

ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 621.315.592

**А.В. Ермачихин, С.А. Кострюков, Д.С. Кусакин,
В.Г. Литвинов, Н.Б. Рыбин**

**ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДИОДА ШОТТКИ НА ОСНОВЕ
ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InGaAs/GaAs С КВАНТОВОЙ ЯМОЙ**

Рассматривается разработка и апробация методики исследования электрофизических характеристик полупроводниковых микро- и наноструктур с использованием спектроскопии низкочастотного шума. Проведены комплексные исследования и анализ вольт-амперных (I-V) и вольт-фарадных (C-V) характеристик диода Шоттки Au/GaAs/InGaAs/GaAs, содержащего квантовую яму, в диапазоне температур 20-300 К. Эти данные были использованы для измерения температурной и полевой зависимости спектральной плотности мощности (СПМ) низкочастотного шума (НЧ) диода. Обнаружена температурная и полевая зависимость вида СПМ, связанная с наличием квантово-размерной части в исследуемом диоде.

Ключевые слова: спектроскопия низкочастотных шумов, полупроводниковая диодная структура, спектральная плотность мощности, квантовая яма, C-V характеристика, I-V характеристика.

Введение. Флуктуации и шумы, возникающие в электронных твердотельных приборах, ограничивают динамический диапазон рабочих характеристик. Ими определяются как минимальный размер элемента, так и минимальная величина питающего напряжения [1]. С другой стороны, шумы содержат ценную информацию о динамическом поведении любой системы. Поэтому из анализа шумов можно сделать выводы о некоторых характеристиках системы, определить некоторые ее параметры. В этом случае шумы используются для получения полезной информации о состоянии системы, о протекающих в ней процессах, создающих шум как таковой. Диагностика НЧ шума является инструментом, который позволяет прогнозировать отказ электронного компонента на любом этапе его эксплуатации [2].

В настоящее время одним из перспективных методов исследования электрофизических свойств полупроводниковых структур является спектроскопия НЧ шума [3, 4].

Известны работы по исследованию дефектов с глубокими уровнями в полупроводниковых микроструктурах с помощью спектроскопии НЧ шума [5]. В настоящее время предметом интен-

сивных исследований электрофизических свойств являются диодные структуры с квантовыми ямами (КЯ). При этом основными методами исследования энергетического спектра электронных состояний служат спектроскопия адмиттанса, C-V характеристик, DLTS [6, 7]. Указанные методики применяются с использованием зачастую идеализированных физических моделей глубоких уровней, обладающих рядом ограничений. Например, анализ результатов измерений спектров адмиттансных и C-V характеристик сопровождается применением сложного самосогласованного решения уравнений Шредингера и Пуассона [8]. Метод DLTS основан на анализе температурной зависимости нестационарной емкости или электрического тока, но при этом используется равновесная статистика Шокли-Рида-Холла [9]. Применение этих методов позволяет измерять энергию активации процессов эмиссии и захвата носителей заряда (НЗ) в КЯ, рассчитывать величины разрывов разрешенных энергетических зон [10-12]. С другой стороны, необходимо разрабатывать методики применения других независимых методов исследования электрофизических свойств полупроводниковых наноструктур.

Поэтому для изучения энергетического спектра электронных состояний НЗ в полупроводниковых наноструктурах представляет практический интерес применение спектроскопии НЧ шума, поскольку можно обеспечить термодинамически равновесные условия измерений и попытаться обнаружить взаимосвязь измеренных спектров СПМ с наличием в диодной структуре квантово-размерной части. При изучении полупроводниковых структур с квантовыми ямами или точками необходимо учитывать их физические особенности. Проведению измерений спектров НЧ шума при различных температурах должен предшествовать анализ I-V и C-V характеристик. Этот анализ позволит выбрать требуемые режимы измерения спектров НЧ шума. При последовательной схеме подключения образца (рисунок 1) измерение I-V характеристик необходимо для расчета динамического сопротивления образца и падения напряжения на нем. Диапазон изменения постоянного напряжения источника при измерении спектров НЧ шума уточняется из C-V характеристик.

Цель данной работы – разработка комплексной методики исследования энергетического спектра электронных состояний НЗ в полупроводниковых диодных микро- и наноструктурах с использованием спектроскопии НЧ шума и исследование диода Шоттки на основе гетероструктуры InGaAs/GaAs с квантовой ямой.

Эксперимент. Для апробации разработанной в данной работе методики проведения комплексных исследований электрофизических свойств полупроводниковых структур применялась тестовая диодная структура Шоттки на основе гетероперехода InGaAs/GaAs с квантовыми ямами. Структура образца была следующая: на n+-GaAs подложке выращен методом эпитаксии из молекулярных пучков буферный слой n-GaAs толщиной 300 нм с уровнем легирования кремнием $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, затем барьерный слой n-GaAs толщиной 300 нм с уровнем легирования $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, далее в 5 нм обкладках нелегированных слоев GaAs выращен слой квантовой ямы $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As}$ толщиной 7 нм, после – покровный слой n-GaAs толщиной 400 нм с уровнем легирования $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Далее были сформированы с обратной стороны подложки омический контакт и со стороны покровного слоя круглые Au контакты Шоттки диаметром 475 мкм.

I-V характеристики в диапазоне температур 20-300 К (измерительная ячейка на базе криостата Janis CCS400/204N) измерялись электрометром Keithley 6517B, C-V характеристики – LCR-метром Agilent E4980A, а СПМ НЧ шума измерялась при помощи малошумящего усилителя

[13], схемы смещения напряжения с гальваническим источником питания и платы NI PCIe 6361 с NI BNC 2120. Напряжение шума измерялось по схеме, в которой образец был последовательно включен с источником напряжения (батарей) и измерительным резистором. Измерительно-аналитический комплекс схематично представлен на рисунке 2. Измерение I-V и C-V характеристик осуществлялось подключением образца к соответствующим измерительным приборам.

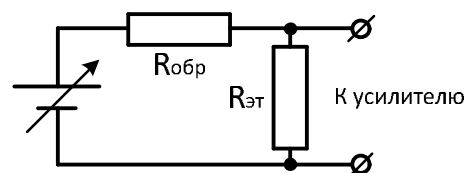


Рисунок 1 – Схема включения образца

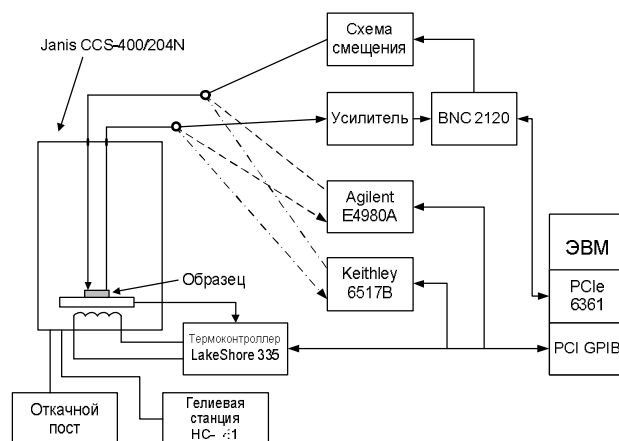


Рисунок 2 – Схема измерительного комплекса

Эксперимент проводился в несколько этапов: для выбора режимов измерения спектров НЧ шума вначале измерялись в диапазоне температур 20-300 К обратные I-V и C-V характеристики. Алгоритм проведения эксперимента представлен на рисунке 3. Данные C-V характеристики позволяют выбрать напряжение смещения на структуре таким образом, чтобы край (граница) слоя объемного заряда (CO3) не достигал слоя КЯ, находился в КЯ (напряжение смещения соответствовало примерно середине плато на C-V характеристике) и “выходил” за пределы КЯ.

I-V и C-V характеристики измерялись при условии, чтобы максимальный постоянный обратный ток через образец не превышал 500 нА. При превышении указанного значения тока напряжение на образце уменьшалось до нуля и происходил нагрев образца до следующей температуры. Ограничение по току осуществлялось для предотвращения пробоя диодной структуры. Опытным путем было установлено, что при понижении температуры при напряжении обратного смещения на диоде -6 В резкий рост обратного тока начинался примерно с величины 500 нА.

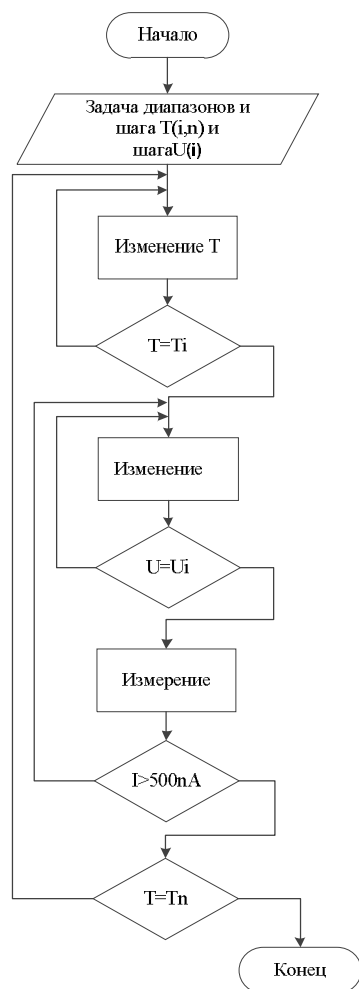


Рисунок 3 – Алгоритм измерений

В результате измерения I-V характеристик получился трехмерный массив данных. Зависимость I-V при различной температуре показана на рисунке 4. Из данного рисунка видно, что с увеличением температуры происходит увеличение напряжения, при котором достигается заданное ограничение по току 500 нА.

