ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.384.8

В.С. Гуров, М.В. Дубков, М.А. Буробин, И.А. Харланов ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ДВУХСЕКЦИОННОГО МОНОПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА

Проведены исследования электрического поля в переходной области между секциями двухсекционного монопольного масс-анализатора с развернутыми на 180° секциями электродов. Проведено численное моделирование и экспериментальное исследование предложенной конструкции электродной системы монопольного масс-анализатора. Представлены участки спектров, полученных при разных конфигурациях электродных систем монопольных масс-анализаторов. Показано, что использование диафрагмы с нулевым потенциалом между секциями электродов позволяет увеличить разрешающую способность прибора в 1,6 раза и снизить потери в чувствительности прибора.

Ключевые слова: монопольный масс-анализатор; разрешающая способность; электродная система.

Введение. Монопольные масс-спектрометры [1] среди гиперболоидных масс-спектрометров выделяются малыми габаритами и весом, более низкими требованиями к стабильности питающего напряжения, что определяет их применение при создании мобильных лабораторий, исследовательских зондов в рамках космических программ. Однако по сравнению с квадрупольными фильтрами масс и трехмерными ионными ловушками, монопольные масс-анализаторы обладают худшими аналитическими характеристиками, в частности разрешающей способностью.

Известны работы по увеличению аналитических характеристик монопольного масс-анализатора за счет добавления продольного электрического поля в области сортировки ионов [2], а также за счет оптимизации условий пролёта ионов в областях ввода и вывода ионов [3].

Целью данной работы является исследование аналитических характеристик монопольного масс-анализатора с развернутыми секциями электродов и размещенной между ними диафрагмой с нулевым электрическим потенциалом (рисунок 1).

Теоретическая часть. Электродная система монопольного масс-анализатора состоит из стержневого электрода круглого или гиперболического сечения и уголкового электрода, который образуется двумя плоскостями или имеет гиперболический профиль с малым размером полуосей (рисунок 2).







Рисунок 2 – Монопольный масс-анализатор: 1 – стержневой электрод, 2 – уголковый электрод

Для создания легких монопольных массанализаторов, используемых в передвижных системах, были разработаны конструкция [4] и технология [5] изготовления тонкостенных гиперболических электродов монополя. При такой конструкции электродной системы монопольного масс-анализатора погрешности в сборке и изготовлении составляют 2 мкм при $r_0=6$ мм, а также упрощается юстировка электродной системы. Более того, данная конструкция монопольного масс-анализатора позволяет варьировать расположение электродов: возможность увеличения длины электродной системы за счет последовательного размещения нескольких секций электродов, что повысит разрешающую способность масс-анализатора, но увеличит его габариты; также возможно разнообразное размещение идентичных секций электродов относительно друг друга за счет изменения конструкции держателей.

На рисунке 3 изображена конфигурация монопольного масс-анализатора с развернутой на 180° вокруг продольной оси второй секцией электродов [6]. Данная конфигурация электродной системы позволяет повысить разрешающую способность монопольного масс-анализатора за счет селекции ионов со стабильными траекториями в переходной области между электродными секциями. Это достигается за счет того, что стабильные ионы в точке фокусировки между электродными секциями обладают малыми поперечными скоростями и попадают во вторую секцию электродов, а нестабильные ионы, несфокусированные в области между секциями электродов, обладают большими поперечными скоростями и вылетают за пределы электродной системы.



Рисунок 3 – Сечение монопольного масс-анализатора: а – традиционное расположение электродов; б – развернутое расположение электродов; 1 – стержневой электрод, 2 – уголковый электрод

Однако недостаток данной конфигурации электродной системы состоит в том, что в пере-

ходной области между секциями электродов присутствует электрическое поле, негативно влияющее на стабильные ионы (см. рисунок 4,а). На рисунке видно, что в области пролета ионов между секциями электродов электрическое поле имеет большой градиент электрического потенциала и, как следствие, высокую напряженность электрического поля, что оказывает расфокусирующее воздействие на ионный поток. В итоге часть стабильных ионов теряется, что приводит к снижению интенсивности массового пика и разрешающей способности.

Для решения этой проблемы предлагается скомпенсировать искажения электрического поля в межсекционном промежутке путем помещения в него диафрагмы, имеющей нулевой потенциал (рисунок 4, б). Расчет показывает, что при добавлении диафрагмы с нулевым потенциалом снижается градиент электрического поля в переходной области между секциями и, как следствие, уменьшается воздействие электрического поля на ионы, пролетающие в пространстве между секциями электродов.



Рисунок 4 – Распределение электрического потенциала в межсекционной области: а – без диафрагмы, б – с диафрагмой; 1 – стержневой электрод, 2 – уголковый электрод, 3 – диафрагма

Экспериментальные исследования. Проверка предложенной идеи проводилась как численным моделированием, так и экспериментально. Численный анализ основан на расчете траекторий ионов в монопольном масс-анализаторе. Решение уравнений движения заряженных частиц осуществлялось методом Рунге – Кутта 4-го порядка. Электрическое поле в масс-анализаторе и переходных областях (области ввода и вывода ионного пучка в масс-анализатор и области между секциями электродов) рассчитывалось методом конечных элементов.

Оценка аналитических характеристик монопольного масс-анализатора, рассчитанных численным моделированием, производилась по массовому пику. Массовый пик в математической модели рассчитывался следующим образом: для каждого значения частоты питающего напряжения суммировалось число ионов со стабильными траекториями, т.е. обладающими разными начальными условиями (координатами и скоростями), но ограниченными размерами электродной системы. Доля стабильных ионов в зависимости от частоты - это и есть массовый пик. По ширине массового пика вычисляется разрешающая способность. По максимальному числу ионов со стабильными траекториями - интенсивность массового пика.

Экспериментальные исследования проводились с использованием монопольного массанализатора МАЛ-1Ф [7], который состоит из двух секций тонкостенных гиперболических электродов длиной 67 мм каждая и характерным размером электродной системы r₀=6 мм, изготовленных по технологии электролитического формования. В ходе эксперимента проводился масс-анализ остаточных газов в вакуумной камере при давлении 3.10⁻⁵ мм рт. ст.; начальная энергия ионов 3 эВ. В эксперименте использовался импульсный ВЧ генератор с частотной разверткой спектра. Амплитуда импульсного напряжения типа «меандр» составляла 40 В при постоянном смещении -7 В. Диафрагма, выполненная из нержавеющей стали толщиной 0,8 мм, расположена на расстоянии 0,6 мм от секций электродов. Вторая секция электродов закреплена фторопластовыми держателями со смещением относительно первой на $\Delta y=0,167r_0$ и $\Delta z=0.333r_0$. Расчет аналитических характеристик монопольного масс-анализатора выполнялся по массовому пику с отношением массы к заряду m/q = 28 а.е.м.

На рисунке 5 показана зависимость разрешающей способности монопольного массанализатора от радиуса диафрагмы. Значения разрешающей способности R нормированы по значениям разрешающей способности R_0 у монопольного масс-анализатора с традиционным расположением второй секции (см. рисунок 3, а). Значения радиуса диафрагмы $r_{\rm д}$ нормированы по характерному размеру электродной системы r_0 .



Уменьшение разрешающей способности при росте радиуса диафрагмы связано с рассеянием ионов, пролетающих через диафрагму из-за усиления электрического поля, и проникновением несортированных ионов через диафрагму. Стоит отметить, что значение разрешающей способности у монопольного масс-анализатора с развернутыми электродами, но без диафрагмы, при таком же смещении электродов составляет $R=1,2R_0$, Таким образом, наличие диафрагмы в переходной области между секциями электродов позволяет увеличить разрешающую способность в 1,3 раза относительно монопольного массанализатора с развернутым расположением секций электродов и в 1,6 раза относительно монопольного масс-анализатора такой же длины электродной системы, но с традиционным расположением секций электродов.

Отличия экспериментальных данных от численного моделирования заключаются в погрешности при юстировке электродных секций и диафрагмы, а также в том, что у реального источника ионов присутствует разброс ионов по энергиям.

Рисунок 6 показывает зависимость интенсивности массового пика от радиуса $r_{\rm д}$ диафрагмы между секциями электродов. Значения интенсивности массового пика *I* нормированы по соответствующему значению монополя с традиционным расположением секций I_0 , значения радиуса диафрагмы $r_{\rm d}$ нормированы по характерному размеру электродной системы r_0 .

Рост интенсивности массового пика связан с тем, что диафрагма ограничивает пучок ионов, соответственно часть ионов не попадает во вторую секцию электродов и с уменьшением радиуса диафрагмы число таких ионов увеличивается. Спад интенсивности массового пика при больших значениях радиуса диафрагмы обусловлен рассеянием ионов в результате усиления электрического поля в межсекционном промежутке. Значения интенсивности массового пика, полученные в случае монопольного масс-анализатора с развернутыми электродами, но без диафрагмы, составляют $I=0,4I_0$. Таким образом, присутствие диафрагмы с нулевым потенциалом в промежутке между секциями электродов позволяет повысить интенсивность массового пика монопольного масс-анализатора с развернуыми электродами в 1,6 раза.



Рисунок 6 – Зависимости интенсивности массового пика от радиуса диафрагмы: 1 – эксперимент, 2 – численное моделирование

На рисунке 7 представлены участки спектров остаточных газов, полученные монопольными масс-анализаторами с разными конфигурациями электродных систем: традиционное расположение секций электродов (рисунок 7, а); с разворотом секций электродов на 180° вокруг продольной оси и смещением на $\Delta y=0,167r_0$ и $\Delta z=0,333r_0$ относительно друг друга (рисунок 6, б); с таким же смещением и разворотом секций электродов, но с диафрагмой радиусом r_д=0,208r₀ между этими секциями электродов (рисунок 7, в).

Интенсивность пиков в показанных спектрах считалась относительно суммы всех зарегистрированных импульсов. По спектрам видно, что интенсивности массовых пиков монопольного масс-анализатора с развернутыми секциями электродов меньше (рисунок 7, б), чем интенсивности массовых пиков монопольных массанализаторов с диафрагмой между секциями электродов (рисунок 7, в) и с традиционной конфигурацией электродной системы (рисунок 7, а). Это связанно с рассеянием ионов в переходной области между секциями электродов.



в – монопольный масс-анализатор
 с диафрагмой между секциями электродов

По уменьшению ширины массового пика при развитии электродной системы монопольного масс-анализатора в спектрах заметно увеличение разрешающей способности: самые широкие пики у монопольного масс-анализатора с традиционной конфигурацией электродной системы (рисунок 7, а), самые узкие у монопольного масс-анализатора с развернутым расположением секций электродов и диафрагмой с нулевым потенциалом между этими секциями (рисунок 7, в).

Данная закономерность демонстрирует увеличение селективности ионов, т.е. то, что в переходном промежутке рассеиваются ионы, движущиеся с увеличением амплитуды колебаний, но не успевающие отсеяться за время пролета через электродную систему.

Заключение. Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показали, что при смещении секций электродов относительно друга на расстояния друг $\Delta y=0,167r_0, \Delta z=0,333r_0$ и при использовании диафрагмы радиусом r_д=0,175r₀, происходит увеличение разрешающей способности в 1,3 раза по сравнению с масс-анализатором с развернутым расположением секций электродов и в 1,6 раза по сравнению с масс-анализатором с традиционным расположением секций электродов. При этом снижаются потери в интенсивности массового пика: наличие диафрагмы радиусом *г*_л=0,175*г*₀ увеличивает интенсивность массового пика в 1,5 раза по сравнению с массанализатором с развернутым расположением электродных секций.

Увеличение аналитических характеристик прибора отражается в изменении спектров анализируемых веществ, точнее в изменении формы массовых пиков. Рост аналитических характеристик масс-анализатора происходит, прежде всего, за счет ослабления электрического поля в межсекционной области диафрагмой с нулевым потенциалом. В этом случае уменьшается рассеивающее действие электрического поля на стабильные ионы, пролетающие в пространстве между секциями электродов. Кроме того, на диафрагме происходит нейтрализация ионов, движущихся с большими поперечными скоростями, что также приводит к улучшению аналитических параметров прибора.

Дальнейшего увеличения разрешающей способности монопольного масс-анализатора можно достигнуть путем наращивания длины электродной системы, т.е. добавлением третьей секции электродов с разворотом относительно второй и т.д. Другое направление улучшения монопольного масс-анализатора – расположение секций электродов под углом к продольной оси, что позволит убрать засветку детектора от источника ионов. Также добиться повышения чувствительности прибора можно за счет изменения электрического поля в межсекционном промежутке путем добавления диафрагмы более сложного вида.

Библиографический список

1. Von Zahn U. // Rev. Sci. Instrum. 1963. V. 34. P. 1-4.

2. Гуров В.С., Дубков М.В., Буробин М.А., Рожков О.В., Харланов И.А. Увеличение интенсивности массового пика монопольного масс-анализатора с продольным электрическим полем // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 2 (44). С. 73-76.

3. Дубков М.В., Иванов В.В. Исследование зависимости коэффициента трансмиссии ионов от времени пролета краевой области анализатора // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 4-1 (46). С. 108-115.

4. Шеретов Э.П., Гуров В.С., Дубков М.В., Корнеева О.В. Новый монопольный масс-анализатор на гиперболоидной электродной системе // Письма в Журнал технической физики. 2000. Т. 26. № 1. С. 42-44.

