 см^{-1} . Соответственно это D-линия и G-линия углерода, которые присутствуют только у нанотрубок [3,4], фуллеренов [3], графена и т.д. [7] В данном случае по уширению этих пиков можно сказать, что это фуллерены. Т.к. фуллерены всегда дефектны, то другого случая соотношения пиков D- и G-линий углерода просто не бывает. К тому же не совсем понятно, насколько высок общий уровень шума и затирает ли он пики для фуллеренов. Но по нему видны примеси аморфного углерода, сажи. Также присутствует пик на сдвиге около 1000 см^{-1} , который говорит о наличии кремния [9]. Т.е., если учесть предыдущие исследования с помощью АСМ, то можно сказать, что на образце TGQ1 без катализатора удалось вырастить фуллерены с помощью каталитического пиролиза.

Для образца TGZ3 без катализатора получено следующее распределение (рисунок 3).

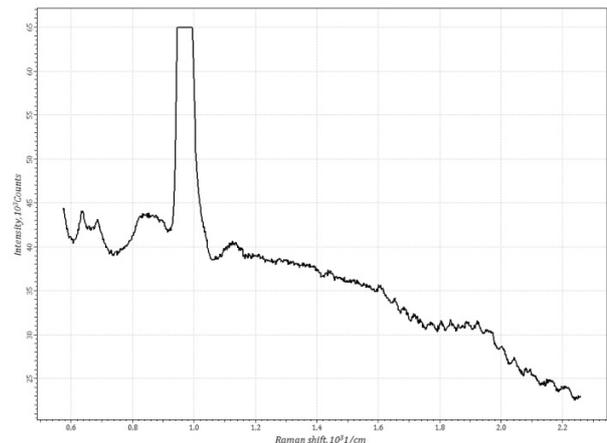


Рисунок 3 – Спектр КР для TGZ3 без катализатора

На данном изображении видно, что ничего не выросло на кремниевой подложке. По графику можно сказать о большом количестве шумов, которые говорят о наличии примесей типа аморфного углерода и сажи, [8].

Для образца TGZ2 без катализатора получено следующее распределение (рисунок 4).

На данном графике наблюдается аналогичная ситуация, что и в предыдущем случае. Здесь также присутствует большое количество примесей, которые можно определить по высокому уровню шума.

Для образца TGZ1 без катализатора получено следующее распределение (рисунок 5).

На данном графике аналогичная ситуация, что и в двух предыдущих случаях. Различие лишь в том, что уровень шума более низкий. Также наблюдается узкий пик в районе 1100 см^{-1} , который вызван, возможно, какими-нибудь органическими соединениями типа C_xH_x .

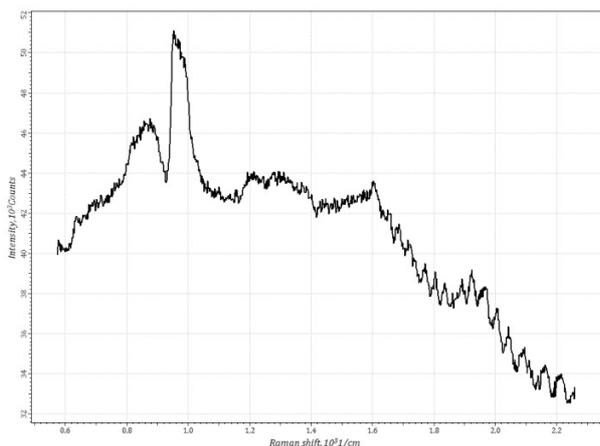


Рисунок 4 – Спектр КР для TGZ2 без катализатора

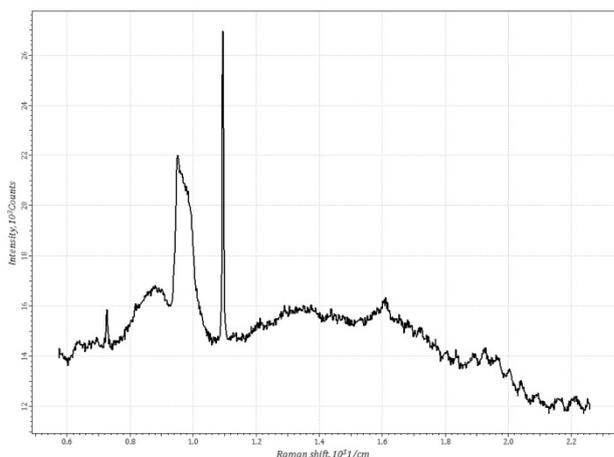


Рисунок 5 – Спектр КР для TGZ1 без катализатора

Для образца TGQ1 с катализатором получено следующее распределение (рисунок 6).