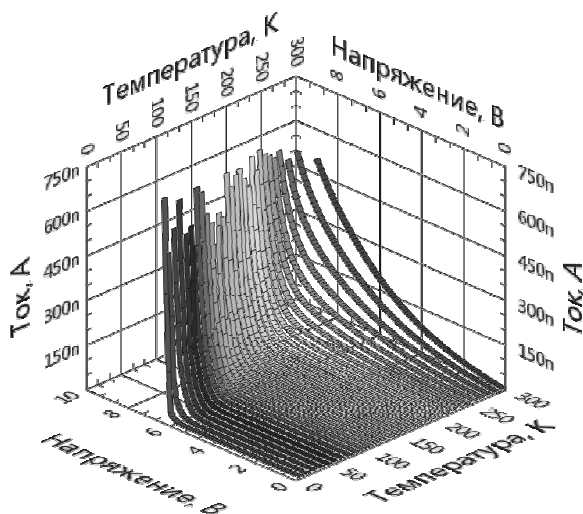
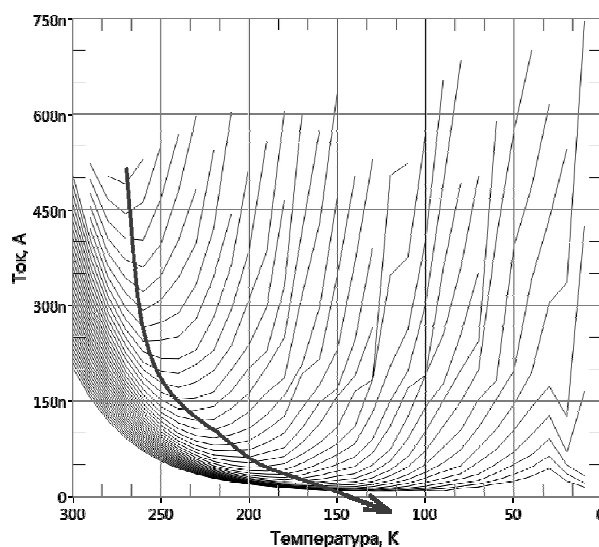


Рисунок 4 – I-V характеристики различных температур в диапазоне 20 – 300К

Если выводить данные в формате зависимости тока от температуры при фиксированном напряжении на образце, то получится график, показанный на рисунке 5. Здесь ломаная кривая со стрелкой показывает смещение минимума зависимостей $I(T)$ при уменьшении величины обратного напряжения на образце от -9,3 до -5,6 В. Такая температурная зависимость ВАХ может быть объяснена температурной зависимостью подвижности свободных носителей заряда в базе диодной структуры [14]. Далее ВАХ были использованы для расчета динамического сопротивления диода, зависимости напряжения на диоде от напряжения гальванического источника при различных температурах для измерения спектров НЧ шума в схеме на рисунке 1.

Рисунок 5 – Зависимости $I(T)$ при напряжениях на образце от -9,3 до -5,6 В, шаг 0,1 В

При измерении C-V характеристик при разных температурах получили поверхность, показанную на рисунке 6.

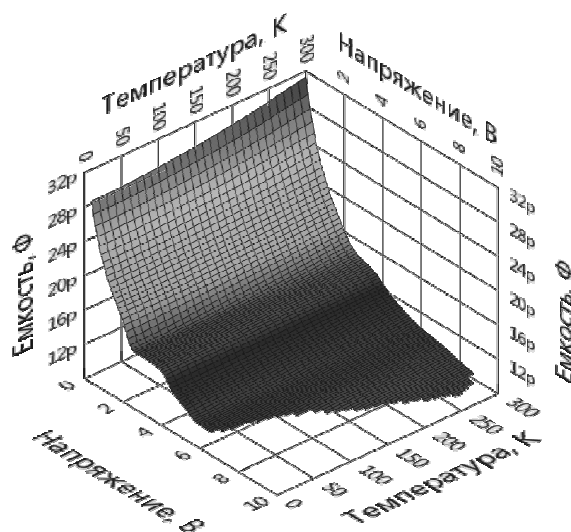


Рисунок 6 – C-V характеристики при различных температурах в диапазоне 20 – 300К

По результатам измерения С-V характеристик можно определить необходимый диапазон напряжений смещения при измерении СПМ НЧ шума. Из рисунка 7 видно, что границы КЯ соответствуют напряжению на структуре от -2,1 до -3,8 В при температуре 20 К. Более подробно о С-V измерениях данной диодной структуры написано в [6], где был проведен детальный анализ и расчет профиля концентрации свободных электронов. По мере повышения температуры ширина плато уменьшается, что соответствует уменьшению количества захваченных в КЯ электронов проводимости. Используя стандартную процедуру расчета энергии уровней размерного квантования в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины [8], были получены следующие величины: энергия основного уровня размерного квантования электронов, отсчитываемая от дна КЯ, равна 52 мэВ, энергия первого возбужденного уровня – 168 мэВ при глубине КЯ 172 мэВ для 22% содержания In в КЯ InGaAs [7]. Таким образом, в КЯ помещается только два уровня размерного квантования. Далее полученные данные были использованы для измерения спектров НЧ шума.

СПМ НЧ шума измерялись на частотах от 0,01 до 1000 Гц с шагом 0,01 Гц. В результате получены спектры шума на 27 температурных точках при 3 напряжениях, соответствующих положению края СОЗ с левой стороны от первой КЯ, в самой КЯ (напряжение, соответствующее

примерно середине плато на С-V характеристике) и за пределами КЯ. При напряжениях смещения, при которых КЯ начинала “заходить” в СОЗ, на спектрах СПМ наблюдалась температурная зависимость частоты излома (рисунк 8). Это позволило сделать предположение о взаимосвязи изменения температурной зависимости вида СПМ с участием в формировании шума КЯ. По спектрам СПМ определялась частота излома f_b (рисунк 8), а также вольт-шумовая характеристика (ВШХ) [1, 3, 4] при частоте 1 Гц (рисунк 9).

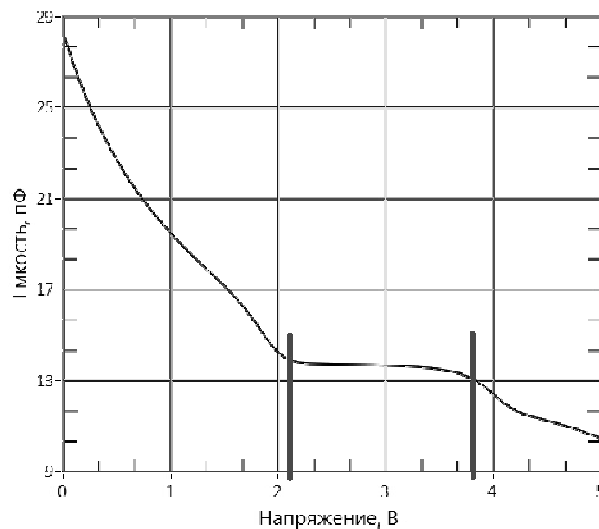


Рисунок 7 – Выделение границ плато на С-V характеристике при $T = 20$ К

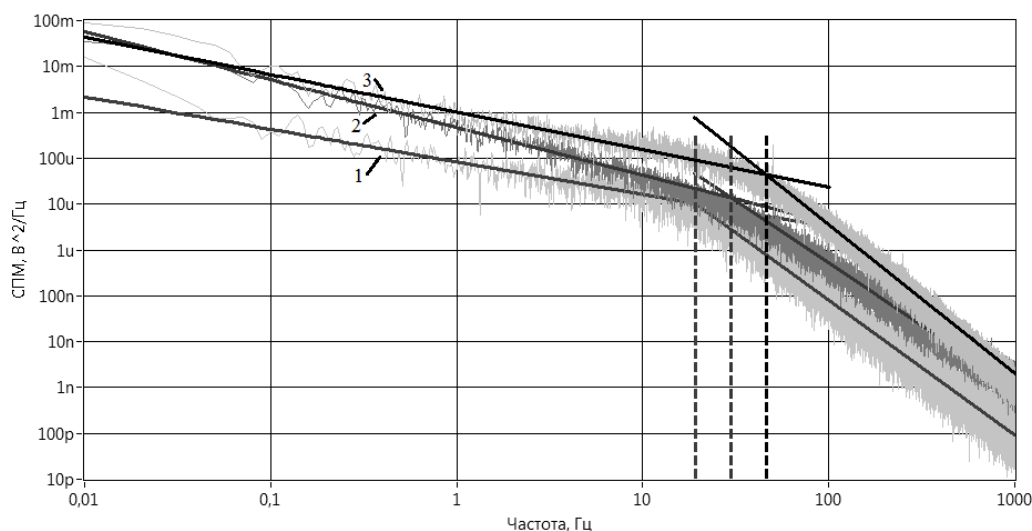


Рисунок 8 – Спектры СПМ при обратном смещении 6,3 В при температурах: 1 – 20 К, 2 – 100 К, 3 – 130 К

Как видно из рисунка 9, вне зависимости от приложенного к образцу напряжения ВШХ имеют примерно одинаковую форму убывающих с ростом температуры функций. Кривая, соответствующая напряжению на образце 1 В, заметно отделена от остальных. Из этого можно сделать предположение, что область полупро-

водника или покровного слоя, граничащая с металлургической границей GaAs-Au, не содержит большого количества дефектов вблизи границы раздела и в объеме или и вовсе является бездефектной. Тогда считается, что захват НЗ в активной поверхности не характерен данному диоду [15, 16], а меньшие значения СПМ для на-

пряжения 1 В являются следствием меньшей ширины СОЗ, при которой еще КЯ в нее не попадает, и соответственно меньшей средней концентрации свободных НЗ (согласно некоторым моделям возникновение НЧ шума в полупроводниковых приборах происходит за счет флуктуации числа НЗ [1, 17]). С увеличением обратного напряжения край СОЗ подходит вплотную к КЯ, средняя концентрация электронов проводимости увеличивается, что вызывает повышение уровня шумов в структуре. ВШХ для больших напряжений смещения хоть и разделены, но уже находятся ближе друг к другу. Хотя, конечно, нельзя полностью утверждать, что флуктуация подвижности НЗ [1, 17] не является одной из причин генерации шума.