5. Пат. 2393580 Российская Федерация, МПК H01J49/42 (2006.01). Способ изготовления монопольного масс-анализатора / Гуров В.С., Дубков М.В., Буробин М.А.; заявитель и патентообладатель Рязан. гос. радиотехн. ун-т.– № 2009118863/28; заявл. 20.05.2009; опубл. 26.07.2010. Бюл. № 18.

6. Гуров В.С., Дубков М.В., Буробин М.А., Харланов И.А. Уменьшение влияния нестабильных ионов на работу монопольного масс-анализатора // Успехи современной радиоэлектроники. 2014. № 6. С. 4-8.

7. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Дубков М.В., Веселкин Н.В., Буробин М.А. и др. Масс-спектрометр «МАЛ-1Ф» // Тезисы докл. 5-й межд. науч.-техн. конференции «К.Э. Циолковский – 150 лет со дня рождения. Космонавтика. Радиоэлектроника. Геоинформатика». Рязань, 2007. С. 144-146.

С.Е. Игошина, И.А. Аверин, А.А. Карманов, А.П. Сигаев ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЕНСОРОВ

Предложена математическая модель поверхностных реакций, позволяющая разрабатывать высокоселективные адсорбционные сенсоры. Представлены экспериментальные данные и результаты моделирования температурной зависимости проводимости нанокомпозитной системы SiO₂-SnO₂ в сухом воздухе. Показано существование и единственность решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику заполнения поверхностных состояний. Разработана модель сенсорного отклика нанокомозитов на основе смешанных оксидов с фрактальной структурой.

Ключевые слова: адсорбционные сенсоры, математическая модель поверхностных реакций, нанокомпозиты, фрактальная структура.

Введение. Адсорбционные сенсоры широко используются для получения информации о состоянии (в том числе газовом составе) окружающей среды при нормальном [1, 2] и пониженном давлении [3, 4]. В связи с этим разрабатываются новые материалы, обладающие высокой чувствительностью и селективностью к определенному типу газовых молекул. В настоящее время большое внимание уделяется нанокомпозитным системам на основе смешанных оксидов, таким как SiO₂-Me_xO_y, где Me – переходные d-металлы [5]. Такие системы являются перспективными материалами для создания, например с помощью золь-гель технологии [6, 7], пленочных покрытий с иерархической структурой, используемых в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров [8-10] и датчиков вакуума с наноструктурой [11, 12].

Для описания процессов взаимодействия газов с чувствительными элементами адсорбционных сенсоров используются различные модели, учитывающие их морфоструктуру, качественный и количественный состав [13]. Установлено, что сенсорный сигнал обусловлен обратимым изменением концентрации носителей заряда в активном слое в результате протекания поверхностных реакций. Изменение сопротивления (отклик адсорбционного сенсора хеморезистивного типа) может возникать также за счет прямого переноса электронной плотности между адсорбированными молекулами газа и поверхностью твердого тела [14]. Дополнительно в работах [15, 16] предложены модели, в которых оценен преобладающий тип диффузии газов (молекулярная или кнудсеновская) в пористом пленочном покрытии и его влияние на газочувствительность. Однако, несмотря на обширные теоретические и экспериментальные исследования, не до конца решенной остается задача управления селективностью таких сенсоров [17].

Цель данной работы – изучение возможности создания высокоселективных адсорбционных сенсоров на основе нанокомпозитных систем SiO₂-Me_xO_y с использованием математического моделирования поверхностных реакций (ПР).

Теоретическая часть. Анализ протекающих ПР дает возможность выявить наиболее оптимальные параметры газочувствительного материала, а как следствие этого, чувствительных элементов сенсоров. Для обсуждения различных типов ПР необходимо их структурирование, начиная с кислородной модели, так как известно, что именно кислород участвует в большинстве химических реакций при взаимодействии испытательных газов с поверхностью сенсора. Чтобы показать существование и единственность решения системы уравнений, описывающих воздействие кислорода, необходимо учесть качественные свойства поверхности.

Будем считать, что N_i – число свободных адсорбционных центров (поверхностных состояний, ПС), N_{si} – количество занятых ионизированных ПС, N_D – плотность состояний ионизированных доноров. Внутренние ПС, как правило, отрицательно заряжены, потому что принимают электроны проводимости. Для внешних ПС ситуация полностью зависит от типа реакции.

Предлагаемые пути реакции, описывающие заполнение внутренних поверхностных состояний, представлены как [18]:

$$N_i + e^- \underset{k_{-i}}{\overset{k_i}{\Leftrightarrow}} N_{si} , \qquad (1)$$

где k_i и k_{-i} – постоянные скорости реакций захвата электрона адсорбированным атомом (ионом) и его освобождения.

Для определения сенсорного отклика в атмосфере инертных газов возможно использование следующей модели [19]:

$$\frac{dN_{si}}{dt} = k_i n_s (N_i - N_{si}) - k_{-i} N_{si} , \qquad (2)$$

где $n_{\rm s}$ – концентрация свободных электронов на поверхности.

В рамках данной модели предполагается, что чувствительные элементы адсорбционных сенсоров образованы массивами полупроводящих агрегатов (зерен, состава Me_xO_y), находящихся в механическом контакте, на поверхности которых адсорбирован кислород в заряженной и нейтральной форме, а диоксид кремния выступает только лишь в качестве структурообразующего элемента. На рисунке 1 представленные данные атомно-силовой микроскопии (ACM) [20, 21], показывающие типичную морфологию поверхности нанокомпозитных систем SiO₂-Me_xO_y.



Рисунок 1 – АСМ-изображения типичной нанокомпозитной системы SiO₂-Me_xO_y

Из рисунка 1 видно, что исследуемые чувствительные элементы имеют развитую поверхность, образованную фрактальными агрегатами квазисферической формы, на поверхности которых адсорбируется кислород, вступающий в реакции с испытательными газами. В результате адсорбции кислорода на границах агрегатов образуются области, обедненные носителями заряда, а как следствие этого, барьеры Шоттки (потенциальные барьеры высотой qV_s) [22].

Концентрация свободных электронов на поверхности *n*_s связана с высотой потенциального барьера и плотностью состояний ионизированных доноров следующим образом:

$$n_s = N_D \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) = N_D \exp\left(-\frac{q^2 N_s^2}{2\varepsilon N_D kT}\right), \quad (3)$$

где q – заряд электрона; kT – термодинамический потенциал; $N_{\rm s}$ – суммарная концентрация всех занимаемых поверхностных состояний; ε – ди-электрическая проницаемость материала.

Уравнение (3) необходимо использовать для уточнения уравнения (2), в котором n_s является функцией концентрации поверхностных состояний N_s .

Постоянные скорости реакций *k*_i меняются в зависимости температуры согласно эмпирическому уравнению Аррениуса:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),\tag{4}$$

где E_i – энергия активации химической реакции при взаимодействии испытательного газа с поверхностью чувствительного элемента сенсора, A_i – некоторая константа, зависящая от типа реакции.

Учитывая (2), (3) и (4), получаем выражение, описывающее сенсорный отклик в инертной атмосфере:

$$\frac{dN_{si}}{dt} = A_{+i} \exp\left(-\frac{E_{+i}}{kT}\right) N_D \times \\ \times \exp\left(-\frac{q^2 N_{si}^2}{2\varepsilon N_D kT}\right) (N_i - N_{si}) -$$
(5)
$$-A_{-i} \exp\left(-\frac{E_{-i}}{kT}\right) N_{si}.$$

При описании отклика сенсора в атмосфере синтетического воздуха дополнительно к (5) необходимо записать уравнение для скорости адсорбции кислорода и принять во внимание механизм заполнения поверхностных состояний. Взаимодействие кислорода с поверхностью чувствительного элемента определяется рабочей температурой сенсора и в общем случае имеет следующий вид:

$$O_{2(gas)} \Leftrightarrow O_{2(ads)} \stackrel{+e^{-}}{\underset{-e^{-}}{\Leftrightarrow}} O_{2(ads)}^{-} \stackrel{+e^{-}}{\underset{-e^{-}}{\Leftrightarrow}} O_{2(ads)}^{2-} \Leftrightarrow O_{2(ads)}^{2-} \Leftrightarrow O_{2(ads)}^{-} \Leftrightarrow O_{2(ads)}^{-}$$

где (gas), (ads), (lat) – соответствуют газообразному, адсорбированному и встроенному в решетку кислороду.

Хемосорбция газообразного кислорода начинается при температуре около 85 °С, ниже этого значения наблюдается только физическая адсорбция и кислород на поверхности существует преимущественно в форме $O_{2(ads)}$. В диапазоне температур 85-150 °С происходит его ионизация до формы $O_{2(ads)}$, а в интервале 150-560 °С ионизация и диссоциация до форм $O^{2-}_{2(ads)}$ и $O^{-}_{(ads)}$ соответственно. Выше 560 °С наибольшую концентрацию имеет кислород в виде $O^{2-}_{(ads)}$, а также встроенный в кристаллическую решетку активного слоя $O^{2-}_{(lat)}$.

Реакцию (6) с учетом процесса адсорбции, ионизации и диссоциации в аналитическом виде можно записать следующим образом [23]:

$$\frac{\beta}{2}O_{2(gas)} + S \mathop{\Leftrightarrow}\limits_{k_{-0}}^{k_{0}} O_{\beta(ads)}, \qquad (7)$$

$$O_{\beta(ads)} + \alpha \cdot e^{-} \underset{k_{-0}}{\overset{k_{0}}{\Leftrightarrow}} O_{\beta(ads)}^{-\alpha}, \qquad (8)$$

где *S* – адсорбционный центр, *e*⁻ – электрон зоны проводимости, α =1 и α =2 для процесса однократной и двукратной ионизации соответственно, β =1 и β =2 для атомарных и молекулярных форм кислорода соответственно.

Модель поверхностных состояний, описывающая отклик адсорбционных сенсоров в среде синтетического воздуха, с учетом уравнения Аррениуса (4) и выражения для концентрации свободных электронов (3) имеет следующий вид:

$$\frac{dN_{si}}{dt} = A_{+i} \exp\left(-\frac{E_{+i}}{kT}\right) N_D \times \\ \times \exp\left(-\frac{q^2 N_s^2}{2\varepsilon N_D kT}\right) (N_i - N_{si}) - \qquad (9) \\ -A_{-i} \exp\left(-\frac{E_{-i}}{kT}\right) N_{si}; \\ \frac{dN_{O_{\beta}^0}}{dt} = A_{O_{\beta}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}}}{kT}\right) \times \\ \times \left(\left[S_t\right] - N_{O_{\beta}^0} - N_{O_{\beta}^{-\alpha}} \right) O_{2(gas)} \right]^{\beta/2} - \qquad (10)$$

$$-A_{-O_{\beta}}\exp\left(-\frac{E_{-O_{\beta}}}{kT}\right)N_{O_{\beta}^{0}}-\frac{dN_{O_{\beta}^{-\alpha}}}{dt};$$

$$\frac{dN_{O_{\beta}^{\alpha}}}{dt} = A_{O_{\beta}^{\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}^{\alpha}}}{kT}\right) \times \\ \times N_{D} \exp\left(-\frac{q^{2}N_{s}^{2}}{2\varepsilon N_{D}kT}\right) N_{O_{\beta}^{0}} -$$
(11)
$$-A_{-O_{\beta}^{\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{-O_{\beta}^{\alpha}}}{kT}\right) N_{O_{\beta}^{\alpha}};$$
$$N_{s} = N_{si} + N_{O_{\beta}^{\alpha}},$$
(12)

где $[O_{2(gas)}]$ – концентрация газообразного кислорода, $[S_t]=N_i-N_{si}$ – концентрация адсорбционных центров, незанятых инертными газами.

С учетом (9) — (12) можно найти высоту потенциального барьера на границе зерен при условии адсорбции на их поверхности молекул инертных газов и кислорода:

$$V_{s} = \frac{q \left(N_{si} + N_{O_{\beta}^{-\alpha}} \right)^{2}}{2\varepsilon N_{D}}.$$
 (13)

Анализ уравнений (9) – (12) показывает, что модель поверхностных состояний, описывающая отклик адсорбционных сенсоров в среде синтетического воздуха, требует оценки следующих параметров: концентрации всех хемосорбционных атомов на поверхности, предэкспоненциальных множителей $A_{\pm i}$, $A_{\pm O_{\beta}}$, $A_{\pm O_{\beta}}^{\alpha}$ и энергий активации $E_{\pm i}$, $E_{\pm O_{\beta}}$, $E_{\pm O_{\beta}^{\alpha}}$ процессов ионизации и диссоциации.

Для построения модели поверхностных состояний, описывающей сенсорный отклик на испытательные газы, такие как CO, NH₃ или NO₂, в дополнение к вышеизложенному необходимо использовать следующие подходы. Вопервых, определить параметры и константы скорости химических реакций при взаимодействии чувствительного элемента сенсора с молекулами инертных газов и кислорода. Следующий шаг заключается в использовании ранее полученных параметров в единой модели уравнений, описывающей кинетику заполнения поверхностных состояний молекулами испытательных газов. Кроме того, необходимо, чтобы измерения проводились при тех же режимах работы сенсора (температуре, влажности, давлении), что и при анализе сенсорного отклика в инертной среде и синтетическом воздухе. Так, например, в предположении, что взаимодействие паров аммиака происходит с кислородом, адсорбированным на поверхности активного слоя, концентрация занятых поверхностных состояний определяется как:

$$N_{s} = N_{si} + N_{O_{a}^{-\alpha}} - N_{\rm NH_{3}}, \qquad (14)$$

где N_{NH_3} — концентрация молекул аммиака, вступивших во взаимодействие с хемосорбированным $O_{\beta}^{-\alpha}$, согласно следующей реакции:

$$2\beta \cdot \mathrm{NH}_{3(gas)} + 3\mathrm{O}_{\beta}^{-\alpha} =$$

= $\beta \cdot \mathrm{N}_{2(gas)} + 3\beta \cdot \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(gas)} + 3\alpha \cdot e^{-} + 3S.$ (15)

Таким образом, для моделирования сенсорного отклика необходимо провести анализ условий существования однозначного и единственного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (9)–(11), моделирующих процессы взаимодействия испытательных газов с поверхностью. Как хорошо известно, ответ на этот вопрос дает теорема Пикара – Линделёфа в обычной и обобщенной версиях [24, 25].