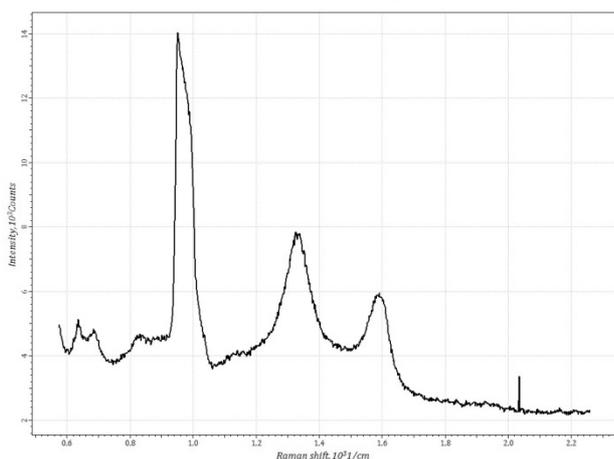


Рисунок 6 – Спектр КР для TGQ1 с катализатором

На графике видно присутствие наноструктурированного углерода. Об этом говорят пики на сдвигах в 1350 см^{-1} и 1600 см^{-1} . Это соответственно D-линия и G-линия углерода. По уширению линии можно сказать о том, что в нанотрубках присутствуют дефекты, примеси типа аморфного углерода. По соотношению этих линий можно сказать о присутствии дефектов в

нанотрубках или присутствии примесей. Также тут, возможно, присутствует кристаллический графит. По всему же образцу присутствует достаточно развитый рельеф. На графике также по общему уровню шума можно заключить о наличии примесей в образце. Еще по графику видно присутствие кремния. Обычно кремний дает пики в области сдвига 1000 см^{-1} и 500 см^{-1} [9].

Для образца TGZ3 с катализатором получено следующее распределение (рисунок 7).

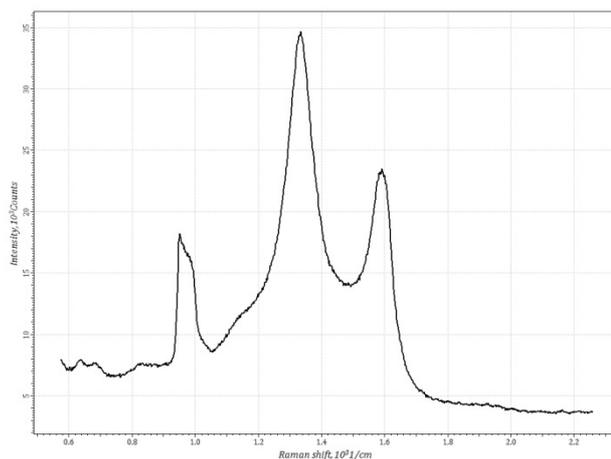


Рисунок 7 – Спектр КР для TGZ3 с катализатором

На графике видно присутствие D- и G-линий, которые свидетельствуют о наличии нанотрубок либо других аллотропных модификаций углерода. По соотношению этих линий можно заключить, что нанотрубки имеют большое количество дефектов либо примесей. Такие же пики может давать кристаллический графит. В данном случае может быть присутствие кристаллического графита и мало дефектных нанотрубок. Тогда на графике на рисунке 7 такую интенсивность для пика D-линии будет давать именно кристаллический графит. Также может быть присутствие кристаллического графита и дефектных нанотрубок. Тогда в зависимости от условий основной вклад в пик D-линии будет давать или кристаллический графит, или дефектные нанотрубки.

Для образца TGZ2 с катализатором получено следующее распределение (рисунок 8).

На графике распределения видно присутствие двух пиков – D- и G-линий углерода, которые говорят о наличии в образце нанотрубок. По соотношению этих пиков можно сказать о том, что нанотрубки достаточно сильно дефектны [7-9]. Или возможны случаи наличия кристаллического графита и малодефектных нанотрубок. Общий уровень шумов говорит о наличии примесей.

Для образца TGZ1 с катализатором получено следующее распределение (рисунок 9).