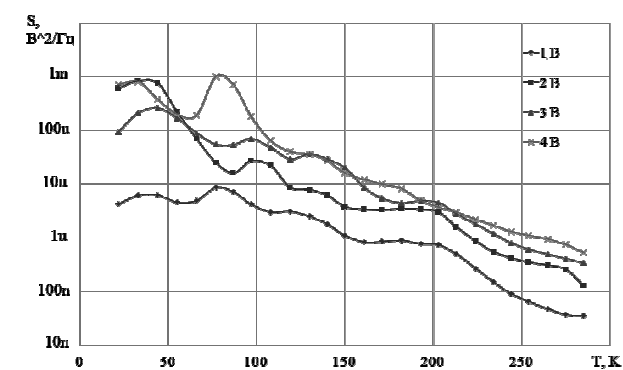


Рисунок 9 – Температурная зависимость ВШХ

Согласно [1, 3, 4] активационно-дрейфовой модели СПМ НЧ шума $S(\omega)$ как стационарного случайного процесса описывается суперпозицией ряда составляющих лоренцевой функции:

$$S(\omega) = C \int_0^d \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dx, \quad (1)$$

где интегрирование проводится по координате x в пределах толщины СОЗ (от 0 до d); ω – круговая частота; C – коэффициент пропорциональности; τ – время релаксации активационного процесса, которое может зависеть от x .

При этом излому СПМ соответствует выражение [3, 4]:

$$\omega\tau = 1. \quad (2)$$

В свою очередь, множители выражения (2):

$$\omega = 2\pi f_b, \quad (3)$$

$$\tau = \frac{1}{e_n}, \quad (4)$$

где e_n – средняя скорость эмиссии НЗ.

Используя (2), (3) и (4), получаем:

$$e_n = 2\pi f_b. \quad (5)$$

Применяя выражение (5), построены прямые Аррениуса в координатах $\lg(e_n)$ от $1/T$, которые показаны на рисунке 10.

Рассчитанные по углу наклона прямой Аррениуса энергии активации приведены в таблице. При этом использовалось выражение для скорости эмиссии НЗ [6]:

$$e_n = A \exp(-E_a / kT), \quad (6)$$

где A – не зависящий от температуры коэффициент, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура. Основным допущением в данном случае является отсутствие температурной зависимости предэкспоненциального множителя, хотя он должен зависеть от температуры и электрического поля, поскольку и то и другое будут влиять на заселенность уровней размерного квантования электронов в КЯ. Однако этот вопрос будет являться предметом дальнейших исследований.

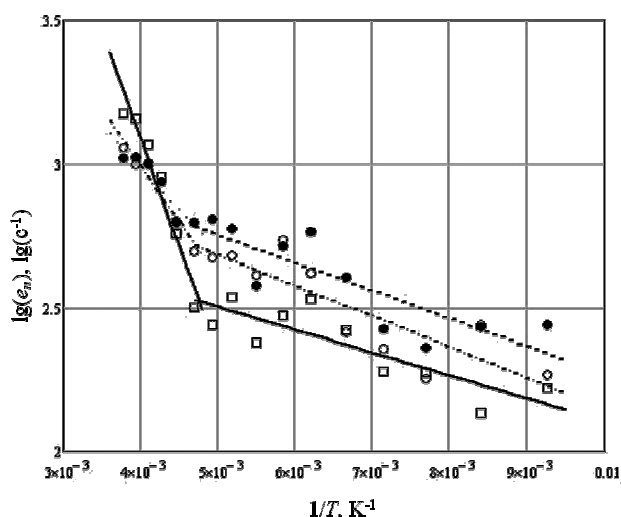


Рисунок 10 – Прямые Аррениуса:

□ – граница СОЗ касается КЯ, ○ – граница СОЗ в середине КЯ, ● – граница СОЗ за пределами КЯ

На температурной зависимости логарифма частоты излома СПМ можно выделить два линейных участка, по углу наклона которых определили энергии активации соответствующих процессов генерации НЧ шума (см. таблицу).

Таблица – Значения энергий активации

Положение края СОЗ:	E_{a1} , мэВ	E_{a2} , мэВ
касается КЯ	148	16
в середине КЯ	78	21
за пределами КЯ	58	19

Данные величины энергии активации могут характеризовать энергетический зазор между основным и первым возбужденным уровнями размерного квантования электронов в КЯ и краем зоны проводимости в барьерных слоях GaAs. Величина E_{a1} коррелирует с энергетическим положением основного уровня размерного квантования относительно края зоны проводимости в барьерных слоях. Очевидно, что минимальная

погрешность определения энергии по формуле (6) не может быть по порядку величины меньше kT . Первый возбужденный уровень размерного квантования практически совпадает с положением края зоны проводимости в слоях GaAs, поэтому малая величина E_{a2} может характеризовать участие в генерации НЧ шума первого возбужденного уровня. Увеличение напряжения на диоде приводит к понижению потенциального барьера для эмиссии и захвата электронов в КЯ, поэтому более надежной величиной для оценки величины разрыва зоны проводимости следует использовать $E_{a1} = 148$ мэВ, что соответствует случаю, когда край СОЗ касается КЯ.

Выводы. В работе разработана и апробирована комплексная методика исследования энергетического спектра электронных состояний НЗ в полупроводниковых диодных микро- и наноструктурах с использованием спектроскопии НЧ шума. Представлены результаты исследования тестового диода Шоттки Au/GaAs/InGaAs/GaAs, содержащего КЯ. Рассчитаны и показаны ФШХ при разных напряжениях смещения на образце и при различных температурах, а также выдвинуто предположение, что основной вклад в образовании НЧ шума в данной диодной структуре вносит флуктуация числа носителей заряда. Обнаружена температурная зависимость вида СПМ НЧ шума в полупроводниковой диодной структуре, обусловленная процессами генерации шума в квантово-размерной части. Рассчитана величина энергии активации процесса эмиссии электронов с основного уровня размерного квантования в КЯ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ 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. Авторы благодарят профессора Садофьева Ю.Г. и с.н.с. Здравейцева А.В. за приготовление тестового образца.

Библиографический список

1. Жигальский Г.П. Флуктуации и шумы в электронных твердотельных приборах. – М.: Физматлит, 2012. – 512 с.
2. Разуменко Д. Низкочастотные шумы электронных компонентов как инструмент для диагностики внутренних дефектов // Компоненты и технологии, 2008. № 9.
3. Холомина Т.А. Особенности процессов генерации НЧ шума в полупроводниковых барьерных структурах // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 39-2. С. 117-121.

4. Холомина Т.А., Кострюков С.А., Лактюшкин А.С. Исследование полупроводниковых барьерных структур методом спектроскопии низкочастотного шума // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2012. № 39-1. С. 74-78.

5. Scholz F., Hwang J.M., Schroder D.K. Low frequency noise and DLTS as semiconductor device characterization tools // Solid-State Electron. V. 31. № 2, 1988. P. 205-218.

6. Зубков В.И., Яковлев И.Н., Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Кучерова О.В., Черкасова В.Н. Анализ электростатического взаимодействия зарядов в множественных квантовых ямах InGaAs/GaAs методами спектроскопии адмиттанса // Физика и техника полупроводников. Том 48, вып. 7, 2014. С. 944-950.

7. Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Кусякин Д.С. DLTS исследование диода Шоттки на основе гетероструктуры InGaAs/GaAs с квантовой ямой // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 2(44). С. 91-96.

8. Зубков В.И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса. СПб.: ООО «Техномедиа» / изд-во «Элмор», 2007. 220 с.

9. Lang D.V. Deep level transient spectroscopy: a new method to characterize traps in semiconductors // J. Appl. Phys. V. 45, 1974. P. 3023-3032.

10. Литвинов В.Г., Гудзев В.В., Милованова О.А., Рыбин Н.Б. Релаксационная спектроскопия полупроводниковых микро- и наноструктур // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2009. № 30. С. 62-70.

11. Литвинов В.Г., Милованова О.А., Рыбин Н.Б. Определение концентрации носителей заряда в слабелегированных квантово-размерных структурах с зонной диаграммой второго типа // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2011. № 36. С. 75-81.

12. Litvinov V., Sadofyev Y., Rybin N., Kozlovsky V. Local study of the energy spectrum of electrons in CdSe/ZnSe QD structure by current DLTS cooperated with AFM // Phys. Stat. Sol. (c) V. 9. № 8-9, 2012. P. 1772-1775.

13. Ермачихин А.В., Кострюков С.А., Литвинов В.Г. Усовершенствование входного усилителя измерительно-аналитического комплекса спектроскопии низкочастотного шума // Труды VI всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Т. III. Рязань, 2013. С. 51-54.

14. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 632 с.

15. Lu W., Kumar V., Schwindt R., Piner E., and Adesida I. A comparative study of surface passivation on AlGaIn/GaN HEMTs // Solid-State Electron. V. 46. № 9, 2002. P. 1441-1444.

16. Vitusevich S.A., Petrychuk M.V., Danylyuk S.V., Kuraki A.M., Klein N., and Belyaev A.E. Influence of surface passivation on low-frequency noise properties of AlGaIn/GaN high electron mobility transistor structures // Phys. Stat. Sol. (a) V. 202. № 5, 2005. P. 816-819.

17. Hatzopoulos A.T., Arpatzanis N., Tassis D.H., Dimitriadis C.A., Templier F., Oudwan M., Kamari-nos G. 1/f noise characterization of amor-

phous/nanocrystal-line silicon bilayer thin-film transistors // Solid-State Electron. V. 51. № 5, 2007. P. 726-731.

УДК 621.384.82

Е.В. Мамонтов, В.В. Журавлев, В.Н. Двойнин

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫХ ВАРИАЦИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ДИСКРЕТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ МНОЖЕСТВА РЕЗИСТОРНО-ЕМКОСТНЫХ ДЕЛИТЕЛЕЙ НАПРЯЖЕНИЯ

Рассмотрен метод образования композиций полей с вариациями пространственно-временных распределений потенциала ионно-оптическими системами с планарными дискретными электродами из множества распределенных резисторно-емкостных делителей напряжения. Предложена технология дискретных планарных электродов с использованием диэлектрических подложек с двусторонними металлизированными покрытиями со специальной геометрией. Приведен пример реализации ионно-оптической системы с планарными дискретными электродами для образования двумерных линейных электрических полей радиочастотных масс-рефлектронов.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, ионно-оптические системы, суперпозиция полей, планарные дискретные электроды.