Пусть *U* открытая подсистема в R^{n+1} и пусть непрерывная функция *f* определена как $f(t, x_1, ..., x_n): U \subset R^{n+1} \to R^n$.

Если $(t_0, x_{10}, ..., x_{n0}) \in U$ и f удовлетворяет условиям Липшица [24]:

$$\left|f_{i}(t, x_{1}, ..., x_{n}) - f_{i}(t, \widetilde{x}_{1}, ..., \widetilde{x}_{n})\right| \leq L \max_{1 \leq j \leq n} \left|x_{j} - \widetilde{x}_{j}\right|, (16)$$

где *L* – некоторая константа.

Тогда система обычных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(t, x_1, \dots, x_n),$$

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(t, x_1, \dots, x_n).$$
(17)

с начальными условиями $x_1(t_0) = x_{10},...,x_n(t_0) = x_{n0}$ имеет однозначное и единственное решение.

Основываясь на этих результатах, выбираются два важных свойства существования и реализации решения модели поверхностных состояний. Чтобы упростить модель, значения поверхностных плотностей состояний приводятся к нормированному виду. Нормированное состояние получают, используя фактор нормализации *n*:

$$n = \frac{q}{\sqrt{2\varepsilon N_d k}} \,. \tag{18}$$

Используя теорему Пикара – Линделёфа (16) и фактор нормализации (18), можно показать существование и единственность решения (5), описывающего работу сенсора в инертной среде. Функция *f* задается на $I \subset R \to R$ для неотрицательных параметров $A_{\pm i}$, $E_{\pm i}$ и nN_i , принадлежащих C^1 в D.

Когда *f* определяет правую сторону обыкновенного дифференциального уравнения $\frac{d(nN_{si})}{dt} = f(nN_{si})$, то для начальных значений $nN_{si}(0) = nN_{si}^{0}$ уравнение имеет единственное решение.

Чтобы получить предполагаемую верхнюю границу для функции f, вычисляется производная относительно nN_{si} :

$$f'(nN_{si}) = A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} \exp\left(-\frac{n^{2}N_{si}^{2}}{T}\right) \times \left(1 - nN_{i}\right) \frac{2nN_{si}}{T} - A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} \times \left(19\right) \times \exp\left(-\frac{n^{2}N_{si}^{2}}{T}\right) - A_{-i} \exp\left(-\frac{E_{-i}}{kT}\right).$$
(19)

Используя максимум нормы $||nN_{si}||_{\infty}$, получают верхнюю границу для nN_{si} и определяют производную (19) следующим неравенством:

$$|f'(nN_{si})| \leq \left| A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} - A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} - A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} n N_{i} \right| \times \frac{\left|2\|nN_{si}\|_{\infty}}{T}\right| - \left| A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) N_{D} - A_{-i} \exp\left(-\frac{E_{-i}}{kT}\right) \right| = L.$$
(20)

При составлении неравенства (20) учтено то, что численное значение $nN_{si} >> kT$. Тогда, используя теорему о среднем [24] для некоторых установленных значений $\tilde{n}N_{si}$ и постоянной *L*, справедливо следующее соотношение:

$$f'(\tilde{n}N_{si}) = \frac{f(nN_{si}) - f(n\tilde{N}_{si})}{nN_{si} - n\tilde{N}_{si}} \Longrightarrow$$

$$\Rightarrow \left| f(nN_{si}) - f(n\tilde{N}_{si}) \right| \le L \left| nN_{si} - n\tilde{N}_{si} \right|$$
(21)

Выражение (21) показывает, что функция fудовлетворяет условию Липшица на I и, следовательно, доказано существование и единственность решения для задачи с начальными условиями $\frac{d(nN_{si})}{dt} = f(nN_{si})$, т.е. для модели поверхностных состояний, описывающей отклик сенсора в инертной атмосфере.

Чтобы показать существование и единст-

венность решения дифференциальных уравнений, описывающих отклик сенсора в синтетическом воздухе, учитывается доказательство для модели в инертной среде, поскольку кислородная модель включает уравнение для нейтральных состояний на поверхности.

Функции *f* определяют на $D \subset R^4 \to R^3$ как:

$$f_{1}(nN_{si}) = A_{i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right)N_{D} \times \exp\left(-\frac{\left(nN_{si} + nN_{O_{\beta}^{\alpha}}\right)^{2}}{T}\right) \times$$
(22)

$$\times (nN_{i} - nN_{si}) - A_{-i} \exp\left(-\frac{E_{i}}{kT}\right) nN_{si};$$

$$f_{2}\left(nN_{O_{\beta}^{0}}\right) = A_{O_{\beta}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}}}{kT}\right) \times$$

$$\times \left(\left[S_{t}\right] - nN_{O_{\beta}^{0}} - nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}\right) O_{2}\right]^{\beta/2} - (23)$$

$$\left(-E_{O_{\beta}}\right) dnN_{O_{\beta}^{-\alpha}}$$

$$-A_{-O_{\beta}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}}}{kT}\right) nN_{O_{\beta}^{0}} - \frac{O_{\beta}^{\alpha}}{dt};$$

$$f_{3}\left(nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}\right) = A_{O_{\beta}^{-\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}^{-\alpha}}}{kT}\right) N_{D} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{\left(nN_{si} + nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}\right)^{2}}{T}\right)^{\alpha} nN_{O_{\beta}^{\alpha}} - (24)$$

$$-A_{-O_{\beta}^{-\alpha}} \exp\left(-\frac{E_{O_{\beta}^{-\alpha}}}{kT}\right) nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}$$

для неотрицательных параметров $A_{\pm i}$, $E_{\pm i}$ и nN_i .

Пусть функции *f* стоят в правой части системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(nN_{si})}{dt} = f_1(nN_{si}), \qquad (25)$$

$$\frac{d(nN_{O_{\beta}^{0}})}{dt} = f_{2}\left(nN_{O_{\beta}^{0}}\right), \qquad (26)$$

$$\frac{d\left(nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}\right)}{dt} = f_3\left(nN_{O_{\beta}^{-\alpha}}\right).$$
(27)

Тогда для некоторых начальных значений записанные уравнения обладают единственным решением.

Вектор $\mathbf{nN} \in D$ можно определить как $(nN_{si}, nN_{O_{R}^{\circ}}, nN_{O_{R}^{-\alpha}})^{T}$. После вычисления:

$$abla_{(nN)}f_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial (nN_{si})}, \frac{\partial f_i}{\partial (nN_{O_{\beta}^0})}, \frac{\partial f_i}{\partial (nN_{O_{\beta}^{-n}})}\right)^T$$
для $i=1,2,3$

получают верхнюю границу L_i^j для каждой частной произволной $\frac{\partial f_i}{\partial t_i}$ при $i = si \Omega^\circ \Omega^{-\alpha}$

стной производной $\frac{\partial f_i}{\partial nN_j}$ при $j = si, O_{\beta}^{o}, O_{\beta}^{-\alpha}$.

Это приводит к условию:

$$\left| \nabla_{nN} f_i \left(n N_{si}, n N_{O_{\beta}^o}, n N_{O_{\beta}^{-\alpha}} \right) \right| \le \mathbf{L}_{\mathbf{i}}, \qquad (28)$$

для $\mathbf{L}_{\mathbf{i}} = \left(L_i^{si}, L_i^{O_{\beta}^o}, L_i^{O_{\beta}^{-\alpha}} \right)^T.$

Используя теорему о среднем [24] для оценки действительного значения функции нескольких переменных, можно показать, что справедливо следующее соотношение:

$$f_{i}(\mathbf{nN}) - f_{i}(\mathbf{n\widetilde{N}}) =$$

$$= \nabla_{nN} f_{i}(\mathbf{n\widetilde{N}}) (\mathbf{nN} - \mathbf{n\widetilde{N}}) \leq \mathbf{L}_{i}(\mathbf{nN} - \mathbf{n\widetilde{N}})$$
(29)

для некоторого вектора $\mathbf{n}\mathbf{\tilde{N}} \in \mathbf{n}\mathbf{N}\mathbf{n}\mathbf{\tilde{N}}$ при $\mathbf{n}\mathbf{N},\mathbf{n}\mathbf{\tilde{N}},\in D$.

Из (28) следует, что

$$|f_i(\mathbf{nN}) - f_i(\mathbf{n\widetilde{N}})| \le |L_i(\mathbf{nN} - \mathbf{n\widetilde{N}})| \le$$

$$\le \max_i \mathbf{L}_i^j(\max_i |\mathbf{nN} - \mathbf{n\widetilde{N}}|).$$
(30)

Таким образом, выражение (30) показывает, что функция f_i удовлетворяет условию Липшица и, следовательно, доказано существование и единственность решения системы уравнений (22) – (24). В качестве такого решения выступает функция $N_s(t, T)$, характеризующая временную и температурную зависимости концентрации всех занимаемых поверхностных состояний, которая связана с проводимостью о нанокомпозитной системы следующим образом [26]:

$$\sigma(t,T) = \begin{cases} \sigma_0 \left(1 - \frac{N_s(t,T)}{N_D R} \right) \times & \text{при } 2R \approx L_D \\ \times \exp\left(-\frac{q^2 N_D R^2}{4\epsilon kT} \right) + \sigma_C, & , (31) \\ \sigma_0 \exp\left(-\frac{q^2 (N_s(t,T))^2}{2\epsilon N_D kT} \right) + & \text{при } 2R >> L_D \\ + \sigma_C, & \end{cases}$$

где $\sigma_0 = gq\mu N_D$ – проводимость сенсора при нормальной температуре; g – геометрический фактор, определяемый структурой и размером чувствительного слоя; R – радиус полупроводникового агрегата; σ_C – параметр, характеризующий дрейф базовой линии; L_D – длина экранирования Дебая.

Экспериментальные исследования.

Выражение (31) в рамках модели поверхностных реакций позволяет определить температурную и временную зависимости сенсорного отклика чувствительных элементов адсорбционных сенсоров при взаимодействии их поверхности с синтетическим воздухом и испытательными газами. Наличие двух функциональных зависимостей в (31) соответствует двум различным режимам работы сенсора. Первая зависимость, характерная для режима полного обеднения, при котором длина экранирования Дебая соизмерима со средним размером зерна. Вторая зависимость отвечает режиму частичного обеднения, при котором $2R >> L_D$.

Следует отметить, что при анализе сенсорного отклика нанокомпозитных систем SiO_2 - Me_xO_y , полученных золь-гель методом, учитывается, что полупроводниковые агрегаты имеют фрактальную структуру, а плотность состояний ионизированных доноров является функцией температуры [27]:

$$N_D = n_{def} \exp(-\frac{E_{def}}{kT}), \qquad (32)$$

где E_{def} – энергия ионизации доноров, в качестве которых могут выступать дефекты кристаллической решетки, например в нестехиометрическом диоксиде олова; n_{def} – концентрация ионизированных доноров (дефектов) при нормальной температуре.

Для поликристаллического материала n_{def} определяется плотностью вещества ρ , молярной массой M, и вычисляется из уравнения:

$$n_{def} = \frac{\rho N_A}{M}, \qquad (33)$$

где *N*_A – число Авогадро.

Поскольку нанокомпозитная система SiO_2 - Me_xO_y образована агрегатами с фрактальной структурой (рисунок 2), ее плотность не соответствует плотности ρ_0 объемного материала, а определяется фрактальной размерностью.

В работе [28] показано, что для описания структуры, образующихся полупроводниковых агрегатов, целесообразно использовать модель фрактала Виттена-Сендера. Тогда плотность фрактального агрегата определяется как:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D},\tag{34}$$

где r_0 – радиус наночастиц (≈ 2 нм), образующих фрактальный агрегат; D=2,5 фрактальная размерность.

Плотность состояний ионизированных доноров с учетом (33) и (34) определяется следующим образом:

$$N_D = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0}\right)^{3-D} \frac{N_A}{M} \exp(-\frac{E_{def}}{kT}).$$
(35)

Анализ (35) показывает, что N_d определяется не только температурой, но и средним размером зерен и фрактальной размерностью, что может быть использовано для управления селективностью адсорбционных сенсоров за счет изменения D и R.



Рисунок 2 – АСМ-изображение нанокомпозитной системы SiO₂-Me_xO_y и модель ее фрактальной структуры (на вставке)

Предложенная модель поверхностных состояний, описывающая сенсорный отклик в среде синтетического воздуха, может быть использована для описания температурной зависимости проводимости чувствительных элементов адсорбционных сенсоров (рисунок 3).