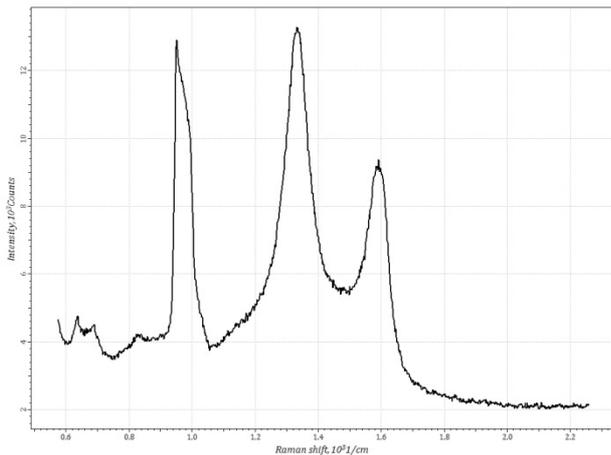


Рисунок 8 – Спектр КР для TGZ2 с катализатором

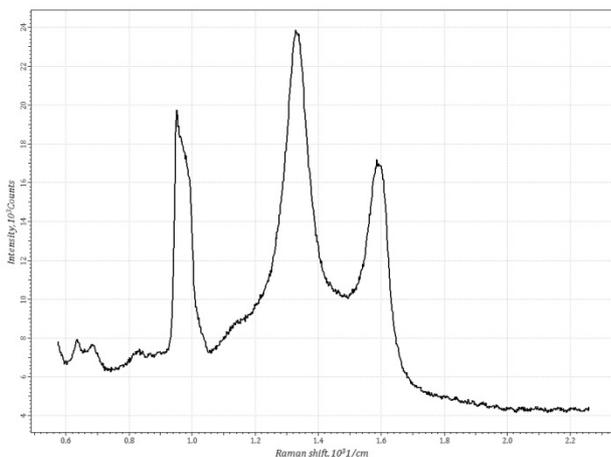


Рисунок 9 – Спектр КР для TGZ1 с катализатором

На данном графике также видно присутствие нанотрубок по двум линиям углерода – D и G. По их соотношению можно сказать, что нанотрубки очень дефектны. Что касается интенсивности, то тут она больше, чем для образца TGZ2 с катализатором, но меньше, чем для TGZ3 с катализатором. Общий уровень шумов говорит о наличии аморфного углерода, сажи, а также частиц катализатора.

Обсуждение экспериментальных результатов. Для всех образцов серии TGZ без катализатора видно, что на них ничего не выросло, а присутствуют лишь аморфный углерод и сажа. Что касается образца TGQ1 без катализатора, то там выросли различные аллотропные модификации углерода, такие как фуллерены, возможно, нанотрубки. Это доказывает тот факт, что энергетическая неоднородность поверхности, а именно размерность этой поверхности (количество углов), сильно влияет на синтез УНМ. Интересен тот факт, что выросшие фуллерены на образце TGQ1 в основном сконцентрированы в низинах, в районе вершин клеток (рисунок 10). На рисунке 10 видно, что фуллерены располагаются в местах, близких к углу той или иной клетки, и несколько – в низинах.

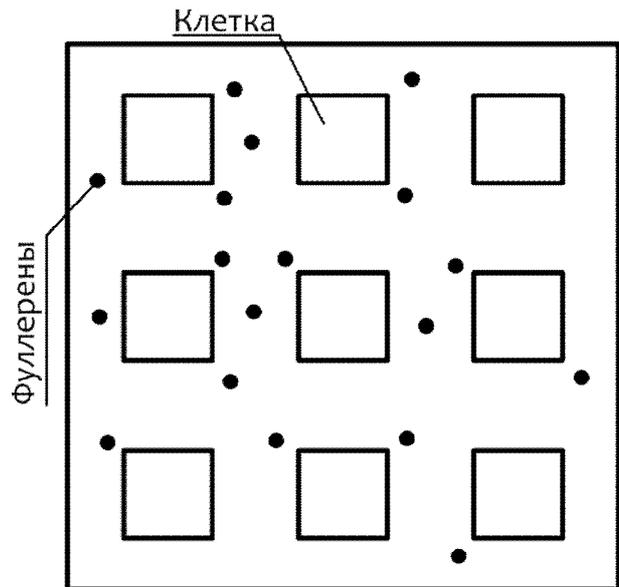


Рисунок 10 – Схематичное изображение наиболее вероятного нахождения фуллеренов на образце TGQ1 без катализатора

Предполагается, что это, ввиду энергетических напряженностей в областях резкого изменения рельефа, самая выгодная точка для формирования различного рода наноструктурированного углерода. Это значит, что такого рода поверхность с большим количеством углов, а также с наличием трехгранных вершин влияет на то, как и куда будут осаждаться частицы углерода (рисунок 11). Вследствие такого рода осаждения и воздействия энергетической составляющей поверхности формируются фуллерены.