Введение. Для решения актуальных задач фокусировки, транспортировки и сепарации заряженных частиц, по энергиям и удельному заряду возникает необходимость в образовании композиций полей с различающимися пространственно – временными распределениями потенциала [1-5]. Образование суперпозиций полей с различающимися пространственными или временными распределениями потенциалов осуществляется системами из непрерывных эквипотенциальных электродов. Например, в квадрупольной масс-спектрометрии широко используются ионно-оптические системы (ИОС) из гиперболических электродов, позволяющие создавать суперпозицию статических и переменных полей с квадратичным распределением потенциала по двум или трем координатам [1]. Задача образования суперпозиций полей с различающимися распределениями статических и высокочастотных (ВЧ) потенциалов может быть решена путем расширения функциональных возможностей ИОС с планарными дискретными электродами, используемых во времяпролетных радиочастотных масс-анализаторах ионов для образования двумерных линейных ВЧ полей [6,7]. Решение задачи практической реализации ИОС с суперпозицией статических и переменных полей с различающимися пространственными распределениями потенциалов создает

предпосылки для разработки инновационных аналитических приборов. В [5] рассмотрена возможность использования таких ИОС для создания масс-спектрометров высокого разрешения с преобразованием Фурье.

Образование суперпозиций электрических полей системами планарных дискретных электродов. Известно [8], что задача образования электрических полей с распределением потенциала, описываемых гармоническими (удовлетворяющими уравнению Лапласа) функциями $\phi(x,y,z)$ в замкнутой области V может быть решена на основе принципа отвердения путем задания соответствующего распределения потенциала $\phi(\xi,\eta,\zeta)$ на границе $P(\xi,\eta,\zeta)$ этой области. Связь между распределениями $\phi(x,y,z)$ и $\phi(\xi,\eta,\zeta)$ устанавливается с помощью функции Грина [8]

$$\phi(x,y,z) = -\frac{1}{4\pi} \oint_Q \frac{d\sigma}{dn} \phi(\xi,\eta,\zeta) dQ, \quad (1)$$

где, $\sigma(\xi,\eta,\zeta)$ – функция Грина, n – нормаль к поверхности $P(\xi,\eta,\zeta)$.

Практическая реализация задачи ограничивается возможностями создания требуемого распределения потенциала $\phi(\xi,\eta,\zeta)$ на границах области $P(\xi,\eta,\zeta)$. Обычно задача решается с

помощью систем из непрерывных электродов, устанавливаемых по эквипотенциальным границам $P(\xi, \eta, \zeta)$ областей V .

Этот фундаментальный метод имеет ограничения при его реализации:

- применим для простых геометрий граничных поверхностей $P(\xi, \eta, \zeta)$ (плоскость, цилиндр, сфера, гипербола);
- не позволят образовывать комбинации полей с различающимися пространственно - временными распределениями потенциалов.

Способом устранения этих ограничений является пространственная дискретизация граничных поверхностей $P(\xi, \eta, \zeta)$, предполагающим использование ИОС из многоэлементных электродов с заданными на них дискретными распределениями потенциалов $\phi(x_i, y_j, z_k, t)$, где i, j, k – номера дискретных элементов ИОС по осям X, Y, Z . В этом случае для образования нужных распределений потенциалов $\phi(x, y, z)$ в рабочих областях V могут использоваться дискретные электроды с простой геометрией.

В электронной и ионной оптике известны применения планарных и цилиндрических дискретных электродов для образования статических электрических полей [1,2,3]. Требуемые распределения потенциалов на дискретных электродах в этих случаях создаются с помощью высокоомных резисторных делителей напряжения. Задача существенно усложняется при образовании с помощью дискретных электродов радиочастотных электрических полей, когда из-за ухудшения частотных свойств использование резисторных делителей напряжения становится неэффективным. В этом случае задачи решают резисторно-емкостным делителем напряжения [9]. При использовании ИОС с радиочастотными электрическими полями для аналитических целей точность и стабильность параметров совокупности ВЧ на напряжений, устанавливаемых на элементах дискретных электродов в диапазоне от единиц В до десятков кВ, должна быть на уровне $10^{-3} \div 10^{-4}$. Традиционные делители ВЧ напряжений из отдельных емкостных элементов не решают эту задачу. Нами предложен способ образования линейных ВЧ электрических полей, предполагающий интегрирование систем параллельных емкостных делителей в структуры планарных дискретных электродов [10].

Пары планарных электродов (рисунок 1) с дискретными распределениями потенциалов $\phi_1(-x_a, y_i, z_j)$ и $\phi_2(x_a, y_i, z_j)$ при условии $\Delta y \ll y_a, \Delta z \ll z_a$ позволяют образовывать трехмерные гармонические поля $\phi(x, y, z)$ с отно-

сительной погрешностью $\delta_\phi < 10^{-3}$ в рабочих областях $|x| < x_a - \Delta y, |y| < y_a - 2x_a, |z| < z_a - 2x_a$, где $2x_a, 2y_a, 2z_a$ – размеры ИОС, $\Delta y, \Delta z$ – шаг дискретности электродов по осям Y и Z . Принимая во внимание, что производная функция Грина по нормали для полуплоскости имеет вид [8]

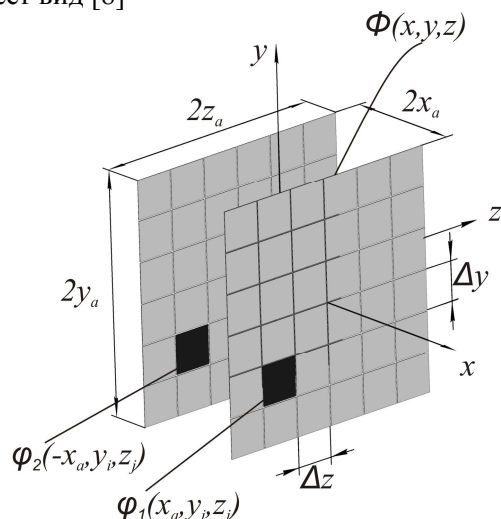


Рисунок 1 – схема ионно-оптической системы с планарными дискретными электродами

$$\frac{\partial \zeta}{\partial n} = \frac{2x}{r^3}, \quad (2)$$

где $r = \sqrt{(x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + (z - \zeta)^2}$, для распределения потенциала в рабочей области ИОС имеем:

$$\phi(x, z) = \frac{\Delta y \Delta z x}{2\pi} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\phi_{1ij}}{\sqrt{[(x - x_a)^2 + (y - y_a)^2 + (z - z_a)^2]^3}} + \frac{\phi_{2ij}}{\sqrt{[(x + x_a)^2 + (y + y_a)^2 + (z + z_a)^2]^3}} \right\}. \quad (3)$$

Формирование распределений ВЧ потенциалов ϕ_{1ij}, ϕ_{2ij} на дискретных элементах осуществляется с помощью встроенных в планарные электроды параллельной системы емкостных делителей напряжения. Для этого планарные электроды выполняются на плоских керамических подложках толщиной $d \ll y_a, z_a$ с нанесенными двухсторонними металлизированными покрытиями. Полеобразующие дискретные поверхности электродов выполняются в виде металлизации размерами $\Delta y, \Delta z$ по осям Y и Z , изолированных друг от друга малыми проме-

жутками $h \ll \Delta y, \Delta z$ (рисунок 2). На обратные стороны электродов нанесены $m/2$ пар изолированных друг от друга проводящих поверхностей специальной геометрии. Между поверхностями каждой пары приложены ВЧ напряжения $U_{1,2}(t) = \pm V \cos(\omega t)$. Между двухсторонними проводящими поверхностями образуется два множества емкостей $\{C_1\}, \{C_2\}$ с величинами C_{1ij}, C_{2ij} , зависящими от площадей перекрытия S_{1ij}, S_{2ij} дискретных элементов с заземленными и потенциальными поверхностями обратной стороны электродов (рисунок 2,а). Пары емкостей

C_{1ij}, C_{2ij} образуют параллельную систему делителей ВЧ напряжения (рисунок 2,б). При условии малости зазора между элементами $h \ll \Delta y, \Delta z$ суммарная емкость дискретных элементов остается постоянной

$$C_{1ij} + C_{2ij} \cong C_0, \quad (4)$$

где $C_0 \approx \varepsilon \varepsilon_0 \Delta y \Delta z / d$, ε – относительная диэлектрическая проницаемость пластины.