Рисунок 3 – Температурная зависимость удельной проводимости нанокомпозитной системы SiO₂-SnO₂ в сухом воздухе

Данная зависимость является важной характеристикой сенсора как прибора, а ее исследование позволяет выяснить физику внутренних процессов. Модуляция температуры позволяет улучшить характеристики газовых сенсоров. Так, например, кратковременный нагрев до 400– 600 °С и последующее охлаждение до комнатной температуры приводит к увеличению чувствительности на некоторое время, а также повышает каталитическую активность чувствительного элемента [29].

Экспериментальные зависимости проводимости чувствительных элементов адсорбционных сенсоров на основе нанокомпозитной системы SiO₂-SnO₂, представленные на рисунке 3, были получены в среде сухого воздуха. Исследуемые образцы помещались в муфельную печь вместе с силикагелем для уменьшения влияния адсорбции воды на их поверхности, перед каждым следующим измерением образец термостатировался в течение 10 минут [30].

Анализ представленных зависимостей показывает, что в температурном диапазоне 300-670 К наблюдается уменьшения удельной проводимости, а в диапазоне 670-900 К - ее рост. Это объясняется тем, что при низких температурах основной вклад вносит процесс захвата электронов кислородом, который ионизируется и переходит в форму $O_{\beta}^{-\alpha}$. При более высоких температурах основополагающие влияния начинает оказывать процесс перехода электронов через потенциальный барьер, в результате чего электропроводность чувствительных элементов начинает расти. Частичное несовпадение экспериментальных данных и результатов моделирования в диапазоне температур 300-450 К, по всей видимости, связано с остаточным влиянием молекул воды, находящихся в атмосфере.

Необходимо отметить, что анализируемые адсорбционные сенсоры на основе нанокомпозитной системы SiO₂-SnO₂ принадлежат к группе с аномальной температурной зависимостью удельной проводимости. Для «обычных» полупроводниковых сенсоров хеморезистивного типа характерна линейная в полулогарифмическом масштабе температурная зависимость, описываемая активационным законом, с разными наклонами в различных областях. При этом наличие такого вида температурной зависимости проводимости, которая представлена на рисунке 3, является критерием высокой газочувствительности сенсора [31].

Существование и единственность решения системы уравнений (9) — (11) позволяет подобрать такие параметры активного слоя (средний размер зерна; геометрические размеры пленки, определяющие g фактор; тип и концентрацию модификаторов – d-металлов, задающих концентрацию адсорбционных центров) и режимы работы сенсора (постоянная или циклически изме-

няющаяся температура), при которых сенсорный отклик максимизирован по отношению к анализируемому газу, т.е. управлять селективностью адсорбционных сенсоров. Используя выражения (31), (35), а также решение системы уравнений (9) — (11), вычисляется температурная зависимость чувствительности *S* адсорбционных сенсоров (рисунок 4) по формуле:

$$S(T) = \frac{\sigma_g(T) - \sigma(T)}{\sigma(T)},$$
(36)

где $\sigma_{g}(T)$ – проводимость сенсора при воздействии испытательного газа (например, паров аммиака).

На рисунке 4 представлена температурная зависимость чувствительности нанокомпозитной системы SiO_2 -SnO₂ к парам аммиака с концентрацией 100 ppm, которая имеет колоколообразный вид с максимумом, соответствующим температуре 650 К.



Рисунок 4 – Температурная зависимость чувствительности нанокомпозитной системы SiO₂-SnO₂ к парам аммиака с концентрацией 100 ppm

Анализ представленной зависимости показывает, что при взаимодействии испытательных газов (паров аммиака) с чувствительными элементами адсорбционных сенсоров одновременно протекает несколько процессов [32]. С одной стороны, с ростом температуры увеличивается скорость химической реакции при взаимодействии молекул газа с поверхностными состояниями (чувствительность растет). С другой стороны, увеличение температуры приводит к уменьшению заполнения поверхности адсорбированным кислородом, следовательно, чувствительность падает. Максимум на зависимости характеризует термодинамическое равновесие заполнения поверхности молекулами кислорода и испытательного газа. Его положением (а, следовательно,

селективностью) можно управлять, изменяя средний размер зерна, концентрацию модификаторов и рабочую температуру сенсора.

Заключение. Следует отметить, что предложенная модель не является полной, т.е. не учитывает ряд моментов. Во-первых, в рамках изложенной модели предполагается, что проводимость сенсора изменяется вследствие уменьшения или увеличения высоты потенциального барьера, что справедливо, например, для сенсоров на основе SiO₂-SnO₂ при массовой доле диоксида олова 50-70 масс. %. Однако добавка модифицирующих *d*-металлов в некоторых случаях приводит к изменению морфоструктуры активного слоя, образованию множества мелких р-п переходов, в результате чего потенциальные барьеры на границах зерен могут не образовываться. Во-вторых, предложенная модель явным образом не учитывает пористость материала, а как следствие этого, и диффузию молекул газов в порах, что в ряде случаев будет приводить к неточностям во временной зависимости сенсорного отклика. Дальнейшее совершенствование данной модели будет направлено на устранение рассмотренных недостатков, ее объединение с диффузионной моделью [15], а также расширенние ее параметров (например, учет взаимодействия сенсора с молекулами воды, находящимися в реальной атмосфере).

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/151 (код проекта 117) и стипендии Президента РФ СП-4686.2013.1.

Библиографический список

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров // Успехи химии. 2004. – Т. 73. - № 10. – С. 1019-1038.

2. Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Томаев В.В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 1998. – 62 с.

3. Капустянык В.Б., Панасюк М. Р., Турков Б.И., Дубов Ю.Г., Сэркиз Р.Я. Нанопроволоки ZnO с *р*типом проводимости – перспективный материал для создания вакуумметра // Физика и техника полупроводников. 2014. – Т. 48. – № 10. – С. 1430-1433.

4. Аверин И.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Карманов А.А., Пронин И.А., Теруков Е.И. Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок SiO₂-SnO₂, полученных золь-гель методом // Журнал технической физики. 2015. – Т. 85. – № 6. – С. 143-147.

5. Аверин И.А., Пронин И.А., Мошников В.А., Димитров Д.Ц., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Кузнецова М.В. Анализ каталитических и адсорбционных свойств *d*-металлов-модификаторов диоксида олова // Нано- и микросистемная техника. 2014. – № 7. – С. 47-51.

6. Максимов А.И., Мошников В.А., Кощеев С.В., Селезнев Б.И., Сенькин А.Е. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии // Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. 2003. – № 23. – С. 10-13.

7. Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Особенности синтеза и исследования нанокомпозитных пленок, полученных методом золь-гель технологии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физикоматематические науки. 2012. – № 2. – С. 155-162.

8. Wang H., Chen L., Wang J., Sun Q., Zhao Y. A Micro Oxygen Sensor Based on a Nano So-Sol-Gel TiO₂ Thin Film // Sensors. 2014. – V. 14. – \mathbb{N}_{2} 9. – P. 16423-16433.

9. Болотов В.В., Росликов В.Е., Росликова Е.А., Ивлев К.Е., Князев Е.В., Давлеткильдеев Н.А. Получение двухслойных структур «композит на изоляторе» на основе пористого кремния и SnO_x, исследование их электрофизических и газочувствительных свойств // Физика и техника полупроводников. 2014. – Т. 48. – № 3. – С. 412-416.

10. Патент РФ № 2532428. Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой и газовый сенсор на его основе / Аверин И.А., Мошников В.А., Максимов А.И., Пронин И.А., Игошина С.Е., Карманов АА.

11. Патент РФ № 248546. Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой и датчик вакуума на его основе / Аверин И.А., Васильев В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А., Карманов А.А.

12. Патент РФ № 250588. Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой заданной чувствительности и датчик вакуума на его основе //Аверин И.А., Васильев В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А., Карманов А.А.

13. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Мазалов С.М., Черников Е.В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова // Физика и техника полупроводников. 2006. – Т. 40. – № 6. – С. 724-729.

14. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нано- кристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии. 2013. – Т. 82. – № 10. – С. 917-941.

15. Игошина С.Е., Аверин И.А., Карманов А.А. Моделирование газочувствительности пористых пленок на основе полупроводниковых оксидов // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2014. № 48. С. 115-119.

16. Игошина С.Е., Аверин И.А., Карманов А.А. Оценка преобладающего типа диффузии газов в пористых нанокомпозитных слоях на основе смешанных оксидов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. – Т. 11. – № 42. – С. 567-571.

17. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа электронный нос – новые возможности создания и применения химических сенсоров // Успехи химии. 2006. – Т. 75. – № 2. – С. 141-150.

18. Ding J., McAvoy T.J., Cavicchi R.E., Semancik S. Surface state trapping models for SnO_2 -based microhotplate sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2001. – V. 77. – P. 597-613.

19. Fort. A., Mugnaini M., Rocchi S., Serrano-Santos M. B., Vignoli V., Spinicci R. Simplified models for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases // Sensors and Actuators B. 2007. – V. 124 – P. 245–259.

20. Пронин И.А., Аверин И.А., Димитров Д.Ц., Карманов А.А. Особенности структурообразования и модели синтеза нанокомпозитных материалов состава SiO₂-Me_xO_y, полученных с помощью золь-гельтехнологии // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 8. – С. 3-7.

21. Форостяная Н.А., Пермяков Н.В., Полепишина А.О., Максимов И.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. АСМ-исследование модифицированных методом ионного обмена пленок сульфида кадмия // Химическая физика и мезоскопия. 2014. – Т. 16. – № 2. – С. 274-283.

22. Zima A., Köck A., Maier T. In- and Sb-doped tin oxide nanocrystalline films for selective gas sensing // Microelectronic Engineering. 2010. – V. 87. – P. 1467–1470.

23. Fort A., Rocchi S., Serrano-Santos M.B., Spinicci R., Vignoli V. Surface State Model for Conductance Responses During Thermal-Modulation of SnO₂-Based Thick Film Sensors: Part I - Model Derivation // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2006. – V. 55. – P. 2102–2106.

24. Колмагоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа – М.:

ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 572 с.

25. J. Cronin. Ordinary Differential Equations: introduction and qualitative theory. – Chapman & Hall/CRC, 2008. – P.382.

26. Сысоев В.В. Мультисенсорные системы распознавания газов на основе метало-оксидных тонких пленок и наноструктур: дис. д - ра техн. наук. – Саратов, 2009. – 364 с.

27. Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А. Исследование газочувствительности сенсоров на основе наноструктурированных композиционных материалов SiO₂-SnO₂ // Нано- и микросистемная техника. 2013. – № 5. – С. 23-26.

28. Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А. Анализ особенностей строения фрактальных нанокомпозитов на основе диоксида олова методами атомносиловой микроскопии и рентгеновского фазового анализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. – № 10. – С. 16-23.

29. Сенькин А. Е, Селезнев Б.И., Максимов А.И., Мошников В.А.. Микропроцессорный газоаналитический модуль // Вестник новгородского государственного университета. 2004. – № 26. – С. 161-167.

30. Аверин И.А., Мошников В.А., Пронин И.А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода // Нано- и микросистемная техника. 2013. – № 8. – С. 31-34.

31. Анисимов О.В. Электрические и газочувствительные характеристики полупроводниковых сенсоров на основе тонких плёнок SnO₂: автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 – Томск, 2007. – 19 с.

32. Sinha S.K. Synthesis of novel Al-doped SnO_2 nanobelts with enhanced ammonia sensing characteristics // Advanced Materials Letters. 2015. – V. 6. – No 2. – P. 133-138.

УДК 621.315.592

В.В. Гудзев, М.В. Зубков, Д.С. Кусакин, В.Г. Литвинов СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ РАВНОМЕРНО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ДЕФЕКТОВ С ГЛУБОКИМИ УРОВНЯМИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ С НЕОДНОРОДНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ БАЗЫ

Рассмотрен физический механизм перезарядки дефектов с глубокими уровнями – глубоких центров (ГЦ) при равномерном распределении их концентрации в базе полупроводниковой диодной структуры и наличии профиля концентрации мелких легирующих примесей. Получено выражение для вычисления энергии ионизации ГЦ в полупроводниковых барьерных структурах по данным измерений двух спектров релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), зарегистрированных при одной и той же постоянной времени релаксации для различных амплитуд импульсов напряжения опустошения.

Ключевые слова: энергия ионизации, глубокий центр, полупроводниковая структура, релаксационная спектроскопия глубоких уровней.

Введение. В настоящее время электронная техника получила дополнительный импульс развития благодаря разработке и совершенствованию современных методов диагностики полупроводниковых материалов и приборов. Снижение временных издержек на проведение анализа и контроля дефектов в процессе производства полупроводниковых приборов является актуальной задачей.

Среди методов исследования дефектов с глубокими уровнями (ГУ) в полупроводниках в настоящее время наиболее распространен метод РСГУ, известный также в англоязычной литературе как DLTS [1], имеющий максимальную чувствительность по концентрации N_t и высокую разрешающую способность по энергии ионизации ГЦ. Существующие способы определения энергии ионизации и концентрации ГЦ по спектрам DLTS основаны на следующих основных допущениях [1, 2]:

 время релаксации заряда ГЦ не зависит от напряженности электрического поля в области пространственного заряда (ОПЗ) барьерных слоев;

 после окончания релаксационного процесса перезарядки ГЦ барьерный слой представляет собой область с однородной плотностью объемного заряда глубоких и мелких центров, ионизированных в пределах всей ОПЗ;

 концентрация ГЦ не превышает концентрации основной легирующей примеси во всех рассматриваемых случаях.