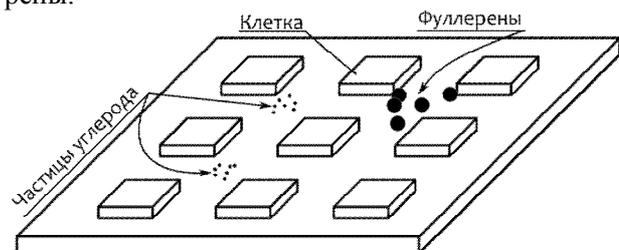


Рисунок 11 – Схематичное изображение наиболее выгодного осаждения частиц углерода и роста фуллеренов

Для всех образцов из серии TGZ с катализатором наблюдается рост нанотрубок с разной степенью дефектности и примесей различного рода. Предположительно синтез происходит следующим образом (рисунок 12). Чем больше высота, тем более ровно и направлено происходит рост УНВ. В данном случае канавки более глубокие (560 нм для TGZ3, 107 нм для TGZ2 и 22 нм для TGZ1) дают что-то вроде направления, в котором впоследствии происходит рост нановолокна.

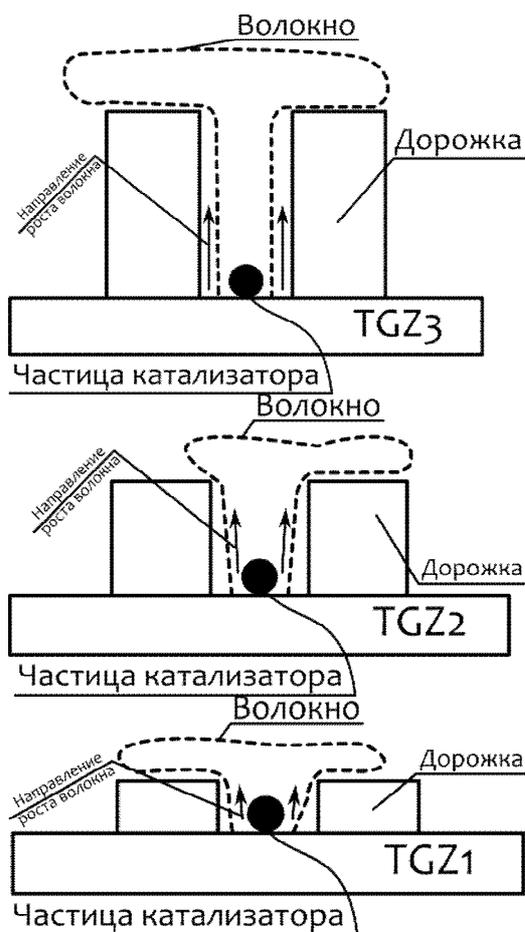


Рисунок 12 – Схематическое изображение роста волокна на образцах TGZ с катализатором

Кроме того, предполагается, что более глубокие канавки термически правильнее способствуют осаждению частиц углерода на частицы катализатора. На рисунке 13 представлено схематическое изображение кинетики осаждения частиц углерода при разных высотах дорожек.

Как видно на рисунке, для TGZ3, который имеет самые глубокие канавки, процесс осаждения частиц углерода на частицы катализатора происходит со многими соударениями со стенками кремниевой подложки. При многократном соударении частица углерода до того, как достигнет частицы катализатора, потеряет свою скорость, а значит, понизится ее температура и она осядет на частицу катализатора, а не оторвется за счет температуры. То же самое происходит с другими кремниевыми подложками, только лишь с разницей в том, что частица углерода меньше будет соударяться со стенками и меньше терять энергию, ввиду чего рост будет идти хуже.