Из эквивалентной схемы рисунок 2,б получаем зависимость ВЧ потенциалов на дискретных элементах полеобразующей поверхности электрода от площади перекрытия S_{2ij}

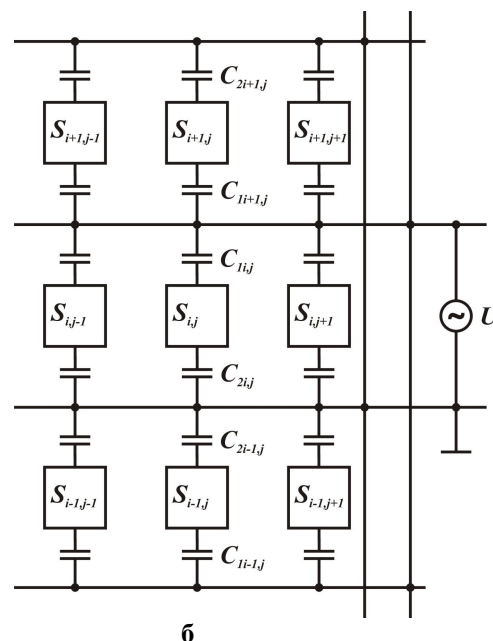
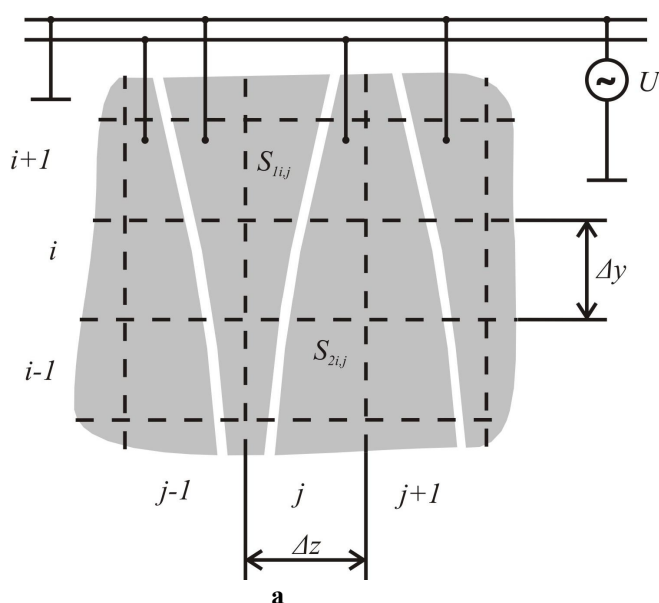


Рисунок 2 – Фрагмент планарного дискретного электрода с распределенными емкостными делителями ВЧ напряжения: а – проводящие покрытия электрода, пунктир – границы покрытий полеобразующей поверхности, фон – покрытия обратной стороны; б – эквивалентная схема электрода

$$U_{ij} = U \frac{C_{2ij}}{C_{1ij} + C_{2ij}} = \frac{U}{S_0} S_{2ij}, \quad (5)$$

где $S_0 = S_{1ij} + S_{2ij}$. Из (5) следует, что требуемые распределения потенциалов U_{ij} на полеобразующих поверхностях планарных дискретных электродах могут формироваться геометрией металлизированных покрытий обратных поверхностей электродов. Статические потенциалы на дискретных элементах без искажений ВЧ составляющих задаются высокоомными резисторными делителями.

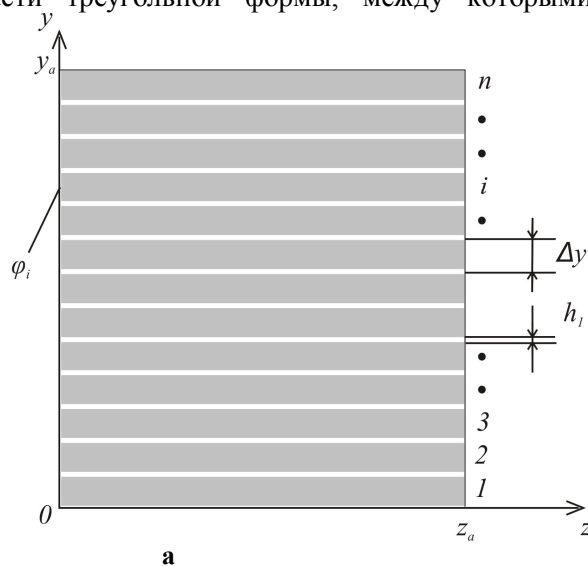
Принимая во внимание современные достижения в точности обработки диэлектрических подложек и нанесения на них проводящих покрытий можно говорить о возможностях создания на основе технологии планарных дискретных электродов инновационных ИОС с двумер-

ным и трехмерным ВЧ полями с точностью распределения потенциала на уровне $\delta_\phi < 10^{-3} \dots 10^{-4}$.

Примером практического приложения планарных дискретных электродов, реализуемых по технологии распределенных резисторно-емкостных делителей напряжения, могут быть ИОС радиочастотных масс-спектрометров, выполняющих функции времяпролетных масс-анализаторов немоноэнергетических ионов [5]. Механизм масс-разделения ионов по времени пролета реализуется в двумерных линейных ВЧ полях с пространственно-временным распределением потенциала вида [6].

$$\phi(x, y, z) = \frac{U(t)}{r_0^2} xy, \quad (6)$$

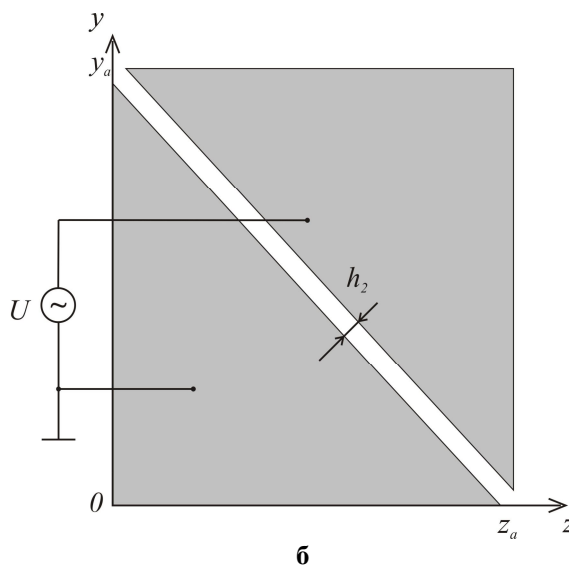
где r_0 – геометрический параметр ИОС. Эффективно задача образования полей с распределениями потенциала вида (6) решается ИОС с планарными, дискретными по одной координате, электродами. Геометрия проводящих покрытий электродов для этого случая приведена на рисунке 3. Полеобразующая поверхность состоит из $n = y_a / \Delta y$ параллельных оси Z изолированных друг от друга промежутком h_1 проводящих полосок шириной $\Delta y - h_1$. Проводящая поверхность обратной стороны электродов разделена изолирующим промежутком h_2 на две области треугольной формы, между которыми



приложено ВЧ напряжение $U(t)$. Элементы металлизированных покрытий обеих сторон электродов образуют параллельную систему емкостных делителей (рисунок 4), которые на полосках полеобразующей поверхности формируют дискретно-линейное по оси Y распределение потенциала

$$\varphi_i = U \frac{C_{2i}}{C_{1i} + C_{2i}} = \frac{U}{n} i. \quad (7)$$

Статические потенциалы на полеобразующей поверхности задаются высокоомными резисторными делителями, соединенными с проводящими полосками электродов.



**Рисунок 3 – геометрия металлизированных покрытий планарных дискретных электродов ИОС с двумерными линейными ВЧ электрическими полями:
а, б – полеобразующая и обратная стороны электродов**

Отметим достоинства рассмотренной технологии образования электрических полей планарными дискретными резисторно-емкостными делителями.

- конструктивная простота, технологичность, малые габариты;
- высокая точность образования электрических полей и слабая чувствительность к изменению геометрических параметров;
- возможность образования композиций полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциалов.

На рисунке 5 приведены фотографии образца планарного дискретного по одной оси электрода с распределенной системой параллельных резисторно-емкостных делителей с параметрами $y_a = 100 \text{ мм}$, $z_a = 100 \text{ мм}$, $\Delta y = 2 \text{ мм}$, $h_1 = 0.1 \text{ мм}$, $h_2 = 3 \text{ мм}$, $n = 50 \text{ мм}$. Электрод выполнен на керамической пластине из материала Al_2O_3 тол-

щиной 0.6 мм. ИОС из 2-х дискретных электродов используется в экспериментальном радиочастотном времяпролетном масс-анализаторе ионов.

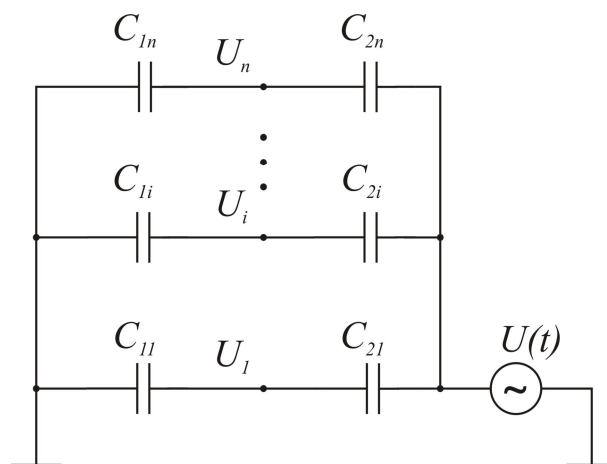
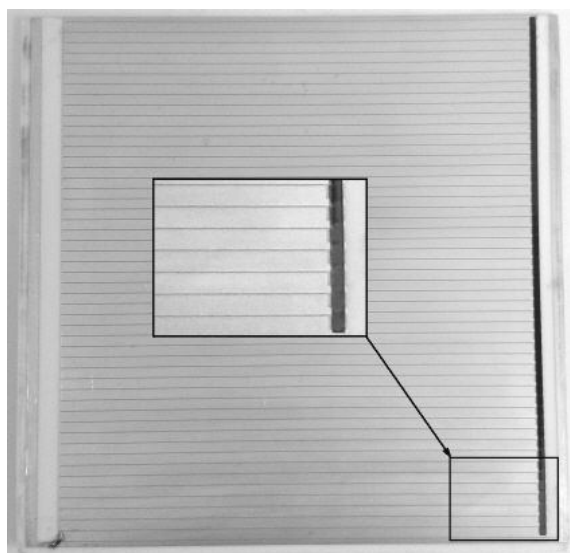
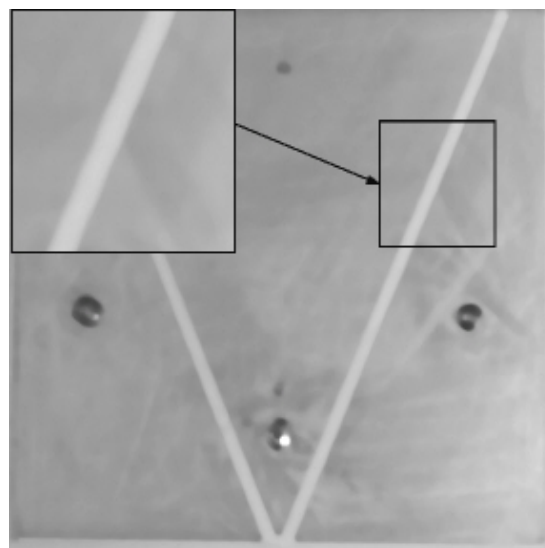


Рисунок 4 – эквивалентная схема планарного дискретного по оси Y электрода



а



б

Рисунок 5 – фотографии образца планарного дискретного электрода с множеством резисторно-емкостных делителей напряжения: а,б – полеобразующая и обратная стороны электрода

Заключение. Задачу образования композиций полей с вариацией пространственно-временных распределений потенциалов решают ИОС с планарными дискретными электродами. Для реализации таких систем предложена технология планарных дискретных электродов на основе множества распределенных резисторно-емкостных делителей напряжения. Технология позволяет создавать ИОС с суперпозицией статических и радиочастотных полей с вариацией распределений потенциала с точностью $\delta_\varphi < 10^{-3} \dots 10^{-4}$ и может быть использована для разработки инновационных аналитических приборов.