В методе DLTS энергию ионизации ГЦ традиционно определяют по наклону графика Аррениуса, для построения которого требуется изучать температурную зависимость времени релаксации емкости полупроводниковой барьерной (диодной) структуры или тока через нее. Температурное сканирование образца увеличивает время проведения измерений [1]. Кроме того, график Аррениуса строится при различных температурах в допущении, что сечение захвата ГЦ σ не зависит от температуры. На самом деле σ может зависеть от температуры, что вносит дополнительную погрешность в определение энергии ионизации ГЦ.

Существенным ограничением метода DLTS является требование к равномерному распределению концентрации основной легирующей примеси в базе и наличию резкого p^+ -*n*-перехода. Физические основы и основные соотношения для расчета концентрации ГЦ получены исходя из перечисленных выше допущений.

В то же время возникает необходимость исследования полупроводниковых барьерных структур более разнообразных, чем те, которые подходят под требования к структуре образцов для DLTS-исследований. Например, одним из основных элементов для создания дискретных полупроводниковых приборов и ИС являются полупроводниковые барьерные структуры с неравномерным распределением концентрации носителей заряда в базе. Это может быть, например, дрейфовый биполярный транзистор или диод на основе плавного *p-n*-перехода.

В [3, 4] рассмотрены основные методические особенности и проведена экспериментальная апробация нового способа определения энергии ионизации ГЦ для случая равномерного распределения концентрации глубоких и мелких центров в базе на примере диода Шоттки.

Целью данной работы является разработка оригинального способа определения энергии ионизации глубоких центров в полупроводниковых барьерных структурах с неоднородным легированием базы.

Теория. В качестве примера рассмотрим диод Шоттки с базой *п*-типа, содержащий один донорный ГУ с равномерным распределением концентрации N_t в базе и характеризуемый энергией ионизации ΔE_t . Кроме того, будем считать, что все мелкие доноры в базе диода ионизированы, а их концентрация изменяется в базе по линейному закону, что характерно, например, для плавных *р-п*-переходов. Предположим, что в равновесии (рисунок 1, а) ГУ Е_t целиком располагается под уровнем Ферми E_f и заполнен электронами, в том числе и на поверхности. На рисунке 1 наклоном зонной диаграммы из-за неравномерного распределения концентрации свободных носителей заряда в первом приближении пренебрегли, считая, что все приложенное напряжение падает на слое ОПЗ. Это означает, что мы не учитываем область начального истощения глубокого уровня, и толщина ОПЗ приблизительно совпадает с толщиной слоя неполной ионизации λ [5]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(E_f - E_t)}{e^2 N}} , \qquad (1)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; ε_0 — диэлектрическая постоянная; N — концентрация мелких доноров в области, непосредственно примыкающей к базе диода; e — элементарный заряд.

Такое допущение будет вносить определенную ошибку в расчет концентрации ГЦ, образующих энергетические зоны проводимости, но этой ошибкой обычно пренебрегают [2]. Кроме того, выдвинутое выше предположение вполне обосновано для энергетических квазиуровней, полностью находящихся ниже уровней Ферми, т.е. вблизи середины запрещенной зоны [1].

На рисунке 1, б приведена зонная диаграмма диода Шоттки после приложения напряжения обратного смещения *V*. После приложения напряжения обратного смещения к диоду наблюдаются следующие процессы:

1) эмиссия электронов с ГУ из той части базы, в которой энергетический уровень E_t находится выше уровня Ферми (появляется ток генерации);

2) смещение границы ОПЗ, вызванное релаксацией тока [1].





Рисунок 1 – Диаграмма диода Шоттки с базой *n*-типа

В соответствии с рисунком 1, б получаем, что область эмиссии носителей с ГУ имеет толщину $\delta = d_1 - \lambda$.

В этом случае полный ток через полупроводниковую барьерную структуру, равный сумме токов генерации и смещения, может быть вычислен из соотношения:

$$i(t) = \frac{eN_t \delta S\theta}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad , \tag{2}$$

где $\theta = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{E_{F_n} - E_t}{V - V_K} \right)^{1/2} \right]$ – множитель, учитываю-

щий эффект смещения границы ОПЗ в процессе релаксации тока [5]; S – площадь барьерного контакта Шоттки; t – время переходного процесса; δ – толщина слоя ионизации ГЦ; V_K – контактная разность потенциалов; **Т** – время релаксации [5]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_C - E_t}{kT}\right) , \qquad (3)$$

где $\tau_0 = 2\tau_M = 2\varepsilon\varepsilon_0\rho$ согласно активационнодрейфовой модели перезарядки ГЦ [5] либо $\tau_0 = (\sigma_n < \upsilon_T > N_C)^{-1}$ согласно модели Шокли–Рида [1], где τ_M – максвелловское время релаксации в электронейтральной части базы диода, p – удельное сопротивление базы диода, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, σ_n – сечение захвата электронов на ГУ, υ_T – средняя тепловая скорость электронов, N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Если указанный релаксационный процесс повторяется периодически с периодом T_0 , то выходное напряжение ΔU токового варианта РСГУ-спектрометра:

$$\Delta U = \frac{meN_t \delta S\theta}{\tau} \int_0^{T_0} F(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt \quad , \quad (4)$$

где m – коэффициент передачи сквозного тракта РСГУ-спектрометра; F(t) – взвешивающая функция спектрометра.

В результате температурного сканирования полупроводниковой барьерной структуры, содержащей один ГУ, наблюдается характерный максимум (пик) выходного напряжения РСГУспектрометра (рисунок 2).

Амплитуда указанного пика зависит от амплитуды импульса напряжения обратного смещения. Очевидно, что с ростом напряжения обратного смещения возрастает толщина ОПЗ и, как следствие, – толщина слоя ионизации глубокого уровня δ . Как следует из формулы (4), при этом увеличивается амплитуда пика на спектре РСГУ.





Определение концентрации ГЦ в токовом варианте метода РСГУ производится по амплитуде пика ΔU из соотношения [5]:

$$N_t = \frac{\Delta U}{meS\delta\theta}.$$
 (5)

Запишем формулу (5) для двух случаев амплитуды напряжения импульсов обратного смещения V_1 и V_2 *при* $\Theta = 1$ [5] при условии наличия профиля концентрации мелкой легирующей примеси в базе диода:

$$N_t(V_2) = \frac{\Delta U_1}{\text{meS}(d_1(V_1) - \lambda_1)} ; \qquad (6)$$

$$N_{t}(V_{2}) = \frac{\Delta U_{2}}{\text{meS}(d_{2}(V_{2}) - \lambda_{2})},$$
$$\lambda_{1} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_{0}(E_{f1} - E_{t})}{e^{2}N_{2}}}; \ \lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_{0}(E_{f} - E_{t})}{e^{2}N}}.$$

При условиях однородного распределения объемного заряда глубоких центров в ОПЗ и $V >> V_{\kappa}$:

$$\frac{\Delta U_1}{\text{meS}(d_1(V_1) - \lambda_1)} = \frac{\Delta U_2}{\text{meS}(d_2(V_2) - \lambda_2)}, \quad (7)$$

где $d_1(V_1) = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_1}{e N_1}};$
 $d_2(V_2) = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_2}{e N_2}}.$

Используем известное из литературы соотношение для расчета уровня Ферми [6]:

$$E_{f} - E_{t} = kT ln \frac{N_{c}}{N} , \qquad (8)$$

где *N*-концентрация мелких доноров.

Из рисунка 1 находим, что: $E_f - E_t = (E_c - E_t) - (E_c - E_f) = \Delta E_t - (E_c - E_f)$. (9) Из формул (6), (7), (8), (9) получаем:

$$\Delta E_{t} = e \left(\frac{\Delta U_{2} \sqrt{\frac{V_{1}}{N_{1}}} - \Delta U_{1} \sqrt{\frac{V_{2}}{N_{2}}}}{\frac{\Delta U_{2}}{\sqrt{N_{1}}} - \frac{\Delta U_{1}}{\sqrt{N_{2}}}} \right)^{2} + kT_{max} \ln \frac{N_{c}}{N_{cp}}, \quad (10)$$

где $N_{cp} = \frac{N_1 + N_2}{2}$ – средняя концентрация мел-

ких доноров для случая их линейного закона распределения.

При расчете ΔE_t величина T_{max} соответствует температуре максимума пика на РСГУ-спектре (рисунок 2). При наличии в образце нескольких глубоких уровней всю информацию об их энергиях ионизации получаем в результате одного температурного сканирования при фиксированной постоянной времени настройки дискриминатора. Для расчета плотности состояний в зоне проводимости N_C применяют стандартную методику. Так, для кремния $N_C = 5, 5 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$ [6]. Величины N_I , N_2 могут быть легко найдены из вольтфарадных характеристик (ВФХ) диода.

Таким образом, формула (10) позволяет определять энергию ионизации ГУ по данным РСГУ-измерений без построения графика Аррениуса. Методика заключается в следующем. В известный метод Лэнга [1] вводят дополнительный импульс напряжения обратного смещения с амплитудой $V_2 > V_1$, причем $|V_2 - V_1| >> kT_{max}/e$. Кроме того, амплитуды импульсов V₁ и V₂ подбираются таким образом, чтобы толщина σ области эмиссии носителей с ГУ (рисунок 1, б) превышала длину экранирования Дебая во всех рассматриваемых случаях. На исследуемую полупроводниковую структуру поочередно подают импульсы напряжения обратного смещения V_1 и V_2 (рисунок 3, а). После каждого импульса получают токовый релаксационный процесс (рисунок 3, б). Сигнал, пропорциональный этим процессам, умножают на опорный сигнал - взвешивающую функцию $F_1(t)$ (рисунок 3, в) и $F_2(t)$ (рисунок 3, г), причем $F_1(t) = F_2(t)$, где время t отсчитывается от начала соответствующего импульса напряжения опустошения. В результате производят селекцию по времени релаксации и определяют два значения амплитуды пиков РСГУ-спектра ΔU_1 и ΔU_2 , соответствующих одной и той же постоянной времени релаксации и различной амплитуде импульсов напряжения обратного смещения V_1 и V_2 .

Формулу (10) можно также использовать в качестве алгоритма расчета энергии ионизации в автоматизированных установках DDLTS [7].

Критерием оптимальности амплитуды напряжения импульсов обратного смещения может служить условие максимально достижимой для данной конкретной структуры чувствительности измерений. Кроме напряжения смещения, на величину чувствительности к концентрации дефектов с ГУ влияют и другие факторы. Прежде всего, это площадь полевого контакта и уровень легирования исследуемого полупроводникового материала. Поэтому целесообразно использовать структуры с наибольшей площадью полевого электрода с наибольшим удельным объемным сопротивлением базы полупроводника (р).

Следует отметить, что верхний предел ρ при измерениях ограничен значением концентрации $N >> 3N_{max}$, где N_{max} – максимальная концентрация ГЦ в образце [7]. Несоблюдение указанного условия ведет к значительным погрешностям в определении параметров глубоких центров, обусловленным неэкспоненциальностью релаксации емкости и тока исследуемой структуры.



модифицированного метода Лэнга

В токовой DLTS в отличие от емкостной амплитуда пика спектра и соотношение сигнал/шум в точке максимума обратно пропорциональны постоянной времени релаксации. Поэтому чувствительность токовых измерений оказывается на порядок выше емкостных, если $\tau \le 0.1$ с и может достигать значения $8.4 \cdot 10^{-9} N$ при $\tau = 10^{-5}$ с [7].

Максимальное значение амплитуды напряжения импульсов обратного смещения ограничено напряжением пробоя образца и возникновением эффекта Френкеля–Пула, также приводящего к появлению зависимости τ от V из-за уменьшения полем энергии активации носителей ΔE с глубокими центрами.

Чтобы свести к минимуму действие указанного эффекта, следует снижать, там где это возможно, уровень легирования тестовых объектов.

Длительность импульса заполнения t_f в определенном диапазоне значений существенно влияет на амплитуду пика выходного напряжения РСГУ-спектрометра. При достаточно коротких t_f , соизмеримых с постоянной времени заполнения глубоких центров, лишь часть ловушек в ОПЗ оказывается заполненной носителями заряда. Следовательно, во избежание ошибок при вычислении концентрации длительность t_f выбирают близкой к постоянной времени, на которую настроен РСГУ-спектрометр.

Величина постоянной времени настройки РСГУ-спектрометра в основном зависит от диапазона энергий ионизации глубоких уровней, регистрируемых в заданном рабочем интервале температур. С другой стороны, как уже отмечалось, следует учитывать зависимость чувствительности токовых измерений от величины τ . На практике указанный интервал температур часто ограничен из-за избыточных токов утечки структуры и (или) вследствие температурной зависимости концентрации мелких легирующих центров.

Амплитуду импульса заполнения выбирают также с учетом того, глубокие центры какого типа носителей необходимо исследовать. Например, для *p*⁺-*n*-перехода глубокий акцепторный уровень в *п*-области можно частично заполнить дырками и перезарядить путем пропускания прямого тока. Очевидно, что ионизация дырочных ловушек (акцепторов) идет в ОПЗ в сторону уменьшения плотности положительного объемного заряда, расширения ОПЗ и уменьшения с течением времени по релаксационному закону барьерной емкости структуры C(t). Таким образом, донорные и акцепторные глубокие уровни легко различимы по полярности пиков РСГУ-спектра. Токовая РСГУ может с успехом применяться в тех случаях, когда емкость образца не зависит от напряжения (например, при исследовании *p-i-n*-диодов или структур на основе

полуизолирующего GaAs) [8,9]. Кроме того, возможность исследования коротких (доли миллисекунд) релаксационных процессов практически ограничена лишь быстродействием преобразователя ток-напряжение и аналого-цифрового преобразователя РСГУ-спектрометра, позволяет расширить диапазон измеряемых значений энергии ионизации в сторону более мелких центров по сравнению с емкостной спектроскопией, поскольку быстродействие последней ограничено временем уравновешивания мостового преобразователя емкость-напряжение и составляет в лучшем случае сотни мкс.