Заключение. Проведя исследование полученных спектров КР-спектроскопии, можно сказать следующее:

- на образце TGZ3 с катализатором присутствуют аллотропные модификации углерода

– нанотрубки (малодефектные либо дефектные) или кристаллический графит;

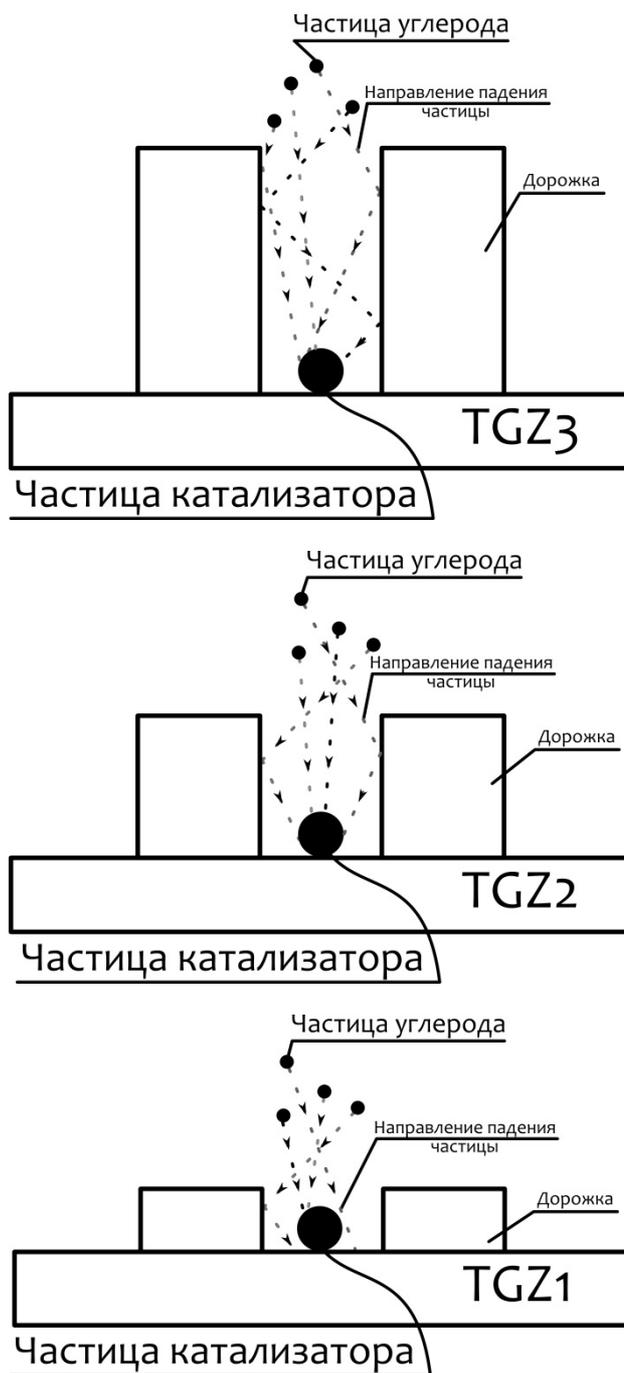


Рисунок 13 – Кинетика процесса осаждения частиц углерода на подложках TGZ

- на образце TGQ1 с катализатором выросли нанотрубки с дефектами и примесями. При этом результат роста не хуже, чем в случае с образцом TGZ3;

- высота клетки для TGQ1 составляет 22 нм против 560 нм для TGZ3. Отсюда можно сделать вывод, что количество углов очень сильно влияет на процесс роста УНМ;

- на образце TGQ1 без катализатора вы-

росли фуллерены с помощью каталитического пиролиза. Нельзя точно сказать о дефектности фуллеренов из-за размазанности пиков D- и G-линий;

- предположительно, если клетки на образце TGQ1 будут более высокие, то получится синтезировать УНМ с меньшим количеством аморфного или кристаллического графита, а также менее дефектные.

Библиографический список

1. Зеленцов Н.А., Берначук Д.В. Анализ морфологии углеродных наноматериалов, полученных методом каталитического пиролиза, на кремниевых шаблонах // Труды Всероссийской молодежной школы-семинара «Диагностика наноматериалов и наноструктур»: сборник. – Рязань: РГРТУ, 2013. – С. 148-155.
2. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2009. – 144 с.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
4. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
5. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. — М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.
6. Алешин А.Н., Афанасьев В.П., Бабаев А.А. Наноматериалы и методы их исследования / под ред. В.С. Гурова, С.П. Вихрова: учеб. пособие — Рязань: РГРТУ, 2010. – 240 с.
7. Тимофеев О.С., Чеченин Н.Г. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными способами // Труды XII межвузовской научной школы молодых специалистов "концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине". — Москва: Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина. 21-22 ноября 2011. — С. 118-123.
8. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – Москва, 2006. – С. 83-91.
9. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Журнал аналитика. Вып. 1. – М: Техносфера, 2011. – С. 28-32.