Библиографический список

1. Dawson P.H. Quadrupole Mass Spectrometry and its Application//Elsevier, Amsterdam. 1976. P.348.
2. A. Aliman and A. Glasmachers. A Novel Electric Ion Resonance Cell Design with High Signal-to-Noise Ratio and Low Distortion for Fourier Transform Mass Spectrometry // Mass Spectrometry. 1999. Vol 24 -№2. P. 1000-1007.
3. Li Ding, Ranjan Badheka, Zhengoto Ding, Hiroaki Nakanishi A Simulation Study of the Planar Electrostatic Ion Trap Mass Analyzer // Mass Spectrometry. 2013.-Vol.24.-№3.P.-356-364.

4. R. Craham Cooks and Thomas Mueller Through a Glass Darkly: Glimpses into the Future of Mass Spectrometry // Mass Spectrometry. 2013.-Vol.2.P. 1-10.

5. Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В., Журавлев В.В., Грачев Е.Ю. Ионная ловушка с суперпозицией линейных высокочастотных и однородных статических электрических полей // Научное приборостроение. 2014. –Т.24.-№1.-С.128-133.

6. Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В. Пространственно-временная фокусировка заряженных частиц в радиочастотных линейных электрических полях // ЖТФ. 2012. –Т.82. –Вып. 9.-С.63-68.

7. Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дубков М.В., Дягилев А.А. Радиочастотные ионно-оптические системы для фокусировки и времяпролетного масс-разделения заряженных частиц // Радиотехника. 2012. -№3. – С.75-80.

8. Миронов Н.Н., Костенко М.В., Левинштейн М.Л., Тиходеев Н.Н. Методы расчета электростатических полей. М.: Высшая школа, 1963.-С.415.

9. Гуров В.С., Мамонтов Е.В., Дягилев А.А. Электродные системы с дискретно-линейными распределением высокочастотного потенциала для масс-анализаторов заряженных частиц // Масс-спектрометрия. 2007. -№2. –с. 139-142.

10. Мамонтов Е.В. Способ образования двумерных линейных ВЧ электрических полей и устройство для его осуществления. Патент РФ №2497226. 2013.

УДК 543.51

В.В. Витухин, М.Ю. Судаков

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕЖИМА РЕЗОНАНСНОГО ВЫВОДА ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ МАСС В ЛИНЕЙНОЙ ЛОВУШКЕ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ T-TRAP

Продолжение комплексного исследования линейной ионной ловушки T-Trap[1] с простыми электродами, состоящей из плоских сегментов, сведенных к треугольной форме. Исследованы зависимости разрешающей способности спектра от массы ионов и скорости сканирования в режиме масс-селективного резонансного вывода с гармоническим питанием ВЧ. Далее, были проведены исследования влияния давления буферного газа на разрешающую способность и поиск оптимальной геометрии устройства при оптимизации параметров резонансного вывода ионов.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, ионная ловушка, масс-селективный резонансный вывод, T-Trap, буферный газ.

Введение. В наши дни масс-спектрометрия является важной сферой взаимодействия дисциплин, связанных с методом анализа вещества, столь важным для современной аналитической науки. Данный метод исследования широко используется во многих областях в связи с его высокой скоростью, чувствительностью, и высокой разрешающей способностью. Также наблюдается тенденция, что обычные масс-спектрометры довольно громоздки, потребляют значительную мощность, и промышленное производство некоторых важных элементов и узлов устройств является относительно сложным процессом. И, как следствие, такие особенности ограничили применение масс-спектрометров во многих ключевых областях.

Известные недостатки всех существующих ныне масс-спектрометрических устройств стимулировали дальнейшую работу над поиском более совершенных идей для реализации ионных ловушек в наиболее простой форме.

Линейная ионная ловушка T-Trap в большей степени соответствует требованиям и критериям к геометрии электродов. Такая форма электродов, наравне с их простотой, по сравнению с гиперболическими электродами обладает “благоприятными” нелинейными искажениями для реализации режимов высокого разрешения спектра масс. В частности, математически выводится и наблюдается компенсация эффекта провисания поля вблизи выводных щелей, в результате чего, используя электроды, состоящие из плоских сегментов, можно получить довольно высокие

значения разрешения масс-селекции. Основной идеей оптимизации геометрии T-Trap, помимо перспективы получения масс-спектров с высоким разрешением, является факт того, что оптимизация полей за счет геометрии электрода обладает куда большей перспективностью, чем чрезмерное усложнение источников питания, как в случае с PCB-Trap[2].

Цель работы – исследование линейной ловушки T-Trap с треугольными электродами, выявление основных закономерностей работы данной геометрии и оптимизация электродной системы и параметров сканирования спектра при использовании гармонического питания.

Теоретическая часть. В проделанной ранее работе[3] было рассказано о полученных результатах проектирования, экспериментального моделирования и оптимизации тогда еще базисной геометрии линейной ловушки с треугольными электродами T-Trap в режиме питания прямоугольными импульсами. Ловушка T-Trap показала прекрасные результаты в режиме масс-селективного резонансного вывода и, в частности, был сформулирован ряд выводов.

1. За счет удачной геометрии в оптимизированной ловушке для режима питания прямоугольными импульсами удалось получить разрешение порядка 18.000, что не уступает коммерческим ловушкам с гиперболическими электродами.

2. Компенсация эффектов провисания за счет увеличения кривизны электродов вблизи выводных щелей. Оптимизация полей за счет

геометрии электрода обладает большей перспективностью, чем усложнение источников питания в РСВ-Трап, ну а в ловушках с прямоугольными электродами подобным Rectilinear Трап высокая разрешающая способность никогда не будет достигнута.

3. В работе также было обнаружено, что краевые эффекты, вызванные конечной длиной стержней, не оказывают существенного влияния на максимальную разрешающую способность ловушки. Ввиду этого использование дополнительных секций является неоправданным решением, однако увеличение длины стержней позволяет значительно увеличить зарядовую емкость.

4. Технологическая простота и дешевизна изготовления электродов и блоков питания.

Как можно судить по всему вышеперечисленному, на этапе исследования ловушки Т-Трап в режиме масс-селективного резонансного вывода с ВЧ питанием прямоугольными импульсами были предположения, что данная ловушка имеет шансы показать хорошие результаты и при использовании гармонического питания ВЧ. Поэтому данную работу можно расценивать как логическое продолжение и развитие идей, открытых на предыдущих этапах экспериментальной практики.

Стоит также заметить, что все современные коммерческие ловушки работают с использованием гармонического питания, однако нет никаких фундаментальных причин, запрещающих использование сигналов другой формы в качестве ВЧ питания, что и было проверено на практике ранее.

Использование Т-Трап в режиме гармонического питания как метода достижения более высоких напряжений питания ВЧ, недоступных в режиме импульсного питания, является определенным шагом вперед в дальнейших исследованиях, которые помогут оценить предельные возможности Т-Трап. В разделе экспериментальной части в рамках данной публикации, мы рассматриваем 4 пункта исследования линейной ионной ловушки Т-Трап:

- 1) исследование зависимости разрешающей способности спектра R от массы моделируемых ионов M_i [Da];
- 2) исследование зависимости разрешающей способности спектра R от скорости сканирования λ [Ts/s];
- 3) исследование зависимости разрешающей способности спектра R от давления буферного газа P [mTorr];
- 4) исследование геометрии Т-Трап в поисках оптимальной конфигурации, при которой дос-

тижимо наилучшее разрешение.

Для проведения ряда экспериментов была приготовлена модель ловушки с использованием двумерных полей, рассчитанных программой SIMION для геометрии ловушки, показанной на рисунке 1, со следующими параметрами:

$$r_0=5\text{мм}, a=3\text{мм}, b=2\text{мм}, w=0,5\text{мм}, \Delta=1\text{мм}, d=1\text{мм}, \alpha=\text{var.}$$

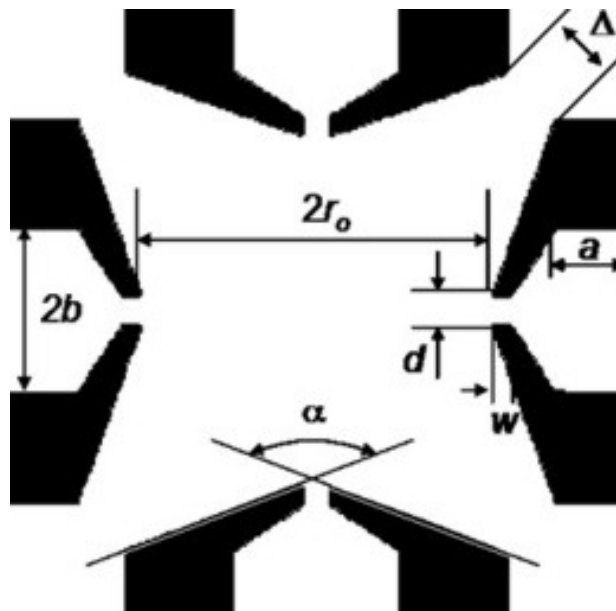


Рисунок 1 — Радиальное сечение электродов ловушки с треугольными электродами и основные параметры геометрии

Для моделирования экспериментальной модели использовались однозарядные ионы массой 1891 Da в количестве 1000 шт.