Выводы. Разработана методика определения энергии ионизации равномерно распределенных ГЦ в полупроводниковых барьерных структурах с неоднородным легированием базы с помощью токовой РСГУ. Методика отличается повышенной экспрессностью измерений и точностью на уровне существующих аналогов. Применение рассмотренного способа определения энергии ионизации глубоких центров позволяет сократить время проведения исследований в два раза и более. Погрешность измерения энергии ионизации глубоких центров не превышает 0,03 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования (РЦЗМкп) при ФГБОУ ВПО «РГРТУ» в НОЦ неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе.

Библиографический список

1. Lang D.V. Space charge spectroscopy in semiconductors // Thermally Stimulated Relaxation Processes in Solids. – New York, 1979. – P. 93 – 133. 2. *Thurzo I., Gmukova K.* On the theory of current DLTS // Acta Phys. Slov. -1984. Vol. 4. No 1-P. 217 -223.

3. Вишняков Н.В., Гудзев В.В., Зубков М.В., Литвинов В.Г. Патент на изобретение № 2431216 «Способ определения энергии ионизации глубоких уровней в полупроводниковых барьерных структурах и устройство для его осуществления» Заявка № 2010124341. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 октября 2011 г.

4. Гудзев В.В., Зубков М.В., Литвинов В.Г. Особенности определения энергии ионизации равномерно распределенных дефектов в полупроводниковых барьерных структурах // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 40. С. 75-79.

5. Зубков М. В. Определение концентрации глубоких центров с учетом полевой зависимости времени релаксации тока // Электронная техника. Сер.10. Микроэлектронные устройства. Вып. 6(78), 1989. – С.42-45.

6. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. – М.: Мир, 1984.– 456 с.

7. Денисов А.А., Лактюшкин В.Н., Садофьев Ю.Г. Релаксационная спектроскопия глубоких уровней // Обзоры по электронной технике. Сер.7. Вып. 15 (1141). – М.: ЦНИИ «Электроника», 1985. 52 с.

8. Гришанкина Н.В., Литвинов В.Г., Гудзев В.В., Рыбин Н.Б. Исследование диодных структур на основе Si и a-Si:Н методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней в режимах эмиссии и захвата // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2011. № 37. С. 72-80.

9. Vladimir G. Litvinov, Nikolay V. Vishnyakov, Valery V. Gudzev, Vladislav G. Mishustin, Sergey M. Karabanov, Sergey P. Vikhrov Measuring Complex for Analysis of Recombination Deep Traps in Semiconductor Solar Cells. Proceedings of the 2015 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT), Seville, Spain, March 17-19, 2015. P. 1071-1074.

УДК 537.311.4

Н.В. Вишняков, Ю.В. Воробьев, Д.С. Кусакин, С.И. Мальченко, А.Д. Маслов

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОДЯЩЕГО ЗОНДА АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА И ИССЛЕДУЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ТОЧЕЧНОГО КОНТАКТА МЕЖДУ НИМИ

Представлены математические соотношения, описывающие электрические свойства точечного контакта зонда атомно-силового микроскопа и исследуемой поверхности. Проанализированы основные физические модели, описывающие электрические и механические свойства точечных контактов. Показано, что, используя приведенные в работе математические соотношения, физические параметры зондового датчика атомно-силового микроскопа и исследуемой поверхности, можно рассчитать электрическое сопротивление соответствующего точечного контакта.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, проводящий зондовый датчик, электрическое сопротивление, контактное сопротивление.

Введение. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) — один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхностей твердых тел с высоким пространственным разрешением. В основе работы атомно-силового микроскопа лежит силовое взаимодействие между зондом и исследуемой поверхностью. Для регистрации этого взаимодействия используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с остроконечным зондом диаметром ~ 50 нм на конце. В процессе работы зонд находится в постоянном контакте с исследуемой поверхностью, что открывает возможности для локальной характеризации электрофизических свойств объектов исследования. В частности, в настоящее время применяется однозондовый метод сопротивления растекания, заключающийся в измерении тока через контакт зонда с поверхностью при их относительном перемещении. Результатом измерений является карта распределения величины электрического тока по исследуемому участку поверхности. Локальная величина тока позволяет судить о локальной проводимости образца. Однако получение конкретных данных относительно величины электропроводности является затруднительным в силу неизвестных параметров электрического контакта.

Целью работы является получение математического соотношения, описывающего взаимосвязь электрофизических и механических параметров зонда атомно-силового микроскопа и исследуемой поверхности с величиной контактного электрического сопротивления между ними.

Теоретическая часть. Рассмотрим классическую модель точечного электрического контакта. Рассмотрим две полубесконечные проводящие плоскости σ_1 и σ_2 , разделенные тонким диэлектрическим барьером с круглой апертурой радиусом *r* (рисунок 1). При приложении электрического напряжения между поверхностями в системе через апертуру протекает электрический ток.

В макроскопическом режиме (рисунок 2, а), когда длина свободного пробега электронов *l* много меньше *r*, сопротивление точечного контакта рассчитывается по формуле, полученной Дж. К. Максвеллом для случая круглой формы контакта и бесконечно удаленных электродов [1]:



Рисунок 1 – Апертура точечного электрического контакта

Здесь предполагается, что оба соединенных апертурой объема имеют одинаковое значение σ , либо величина проводимостей одной из поверхностей значительно меньше второй. Величина сопротивления также не зависит от объема материала проводящих поверхностей, так как основной вклад в нее вносит область непосредственно вблизи контакта.



Рисунок 2 – Макроскопический (а) и микроскопический (б) случаи точечного контакта

Если электропроводности обеих областей отличаются, то эффективное значение σ в формуле (1) находится из соответствующих контактирующим материалам значений σ_1 и σ_2 как [2]:

$$\sigma = \frac{2}{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}}.$$
 (2)

Теперь рассмотрим микроскопический случай. При этом средняя длина свободного пробега электронов соизмерима с размером контакта. Длина свободного пробега в металлах рассчитывается из представлений о проводниках как о свободном электронном газе [2].

$$l = \sigma \frac{m_e v_F}{N_e e^2} \tag{3}$$

$$v_F = \sqrt{\frac{2eE_F}{m_e}} \tag{4}$$

$$N_e = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} \left(eE_F\right)^{\frac{3}{2}},\tag{5}$$

где m_e — масса электрона; v_F — скорость Ферми; N_e — электронная плотность (число электронов в единице объема свободного электронного газа); e — элементарный заряд; E_F — энергия уровня Ферми в эВ; h — постоянная Планка.

Так, для платины — наиболее распространенного материала покрытия проводящих зондовых датчиков ACM — рассчитанное значение длины свободного пробега составляет 9,6 нм. Радиус закругления проводящего зонда ACM современного зондового датчика составляет не менее 35 нм [3], поэтому в случае ACM применение формулы (1) для оценки контактного сопротивления ограничено.

Ю.В. Шарвин предложил способ расчета контактного сопротивления в случае, когда средняя длина свободного пробега электронов много больше размеров контакта [4]. В этом случае задачу нахождения контактного сопротивления можно решать как задачу о течении разреженного газа через круглое отверстие, размеры которого меньше длины свободного пробега молекул в газе (так называемый процесс эффузии) [5]. В соответствии с таким представлением об электропроводности точечного контакта в работе [4] было получено следующее соотношение для его активного сопротивления:

$$R_{S} = \frac{4}{3} \frac{l}{\sigma S},$$
 (6)

где *S* — площадь контакта.

Рассмотренные модели Максвелла и Шарвина представляют собой два предельных случая. При $l \ll r$ пользуются выражением Максвелла, а при $l \gg r$ — выражением Шарвина.

«Переходной» режим, при котором средняя длина свободного пробега носителя соизмерима с размерами контактной области, исследовался в работе [6]. Выражение для сопротивления точечного контакта для широкого диапазона значений соотношения между длиной свободного пробега электронов и размерами контактной области выглядит следующим образом:

$$R\left(\frac{l}{r}\right) = R_S + \gamma\left(\frac{l}{r}\right)R_M.$$
 (7)

Здесь соотношение K = l/r обозначает соотношение средней длины свободного пробега носителей в материале электродов и называется числом Кнудсена [7], по аналогии с теорией движения разреженных газов. Функция $\gamma(K)$ интерполирующая функция, принимающая значение 1 при $K \rightarrow 0$. Аппроксимация функции γ , полученная в работе [6] и описывающая действительное значение с точностью 1%, вычисляется следующим образом:

$$\gamma(K) = \frac{1 + 0.83K}{1 + 1.33K}.$$
(8)

Комбинируя выражения (1), (6) и (7) для случая круглой контактной области, получаем выражение для сопротивления точечного контакта:

$$R = \frac{1}{\sigma r} \left(\frac{4}{3\pi} K + \frac{1}{2} \gamma(K) \right).$$
(9)

Для случая расчета контактного сопротивления между разнородными материалами в [2], наряду с (2), предложены следующие замены:

$$\frac{l}{\sigma} = \frac{1}{2} \left(\frac{l_1}{\sigma_1} + \frac{l_2}{\sigma_2} \right), \tag{10}$$

$$\frac{\gamma(K)}{\sigma} = \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma(K_1)}{\sigma_1} + \frac{\gamma(K_2)}{\sigma_2} \right).$$
(11)

Используя подстановки (10) и (11) в (9), получаем выражение (12) для расчета контактного сопротивления в случае контакта разнородных материалов в зависимости от радиуса контакта:

$$R = \frac{1}{r} \left[\frac{2}{3\pi} \left(\frac{K_1}{\sigma_1} + \frac{K_2}{\sigma_2} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{\gamma(K_1)}{\sigma_1} + \frac{\gamma(K_2)}{\sigma_2} \right) \right].$$
(12)

Как показывает формула (12), активное сопротивление точечного электрического контакта зависит от его размеров. Однако само нахождение размеров контактной области поверхности является далеко не тривиальной задачей. Развитие теории контакта двух твердых тел началось в конце IXX века с работ Генриха Герца [8]. Современные теории описывают контакт двух гладких тел в зависимости от силы, действующей между ними, учитывая также адгезионные взаимодействия на контакте. Кроме того, в связи с развитием технологии МЭМС в последнее десятилетие развиваются теории контакта тел с шероховатыми поверхностями [9].

Ниже рассматриваются несколько теорий механического контакта между двумя упругими телами и их применимость к описанию контакта зонда ACM с поверхностью.

В модели Герца [10] рассматривается контакт упругой сферы и плоскости. В этой теории не учитываются слабые взаимодействия между поверхностями, такие как силы Ван-дер-Ваальса и силы адгезии. В этой модели также предполагается, что радиус контакта много меньше радиусов кривизны контактирующих тел. Силами трения также пренебрегают. Зависимость параметров контакта от материалов контактирующих тел учитывается в значении *приведенного модуля Юнга*:

$$\frac{1}{E} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2} \right), \tag{13}$$

где v_i и E_i — коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала. Геометрическая форма тел описывается *приведенным радиусом кривизны*:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2},\tag{14}$$

где *C_i* — радиус кривизны тела в точке контакта.

В соответствии с моделью Герца зависимость радиуса контакта *r* от приложенной нормально силы *F* рассчитывается по формуле:

$$r = \left(\frac{CF}{E}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
 (15)

Модель Герца распространена в технике ACM, так как достаточно хорошо описывает контакт зонда с поверхностью при высоких силах взаимодействия либо при низкой адгезии [10].

В модели Джонсона-Кендалла-Робертса (JKR) при описании контактной области учтено действие сил адгезии между телами на участке их соприкосновения [10]. Было показано, что радиус контакта имеет отличные от нуля значения даже при некотором удалении прежде контактирующих поверхностей друг от друга. Это объясняется возникновением «мостика», соединяющего тела, под действием сил адгезии поверхностей друг к другу. В соответствии с определениями (13) и (14) радиус контактной области находится по формуле [10]:

$$r = \left[\frac{C}{E}\left(F + 3\pi CW + \sqrt{6\pi CWF + (3\pi CW)^2}\right)\right]^{\frac{1}{3}}$$
(16)

Здесь W — удельная работа сил адгезии (Дж/м²). Она вводится через значение силы адгезии F_A следующим соотношением:

$$F_A = \frac{3}{2}\pi CW.$$
(17)

Наличие силы адгезии, действующей на обе поверхности в точке контакта, приводит к тому, что площадь контакта имеет отличное от нуля значение даже в отсутствие внешней нагружающей силы F [см. выражение (16) для F = 0].

Данная теория хорошо описывает контакт

двух упругих тел при наличии высокой адгезии их поверхностей друг к другу, их низкого коэффициента трения и достаточно большого радиуса кривизны [10].