Питание ловушки осуществлялось переменным косинусоидальным напряжением с частотой 1,2 МГц, периодом 0,833 мкс и амплитудой импульсов 5200 В. Начальное значение периода импульсов было $T_{start}=0$, и период увеличивается на $T_{step}=20\text{нс}$ каждые $N_{waves}=20$ периодов.

Резонансное возбуждение осуществлялось импульсами, приложенными в противофазе к стержням ловушки в направлении оси X. Импульсы имеют длительность в 1,5 периода ВЧ и следуют каждые 3 цикла ВЧ.

Такое возбуждение приводит к резонансному выводу ионов при условии $\omega_s=\Omega/3$ или $\beta=2/3$. На диаграмме стабильности данная точка соответствует значению параметра стабильности $q_{ej}=0.7944$, где q — параметр Маттье, а β — безразмерный параметр стабильности, от которого зависит секулярная частота колебаний Ω .

Для скорости сканирования получим формулу:

$$\lambda [Ts/s] = 1273 \cdot \left(\frac{V_{RF}}{1000V} \right) \frac{T_{step} [ps]}{N_{waves}} \quad (1)$$

Вычисление скорости сканирования с вышеуказанными параметрами моделируемой ионной ловушки по этой формуле (1) дает значение $\lambda = 6000 Ts/s$.

Исследование зависимости разрешающей способности от массы ионов M_i [Da] - для каждой из моделей ловушки, отличающихся, например в данном пункте экспериментальной части, массой, была проделана оптимизация амплитуды питающего напряжения для получения наилучшего разрешения спектра R , оценка которого происходила по гистограмме времени выхода ионов. Цель - сравнивать значения разрешающей способности для различных масс ионов, не ставилась. Интересом эксперимента было именно поведение T-Trar и объективная оценка результатов, которая не должна противоречить теории

$$R = \frac{M_i [Da]}{t_{h/2} [Da]} \quad (2)$$

Наилучший результат разрешающей способности получается при максимальной массе ионов 4000 Ts, что соответствует (2) при амплитуде питания $RF = 11670V$ и амплитуде импульсов $AC = 5.6V$. В этом случае ширина линии на полувысоте равна 26мкс, что при скорости сканирования 6000 Ts/s, что соответствует примерно 0.156Дальтон. Оценка разрешающей способности спектра в этом случае: $R = 4000Da / 0,156Da = 25600$. Все наилучшие результаты по данному пункту исследования T-Trar можно наблюдать в таблице 1.

Таблица 1 — Результаты исследования разрешающей способности ионов различных масс, полученной в T-Trar

M_i	Наилучшее R
250 Da	2600
500 Da	4600
1000 Da	6600
1891 Da	13100
4000 Da	25600

Данные из таблицы представлены в виде графика.

Наблюдаемые результаты проведенных моделирований можно считать ожидаемыми, так как из формулы (2) следует, что теория только подтвердилась на практике, что разрешающая способность спектра и напряжение AC прямо пропорциональны и линейно зависимы от массы ионов.

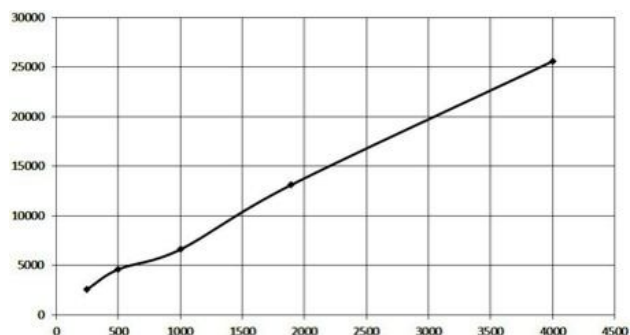


Рисунок 2 — График зависимости разрешающей способности спектра от массы ионов (250–4.000Да)

Исследование зависимости разрешающей способности от скорости сканирования λ [Ts/s].

Известно, что увеличение разрешающей способности ловушки можно достичь путем замедления сканирования. Уменьшение скорости частотного сканирования в ловушке с импульсным питанием согласно формуле (1) достигается либо уменьшением приращений T_{step} , либо увеличением числа циклов N_{waves} , через которые эти приращения производятся. Для получения данных скоростей, ввиду специфики программной среды AXSIM, было принято решение варьировать значение T_{step} в параметрах сигнала RF.

С использованием той же самой модели ионной ловушки с теми же исходными параметрами, что и в предыдущем пункте исследования, были проделаны моделирования формы пика ионов массой 1891Da при различных скоростях развертки.

Полученные результаты разрешения приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Результаты разрешающей способности спектра, при различных λ [Ts/s]

λ [Ts/s]	T_{step} [V]	AC [V]	R
300	1	2,5	25200
1200	4	2,6	17000
6000	20	3,4	13000
12000	40	3,6	9600
24000	80	3,9	7200

Из вышеуказанных результатов моделирований следует, что в линейной ловушке T-Trar может быть достигнуто очень высокое разрешение порядка 25000, что сопоставимо с коммерческими ловушками.

Насколько известно из официальных публикаций основных фирм-производителей масс-спектрометрического оборудования, сейчас стали использоваться значительно большие скорости, чем раньше[4]. Ранее максимальные скорости сканирования были в районе 11-15 kDa/s, а сейчас в двойной ловушке используются скорости до 33 kDa/s. И для того чтобы сохранить раз-

решение на уровне 0.5Da, инженеры фирмы Bruker вынуждены использовать в системе не одну, а две ловушки, вторая из которых - с меньшим давлением газа.

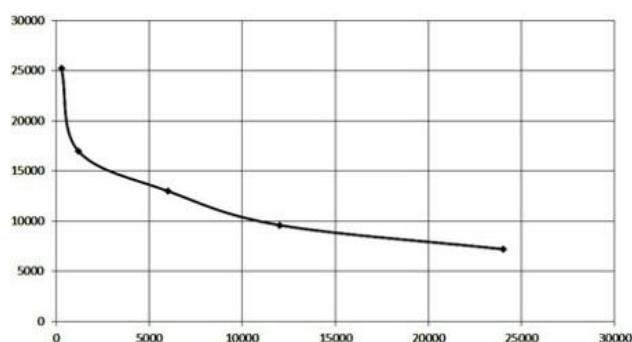


Рисунок 3 — Зависимость разрешающей способности спектра от скорости сканирования

Для ионов с массой 2000Da получается разрешение 0.5Da, что соответствует разрешающей способности 4000. В том числе приводятся графики зависимости эффективности захвата и диссоциации от давления, из которых следует, что надо использовать давление 2.5mTorr. Однако в наших моделированиях мы используем давление 0,2 mTorr, что более чем в 10 раз меньше. Поэтому чуть ниже будут представлены наши результаты исследования влияния давления буферного газа на разрешающую способность в T-Trar. Также в наличии есть отчет фирмы Thermo[5], где приводится спектр 15-зарядного миоглобина, полученный в режиме УльтраСкан.

При скорости сканирования 30 kTs/s разрешающая способность 25000, которая здесь демонстрируется, означает разрешение $1100/25000=0.044$ Ts. Огромный нюанс практического применения УльтраЗум скана состоит в том, что они могут использовать его только для сканирования очень узкого участка спектра, потому что сканирование всего диапазона до 2000 Ts займет промежуток времени значительно больше минут.

Судя по нашим результатам, мы имеем разрешение 0.15 Ts при скорости 6000 Ts/s и 0.24 Ts на скорости 24000 Ts/s. Описанная выше ловушка Thermo имеет 0.5 Ts на скорости 1600 Ts/s при давлении 2.5 mTorr и то же на скорости 33000 Ts/s в ловушке с пониженным давлением.

Так что, можно смело сказать, что T-Trar показывает почти вдвое лучшие результаты. Стоит упомянуть один нюанс, связанный с миоглобином, который обязательно стоит брать в расчет в контексте вышеописанного сравнения ловушек. Миоглобин - это белок скелетных мышц и мышц сердца, и он на самом деле очень тяжелый ~17000Da, а для тяжелых ионов всегда разрешение получается на порядок лучше, чем

для легких из-за того, что тепловые флуктуации много меньше - обратно пропорциональны корню из массы. Так что, стоит заметить, что здесь имеет место хитрость во имя хорошего коммерческого результата.

Исследование зависимости разрешающей способности от давления буферного газа [mTorr].

Все результаты, полученные при оптимизации работы T-Trar при различном давлении, занесены в таблицы ниже. При проведении моделирования на пониженных скоростях ионы, даже в начале моделирования, оказываются очень близко к резонансу и велика вероятность влияния начальных условий на результат. Поэтому для достоверных результатов было принято решение увеличивать начальное значение амплитуды ВЧ так, чтобы ионы выходили примерно за 30мс при скорости 1200 Ts/s и за 50мс при 300 Ts/s.