Теория, введенная Б.В. Дерягиным, В.М. Муллером и Ю.П. Тороповым (DMT) [10], схожа с теорией Герца, но в дополнение к внешней нагружающей силе *F* учитывает также силы, действующие между телами вне контактной области. Выражение для силы адгезии в данном случае имеет вид:

$$F_A = 2\pi CW . \tag{18}$$

Радиус контактной области находится как:

$$r = \left[\left(F + F_A \right) \frac{C}{E} \right]^{\frac{1}{3}}.$$
 (19)

Данная модель соответствует системе с малыми радиусами кривизны контактирующих тел и слабым адгезионным взаимодействием их поверхностей [10].

Сила адгезии, действующая между контактирующими поверхностями, задается через удельную энергию *W*. Ее физический смысл состоит в том, что энергия, необходимая для удаления двух плоскостей единичной площади из точки их соприкосновения на бесконечное расстояние, равна:

$$\Gamma = \frac{1}{2}W.$$
 (20)

В то же время значение Γ может быть введено через постоянную Хамакера A_H [2]. Так, для двух плоских поверхностей имеем:

$$\Gamma \approx \frac{A_H}{4\pi d^2},\tag{21}$$

где *d* — среднее межатомное расстояние контактирующих материалов. Постоянная Хамакера зависит от типа взаимодействующих материалов (а именно, их атомной поляризуемости и плотности) и имеет значение ~ 1 эВ для большинства твердых тел (типичное для керамики значение 1,9 эВ, для полимеров — 25 мэВ) [11].

Для приближенного вычисления постоянной Хамакера в системе «зонд ↔ среда ↔ поверхность» можно воспользоваться макроскопической теорией Лифшица [11]. Для случая, когда средой выступает воздух или вакуум, а контактирующие тела изготовлены из одного материала, выражение для вычисления постоянной Хамакера имеет вид:

$$A_{H} \approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\right)^{2} + \frac{3h\nu_{e}}{16\sqrt{2}} \frac{\left(n^{2} - 1\right)^{2}}{\left(n^{2} + 1\right)^{3/2}}, \qquad (22)$$

где ε и *п* —диэлектрическая проницаемость и индекс преломления материала; v_e — частота нижнего электронного перехода (около 3×10^{15} Гц).

Выражение для силы взаимодействия между поверхностями двух тел (имеется в виду взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса) зависит от их формы. Для тел из одного и того же материала характер взаимодействия всегда притягивающий, что выражается в положительном знаке постоянной Хамакера [см. выражение (22)]. Так, для двух сфер величина силы взаимодействия выражается как [12]:

$$F = \frac{2A_H C^3}{3D^2 (D + 2C)^2},$$
 (23)

где *С* — приведенный радиус кривизны, задаваемый выражением (14); *D* — расстояние между поверхностями на участке взаимодействия.

Учитывая особенности точечного контакта, представленные в рассмотренных моделях, можно перейти на случай контакта зонда ACM с исследуемой поверхностью. Пусть зонд находится в непосредственном контакте с поверхностью. В этом случае под величиной D понимают расстояние между соседними атомами контактирующих тел. Это значение оценивается по формуле [2]:

$$D = \frac{d}{2.5},\tag{24}$$

где *d* — среднее межатомное расстояние контактирующих материалов (типичное значение параметра *D* составляет 0,165 нм) [2].

В случае контакта зонда ACM и плоской поверхности значение C равно радиусу закругления острия зонда, который составляет единицы нанометров. В результате этого выполняется условие D << C, и формулу (23) при наличии непосредственного контакта между зондом ACM и поверхностью можно упростить [11]:

$$F_A = \frac{A_H C}{6D^2}.$$
 (25)

Пусть зонд закреплен на консоли жесткостью k_s . Тогда действие силы на зонд, согласно закону Гука, вызывает изгиб консоли, пропорциональный величине этой силы:

$$F_S = k_S \Delta x \,. \tag{26}$$

Таким образом, при удалении зондового датчика от поверхности ($\Delta x \uparrow$) сила адгезии остается постоянной [см. выражение (25)], а сила упругости балки постепенно повышается [см. выражение (26)]. При достижении ей значения силы адгезии произойдет отрыв зонда от поверхности:

$$F_{S}(\Delta x_{J}) = F_{A}, \qquad (27)$$

$$\Delta x_J = \left(\frac{A_H C}{6k_S D^2}\right)^{\frac{1}{3}}.$$
(28)

• /

Значение расстояния отрыва Δx_J может быть измерено по силовым кривым ACM с точностью до десятых долей нанометра. Поэтому по формуле (28) возможно нахождение постоянной Хамакера A_H методом ACM в приближении сферического зонда. Также открывается возможность контроля величины *C* во время измерительных экспериментов по силовым кривым отвода, так как при неизменном значении постоянной Хамакера $\Delta x_J = f(C)$.

Расчетная часть. Рассмотрим конкретный пример применения предложенного подхода для расчета контактного электрического сопротивления системы «проводящий зонд ACM \leftrightarrow поверхность». Пусть используется кремниевый зондовый датчик жесткостью k_S с проводящим покрытием из платины. Радиус закругления острия зонда обозначим C_P . Образец, представляющий собой графитовую пластинку, будем считать плоским, то есть $C_S = \infty$. Физические и геометрические параметры рассматриваемой системы, взятые из [11, 13], сведены в таблицу:

Параметры моделируемой системы

1 1 1	
Параметр	Значение
Радиус закругления острия зонда, <i>C</i> _P	35 нм
Модуль Юнга платины, <i>E</i> _{Pt}	147 ГПа
Коэффициент Пуассона платины, <i>v</i> _{Pt}	0.39
Удельное сопротивление плати- ны, ρ_{Pt}	1.06·10 ⁻⁵ Ом·см
Длина свободного пробега элек- трона в платине, <i>l_{Pt}</i>	9.6 нм
Модуль Юнга графита, <i>E</i> _{Pt}	18 ГПа
Коэффициент Пуассона графита, <i>v</i> _{Pt}	0.25
Удельное сопротивление графи- та, <i>р</i> _{Pt}	0.15 Ом см
Длина свободного пробега элек- трона в графите, <i>l</i> _{Pt}	25 нм
Постоянная Хамакера, А _Н	1 эВ
Минимальное расстояние между телами, <i>D</i>	0.165 нм

По формуле (23) получаем, что сила адгезионного взаимодействия на контакте в рассматриваемом случае равна 34.2 нН. График зависимости контактного радиуса от силы взаимодействия между зондом и поверхностью, рассчитанный по формуле (19), представлен на рисунке 3. Отрицательные значения силы взаимодействия соответствуют притяжению, положительные отталкиванию.



Рисунок 3 – Теоретическая зависимость контактного радиуса от силы взаимодействия

На основании полученной зависимости по формуле (12) можно рассчитать зависимость сопротивления контакта от величины силы взаимодействия. График зависимости показан на рисунке 4.



Рисунок 4 – Теоретическая зависимость контактного сопротивления от силы взаимодействия

Таким образом, типичное значение контактного сопротивления зонда ACM с графитом составляет несколько сотен килоом.

Анализ выражения (12) показывает, что при исследовании материалов, удельное сопротивление которых на несколько порядков выше удельного сопротивления материала зонда, вкладом последнего в контактное сопротивление можно пренебречь. В этом случае (12) может быть переписано в виде:

$$R = \frac{\rho_S}{r} \left[\frac{2l_S}{3\pi r} + \frac{1}{4}\gamma \left(\frac{l_S}{r}\right) \right],$$
 (29)

где ρ_S — удельное сопротивление исследуемого материала; l_S — средняя длина свободного пробега носителя заряда в нем. В рассматриваемом случае (см. таблицу) результат, который дает формула (29), отличается от значений, приведенных на рисунке 4, не более чем на 100 Ом.

Выводы. В работе получена теоретическая зависимость сопротивления точечного электрического контакта «проводящий зонд ACM ↔ поверхность» от силы прижима. Показано, что в случае высокоомного образца может применяться упрощенная формула (29). Расчетные зависимости позволяют оценивать вклад контактного сопротивления в общее сопротивление системы «зонд — образец» при реализации методик исследования электрофизических характеристик материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Воробьев, Ю. В. Методы исследования полупроводников / Ю.В. Воробьев, В.Н. Добровольский, В.И. Стриха. К.: Выща шк. Головнок изд-во, 1988.— 232 с.

2. *Sarid, D.* Exploring scanning probe microscopy with MATHEMATICA. Second, completely revised and enlarged edition / D. Sarid. Morlenbach: Strauss GmbH, 2007. 310 p.

3. NT-MDT Conductive Contact Probes. URL: http://ntmdt-tips.com/products/group/cont (07.04.2014).

4. *Sharvin, Y. V.* A Possible method for studying Fermi surfaces / Y.V. Sharvin // J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.). Vol. 48. 1965. P. 984–985.

5. Ландау, Л.Д. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика / Л.Д. Ландау, А.И. Ахиезер, Е.М. Лившиц. М.: МГУ. 1965. 405 с.

6. *Nicolic, B.* Electron transport through a circular constriction / B. Nicolic, P.B. Allen // Phys. Rev. B. Vol. 60. 1999. P. 3963–3966.

7. *Wexler, G.* The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry / G. Wexler // Proc. Phys. Soc. Vol. 89. 1966. P 927–941.

8. Contact mechanics. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_mechanics (07.04.2014).

9. *Persson, B.N.J.* Elastic contact between randomly rough surfaces: Comparison of theory with numerical results / B.N.J. Pearson, F. Bucher, B. Chiaia // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 184106–184112.

10. *Capella, B.* Force-distance curves by atomic force microscopy / B. Capella, G. Dietler // Surface Science Reports. 1999. Vol. 34. P. 1–104.

11. *Bhushan, B.* Springer Handbook of nanotechnology. 3rd rev. and ext. ed. / B. Bhushan. Würzburg: Stürtz GmbH. 2010. 1961 P.

12. Argento, C. Parametric tip model and forcedistance relation for Hamaker constant determination from atomic force microscopy / C. Argento, R.H. French // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. P. 6081–6090.

13. *Lide*, *D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition/ Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis. 2010. 2760 p.

УДК 621.387.3

П.Г. Воробьев, В.С. Зоркин, А.А. Кондрахин, Е.Г. Чуляева, Г.В. Мельничук ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИФРОВОЙ СИСТЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ЧАСТОТЫ ЗЕЕМАНОВСКИХ НЕ — NE ЛАЗЕРОВ

Приводятся результаты исследования работы цифровой системы стабилизации частоты двухчастотного зеемановского He–Ne лазера. Предложен метод моделирования цифровой системы стабилизации лазера с использованием рабочих характеристик активных элементов, который позволяет достоверно спрогнозировать работу лазера в режиме стабилизации.

Ключевые слова: *Не–Ne лазер, разностная частота, ЛГН–212–1М, эф*фект Зеемана, крутизна, дискриминационная кривая.

Введение. Двухчастотные стабилизированные лазеры с повышенной разностной частотой выпускаются фирмой Agilent Technologies (США) и ОАО «Плазма» (Россия) [1]. Традиционно стабилизация оптической частоты в таких лазерах осуществляется на основе метода равенства интенсивностей ортогонально поляризованных мод. Как известно, преимуществами метода стабилизации по равенству интенсивностей ортогонально поляризованных мод являются отсутствие уширения линии излучения, достаточная стабильность частоты, простота исполнения. Но в то же время существует проблема стабилизации лазеров типа ЛГН – 212 – 1М с разностной частотой свыше 3 МГц [2]. Она заключается в том, что практически все активные элементы при повышенной разностной частоте имеют Sобразную зависимость этой частоты от расстройки резонатора (дискриминационную кривую) [3, 4], а время ее существования при рабочей температуре активного элемента очень мало и составляет величину порядка 2 – 3 с.

Целью работы является исследование цифровой системы стабилизации частоты, на основе которой будут выявляться параметры, обеспечивающие оптимальную работу лазера.

Теоретические исследования. В настоящей статье рассматривается метод стабилизации лазеров с *S*-образной дискриминационной кривой по опорному значению разностной частоты.

S-образная зависимость разностной частоты от расстройки резонатора позволяет повысить стабильность оптической частоты за счет большей, по сравнению с другими типами дискриминационных кривых, крутизны.

За крутизну дискриминационной кривой принято значение *К*, вычисляемое по формуле:

$$K = \frac{\Delta f_p}{\Delta f_{onm}},\tag{1}$$

где Δf_p — изменение разностной частоты, Δf_{onm} — изменение оптической частоты.

Из формулы (1) мы можем выразить величину Δf_{onm} :

$$\Delta f_{onm} = \frac{\Delta f_p}{K}.$$
 (2)

Из выражения (2) видно, что с ростом крутизны дискриминационной кривой K уменьшается величина Δf_{onm} , т.е. высокие значения K позволяют более эффективно стабилизировать оптическую частоту лазера.

Как показали экспериментальные исследования, при наложении на активную среду продольного магнитного поля присутствует и поперечная составляющая, влияние которой на дискриминационную кривую наблюдается только в зоне максимального зеемановского расщепления контуров [3]. При этом крутизна дискриминационной кривой возрастает на порядок. На рисунке 1 представлены теоретически полученные зависимости крутизны дискриминационной кривой для активных элементов с различными потерями в оптическом резонаторе при различной напряженности продольного магнитного поля.

На рисунке 2 представлены те же самые зависимости, но с учетом проявляющегося влияния поперечной составляющей магнитного поля. Из рисунка видно, что влияние поперечной составляющей магнитного поля проявляется только при величине напряжённости не менее 320 Э. В противном случае зависимость ведёт себя аналогично ситуации, представленной на рисунке 1. Следовательно, для уменьшения Δf_{onm} целесообразно использовать систему с напряжённостью магнитного поля порядка 320 Э.



Рисунок 1 — Теоретическая зависимость крутизны дискриминационной кривой без влияния поперечного магнитного поля

Потери в резонаторе: А — 0.4 %; Б — 0.6 %; В – 0.8 %



Рисунок 2 — Теоретическая зависимость крутизны дискриминационной кривой с учетом влияния поперечного магнитного поля Потери в резонаторе: А — 0.4 %, Б — 0.6 %, В — 0.8 %

Экспериментальные исследования

Описание экспериментальной установки. На сегодняшний день с появлением быстродействующих цифровых устройств с повышенной разрядностью стало возможным создание систем управления с достаточной устойчивостью, точностью и надежностью для стабилизации повышенной разностной частоты методом, описанным далее.

Стабилизацию оптической частоты активных элементов лазера возможно осуществить косвенным методом, стабилизируя разностную частоту по опорному значению. Для этих целей разработана цифровая система стабилизации оптической частоты, осуществляющая управление основной подогревной спиралью в режимах прогрева и стабилизации. Использование монотонного участка зависимости разностной частоты от расстройки оптического резонатора в качестве дискриминационной кривой обеспечивает однозначность определения знака ошибки рассогласования и увеличение стабильности оптической частоты в серийно выпускаемых зеемановских лазерах.

Задачу управления можно сформулировать следующим образом. Дана физическая система или объект, управлять которыми необходимо за счет использования обратной связи. Выходная переменная (реакция объекта управления) изменяется в нужном направлении с помощью сигнала ошибки. Этот сигнал является разностью между реакцией объекта, измеряемой датчиком, и эталонным сигналом, определяющим желаемое значение выходной переменной системы.

В общем случае, для того чтобы система удовлетворяла определенным критериям качества, сигнал ошибки должен быть подвергнут некоторому преобразованию, которое осуществляется регулятором или корректирующим устройством, играющим роль фильтра. Критерии могут включать в себя следующие условия (но отнюдь не ограничиваются ими):

1) необходимость компенсации возмущений;

2) ограничение на величину установившейся ошибки;

3) желаемый вид переходных характеристик;

4) ограничения на чувствительность к изменению параметров объекта управления.

Конструкция двухчастотного зеемановского частотно-стабилизированного гелий – неонового лазера, функциональная схема которого представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 — Функциональная схема лазера: 1 — активный элемент, 2 — управляющая длиной резонатора спираль, 3 — дополнительная подогревная спираль, 4 — терморезистор, 5 — магнитная система, 6 — отклоняющая кварцевая пластинка, 7 — фотоприемник, 8 — фазовые пластины, 9 — коллиматор, 10 — стабилизатор тока активного элемента, 11 — высоковольтный источник питания, 12 — усилитель высокой частоты,

 13 — устройство стабилизации разностной частоты, включающее пропорционально-интегральнодифференциальный (ПИД) регулятор

Основным элементом лазера является активный элемент 1 длиной L=125 мм, генерирующий излучение на длине волны λ=0.632 мкм. Питание активного элемента осуществляется от высоковольтного источника питания 11, кроме того, в цепь катода включен стабилизатор тока 10, позволяющий устанавливать и поддерживать на заданном уровне ток активного элемента. Активный элемент установлен в магнитной системе 5, создающей продольное магнитное поле. Под действие магнитного поля генерируется двухчастотное излучение с ортогональными левой и правой круговыми поляризациями (нормальный эффект Зеемана). Излучение с выхода активного элемента поступает на кварцевую пластинку 6, которая 4 – 8 % мощности излучения отражает и направляет на фотоприемник 7, остальное излучение проходит через пластинку и попадает на фазовые пластинки 8. Фазовые пластинки выполнены из слюды и предназначены для преобразования круговых левой и правой поляризаций в линейные – вертикальную и горизонтальную. Далее излучение проходит через коллиматор 9, формирующий необходимый диаметр луча. Отраженное от пластинки 6 изучение попадает на фотоприемник 7, сигнал биений с которого поступает на усилитель высокой частоты (УВЧ) 12. УВЧ усиливает переменный сигнал, поступающий с фотоприемника, и преобразует его в сигнал прямоугольных импульсов с логическими уровнями ТТЛ и частотой, равной разностной частоте излучения. С выхода УВЧ сигнал разностной частоты поступает на интерфейсный разъем лазера, а также на вход устройства стабилизации частоты (УСЧ) 13. УСЧ осуществляет стабилизацию разностной частоты по опорному значению, предварительно записанному в память микроконтроллера УСЧ при настройке. Такое решение позволяет повысить стабильность и воспроизводимость частоты, по сравнению с устройствами, в которых используется реальный опорный генератор, имеющий свою нестабильность. Базовым элементом УСЧ является микроконтроллер, выполняющий основные функции по измерению входного сигнала (разностной частоты), вычислению сигнала ошибки и формированию сигнала управления для управляющей длиной резонатора спирали 2, наматываемой на внешнюю оболочку активного элемента 1. Контроль основных параметров прибора осуществляется системой управления лазером на основе микроконтроллера. Данное устройство выполняет следующие функции: контроль наличия питающих напряжений, контроль наличия и величины тока активного элемента, контроль наличия сигнала разностной частоты и измерение ее номинала, измерение температуры излучателя, управление дополнительной подогревной спиралью 3, управление режимами работы лазера (прогрев/стабилизация), вывод необходимой диагностической информации на ЖК-дисплей.

Алгоритм работы системы управления представлен на рисунке 4. В работе [5] приведены принципы создания цифровых регуляторов.





мени интегрирования, T_d — постоянная времени дифференцирования, T_t — постоянная времени слежения, f_{on} — частота опорного сигнала, f_p — разностная частота

Измерение разностной частоты микроконтроллером устройства УСЧ осуществляется методом подсчета количества импульсов, поступающих на асинхронный счетчик контроллера за определенное время. Расчеты показывают, что для обеспечения относительной нестабильности оптической частоты не хуже 1.10-9 необходимо поддерживать разностную частоту с точностью ± 1 кГц, что выдвигает определенные требование к точности измерения разностной частоты. Для обеспечения точности измерения разностной частоты не хуже ± 100 Гц, время измерения частоты составило 0.01 с. С учетом того, что время, затрачиваемое микроконтроллером на вычисление сигнала управления управляющей спиралью, составляет приблизительно 0.002 с, при тактовой частоте контроллера 32 МГц получаем суммарное время, затрачиваемое на измерение разностной частоты и вычисление сигнала управления спиралью, около 0.012 с. В соответствии с этим получаем частоту выборки регулируемой величины (разностной частоты) 83.3 Гц.

Моделирование работы системы стабилизации частоты. Как любое устройство автоматического управления, разработанное устройство стабилизации частоты также требует настройки для работы с конкретным активным элементом. Для целей предварительной настройки системы стабилизации в данной работе предлагается анализ линейного алгоритма вычисления сигнала управления, использующего в качестве дискриминационной кривой зависимость разностной частоты от перестройки оптического резонатора при рабочей температуре излучателя лазера.

Функция зависимости разностной частоты от перестройки резонатора получается путем аппроксимации экспериментальной зависимости (измеренной в положительной области значений расстройки резонатора) полиномом 4-го порядка. На рисунке 5 показана экспериментальная зависимость разностной частоты от расстройки резонатора ξ и аппроксимирующая функция. За ноль отсчета перестройки резонатора принимается момент появления разностной частоты.



Рисунок 5— Аппроксимация экспериментальных данных:



На основе функции (3) проведено моделиро-

вание процесса установления разностной частоты цифровой системой стабилизации. Моделирование осуществлялось в среде *Visual Basic*. Результаты моделирования приведены далее.

Функция, которая описывает кривую, представленную на рисунке 5, имеет вид:

$$f_{p}(\xi) = -0.0295\xi^{4} + 2.6289\xi^{3} -$$

$$-82.009\xi^{2} + 1052.6\xi + 1141.6.$$
(3)

Алгоритм, моделирующий работу цифровой системы стабилизации.

Шаг 1. Ввод значений постоянных коэффициентов для цифрового ПИД – регулятора.

Шаг 2. Определение теплофизических постоянных и выбор начальной температуры системы.

Шаг 3. Выбор начального значения ξ , при этом задаются пределы существования разностной частоты, так как функция $f_p(\zeta)$ непрерывна, а для работы необходим только определенный участок функции, на котором разностная частота существует в реальности.

Шаг 4. Задается опорное значение разностной частоты.

Шаг 5. Вычисление значения разностной частоты $f_p(\xi)$ по формуле (3).

Шаг 6. Вычисление сигнала ошибки.

Шаг 7. Вычисление пропорциональной составляющей управляющего сигнала.

Шаг 8. Вычисление дифференциальной составляющей управляющего сигнала.

Шаг 9. Проверка интегрального насыщения.

Шаг 10. Вычисление интегральной составляющей управляющего сигнала.

Шаг 11. Вычисление «аналогового» значения управляющего напряжения.

Шаг 12. С помощью результата, полученного в п. 9, вычисляется установившаяся температура активного элемента по методике [6].

Шаг 13. Зная установившуюся температуру, вычисляется изменение длины активного элемента ΔL .

Шаг 14. По формуле (4) вычисляется расстройка резонатора ξ :

$$\xi = \frac{\Delta L}{L} \cdot f_{onm}. \qquad (4)$$

Шаг 15. Возвращение к п.5.

Так как при моделировании использовался циклический алгоритм, результаты моделирования представлены для каждой выборки *N*. У реального устройства интервал между выборками равен времени одного цикла программы управления и зависит от быстродействия используемого цифрового контроллера. По результатам проведённого моделирования можно судить о правильности выбранных параметров ПИД-регулятора.

На рисунке 6 показаны результаты моделирования. Из рисунка видно, что при опорном значении разностной частоты 3.5 МГц при разрядности системы 16 бит статическая (установившаяся) ошибка регулирования ест составила 64 кГц. В ПИД — регуляторах статическую ошибку регулирования компенсирует интегральная составляющая. Экспериментальные исследования показывают, что из-за большой инерционности тепловых процессов в излучателе стабилизированного лазера установка разностной частоты после перехода в режим стабилизации на опорное значение будет составлять около часа, поэтому необходимо стремиться минимизировать статическую ошибку. Это достигается за счет увеличения коэффициента усиления регулятора. Более того, уже при небольшом номере выборки N значение $f_p(\xi)$ приближается к значению $f_{on}(\xi)$. Это означает, что параметры ПИД — регулятора выбраны верно.



Рисунок 6 — Процесс установления разностной частоты (разрядность системы 16 бит) с оптимальными настройками

О неоптимальном выборе параметров ПИД — регулятора говорили бы следующие признаки:

1) превышение расчётным значением $f_p(\zeta)$ экспериментального значения $f_p(\zeta)$;

2) затягивание переходного процесса (при большом номере выборки N значение $f_p(\zeta)$ не выходит на постоянный уровень).

Рассмотрим случай уменьшения разрядности системы с 16 бит до 15 бит при прочих равных условиях.

На рисунке 7 видно, что статическая ошибка управления e_{cm} составила 423 кГц, что в реальном приборе может привести к исчезновению разностной частоты из-за ее ухода за пределы существования. Таким образом, уменьшение разрядности системы приводит к увеличению минимального шага управляющего спиралью напряжения. Для компенсации этого увеличения необходимо уменьшать коэффициент усиления системы, что приводит к увеличению статиче-

ской ошибки управления и ухудшению устойчивости системы.



Анализ полученных результатов позволил определить, что самым оптимальным в данном случае будет использование 16-разрядных чисел, что обеспечивает максимальный шаг дискретизации управляющего напряжения спирали $U_{\rm harp}_{max}/2^{16}$.

Увеличение шага дискретизации управляющего напряжения при частоте выборки информационного сигнала 83.3 Гц приводит к чрезмерному перерегулированию (изменению длины оптического резонатора), что может привести к исчезновению разностной частоты.

Заключение. Исследования показали, что разработанная цифровая система стабилизации оптической частоты обладает широкими возможностями по гибкой программной настройке алгоритмов регулирования без изменения схемного решения и позволяет стабилизировать оптическую частоту лазера на уровне 10⁻⁹ отн.ед.

Библиографический список

1. Обзор коммерческих стабилизированных гелий-неоновых лазеров. URL: http://www.repairfaq.org/sam/laserhst.htm (дата обращения 28.10.2013).

2. Сайт фирмы OAO «Плазма». URL: http://www.plasmalabs.ru/category/.

3. Воробьев П.Г., Чуляева Е.Г. Влияние магнитного поля на разностную частоту двухчастотного стабилизированного Не – Nе лазера // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 2 (44). С.82 – 86.

4. Гуделев В.Г., Клочко А.И., Ясинский В.М. Двухчастотный гелий-неоновый лазер во взаимноортогональных поперечных магнитных полях// Препринт №254. Минск 1981г. С.59.

5. Олссон Г., Пиани Д. Цифровые системы автоматизации и управления.- СПб.: Невский диалект. 2001. – 557 с.

6. Воробьев П.Г., Керносов М.Ю., Чуляева Е.Г., Кондрахин А.А., Мельничук Г.В. Методы измерения параметров частотно – стабилизированных лазеров // Фотоника. Вып. № 3. 2013. С. 36 – 39.