Таблица 3 — Результаты исследования разрешающей способности ионов различных масс

P [mTorr]	R		
	6000 Da	1200 Da	300 Da
0.2	13000	21200	25200
0.5	10200	16700	15500
1	7150	12800	14100
1.5	6850	10400	13400
2	6200	8600	10300
2.5	4700	7000	8900
3	4550	4550	8000

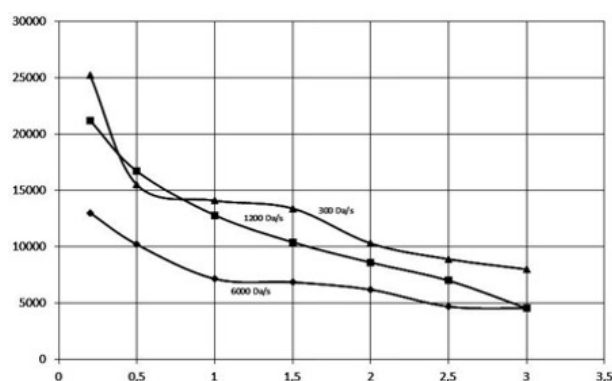


Рисунок 4 — Зависимость разрешающей способности T-Trar от давления буферного газа при различных скоростях сканирования

Как мы видим по полученным графикам зависимости R от P, - аналитические результаты подтверждаются результатами компьютерного моделирования. При увеличении давления буферного газа разрешение пропорционально падает и становится хуже, но оно не хуже чем в коммерческих ловушках Thermo.

Как мы теперь знаем, их давление 2mTorr в ловушках выбирается из условий эффективности

захвата и диссоциации ионов. Оно не является оптимальным в вопросах разрешающей способности.

Исследования по поиску оптимальной геометрии Т-Трап для получения наилучшего значения разрешения для ионной ловушки с треугольными электродами.

Как мы знаем, оптимальный угол электродов зависит от ширины выводных щелей. При увеличении ширины щелей между электродами оптимальный угол уменьшается, и это свидетельствует о том, что для преодоления возрастающих искажений поля из-за щелей требуется все большая кривизна электродов.

Также стоит заметить, что конкретные значения вписанного радиуса и ширины щелей, в конечном итоге, не важны, так как форма самого поля и состав его нелинейных искажений не меняется при пропорциональном изменении геометрии электродов.

Таким образом, во всех рассмотренных в процессе исследования случаях, для всех ловушек процентное соотношение ширины щелей к вписанному радиусу будет одинаково и справедливо также и для ловушек с другим значением вписанного радиуса.

Результаты можно представить в виде таблицы.

Таблица 4 — Результаты исследования зависимости разрешающей способности при различных углах сходимости электродов, при различных значениях ширины щели

d [mm]	α [deg.]	$R_{\max}$
0.6	146	19500
0.7	143	19500
0.75	141	17500
0.8	140	13100
0.85	139	15000
1	135	13100

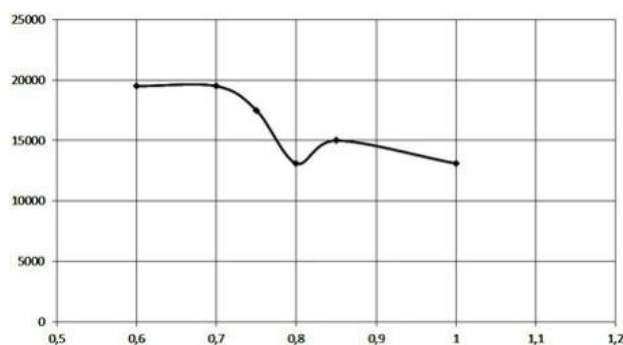


Рисунок 5 — Зависимость разрешающей способности Т-Трап от ширины щели d [mm]

Насколько видно, при любой из предложенных оптимизированных геометрий мы получаем

прекрасные значения разрешающей способности, которые даже несколько больше, чем ожидаемые и прогнозируемые.

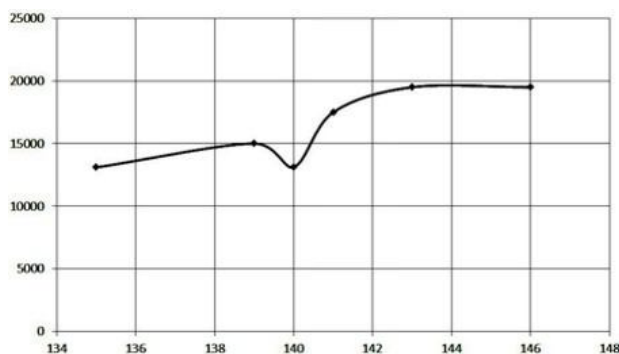


Рисунок 6 — Зависимость разрешающей способности Т-Трап от угла сходимости электродов α [deg.]

Как мы видим, “эталонная” модель ловушки (140° ; $d=0,8\text{мм}$) оказалась не совсем идеальна с точки зрения поиска наилучшей разрешающей способности, хотя долгое время и была принята за универсальную точку отсчета всей нашей системы оптимизации.

Как мы видим, наш “эталон” находится в так называемом “провале”, и что экспериментальным путем были найдены значительно лучшие результаты, чья разрешающая способность чуть ли не на порядок выше.

Закключение. В проведенной работе исследовалась линейная ионная ловушка Т-Трап. Из результатов нескольких лет моделирования, опубликованных в данной работе, следует, что за счет оптимизации геометрии в ловушке с треугольными электродами может быть достигнуто ранее непрогнозируемое разрешение свыше 19.000, даже более высокое, чем полученное в первые годы исследований.

Также приведена оценка фактического влияния скорости сканирования на разрешение по результатам моделирования. Были исследованы предельные возможности Т-Трап при различных скоростях сканирования и различных значениях давления буферного газа в объеме ловушки – и везде, даже при высоких давлениях, линейная ионная ловушка с треугольными электродами показала себя на уровне коммерческой продукции.

Библиографический список

1. Заявка на патент WO 2011/099889 A1. Electrode System of a Linear Ion Trap / Sudakov M., Feb. 11, 2010...
2. Hui Mu, GongYu Jiang, Xiaohui Yang, Tao Lin, Junsheng Zhang, Li Ding, A Digital Linear Ion Trap based on Ceramic Printed Circuit Boards, Proc. 58nd ASMS Conf. on Mass Spectrometry and Allied Topics. Salt Lake City (USA), May 23-27, 2010.
3. M.Yu.Sudakov, M.V.Apatskaya, V.V.Vitukhin,

A.A. Trubitsyn, A New Linear Ion Trap with Simple Electrodes. ISSN 1061-9348, Journal of Analytical Chemistry, 2012, Vol.67, No.14, pp.1057-1065., 2012, published in Mass-Spectrometry, 2012, Vol.9, No.1, pp.43-52.

4. http://www.thermoscientific.fr/eThermo/CMA/PDFs/Various/File_51565.pdf

5. http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_51541.pdf

УДК 621.387.322

В.И. Соловьев, В.А. Коротченко, Ж.В. Путилина

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ ГЕРКОНОВ БЕЗ КОНТАКТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рассматриваются особенности функционирования герконов МКА-14108 без золоторутениевых покрытий контактов. Нестабильность контактного сопротивления герконов при коммутации милливольтовых и микроамперных сигналов связывается с наличием примеси кислорода в составе газового наполнения. Приведены результаты сравнительной оценки влияния кислорода на стабильность сопротивления для приборов с покрытиями и без покрытий контактов.

Ключевые слова: герконы без защитных покрытий контактов, герметизация приборов, автоколебательная тренировка герконов, долговременная стабильность контактного сопротивления.

Введение. Герметизированные магнитоуправляемые контакты (герконы) широко применяются в различных областях техники в системах регулирования, управления и контроля [1]. Наиболее важными параметрами, определяющими возможности их применения, являются величина и стабильность контактного сопротивления. Снижение сопротивления и повышение его стабильности традиционно достигается нанесением на контактирующие поверхности соответствующих покрытий из благородных металлов, таких как золото, рутений, родий и их сплавы. Покрытия обеспечивают повышение эрозионной устойчивости контактов и их защиту от воздействия окружающей среды.

Наличие азотного наполнения в герметизированных контактах существенно увеличивает степень их антикоррозионной защиты. Поэтому следует ожидать, что при отсутствии жестких требований к величине и стабильности контактного сопротивления (например, при работе в высокоомных цепях) можно не наносить контактные покрытия и существенно снизить этим себестоимость приборов.

Цель работы – оценка возможности и определение условий отказа от наиболее трудоемкой операции по нанесению дорогостоящих контактных покрытий в производстве герконов, предназначенных для коммутации слабых электрических сигналов.

Особенности герконов без покрытий. Исследования герконов МКА-14108 выявили ряд особенностей приборов без золоторутениевых покрытий на поверхности пермаллоевых контактов. Непосредственно после герметизации (заварки) герконов их контактное сопротивление лежит в диапазоне (0,1 – 0,4) Ом, что существенно больше, чем у приборов с покрытиями МКА-14103 – (0,06 – 0,1) Ом. Распределение герконов без покрытий по величине сопротивления представлено на рисунке 1.

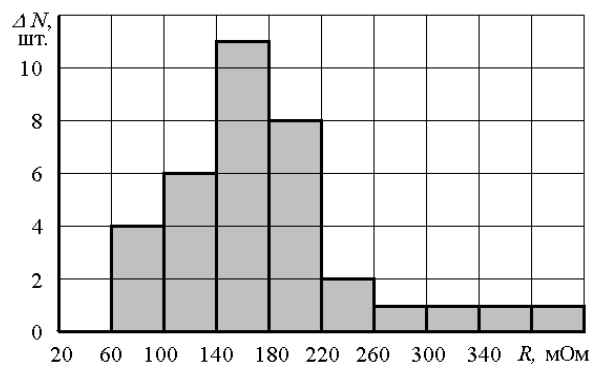


Рисунок 1 – Распределение герконов МКА-14108 (без покрытий) по величине контактного сопротивления после заварки (партия 35 штук)

После тренировки в автоколебательных режимах или ионно-плазменной обработки контактирующих поверхностей [2 – 5] величины сопротивлений и их разброс снижаются до уровня,

практически соответствующего приборам с покрытиями контактов.

При работе в режимах с напряжением более 10 В и током более 10 мА герконы не уступают приборам с покрытиями контактов даже без их предварительной тренировки, а в ряде случаев отличаются более высокой долговременной стабильностью сопротивления [3, 5].

Противоположная ситуация возникает в милливольтном и микроамперном режимах работы приборов и при их бестоковых (холостых) срабатываниях. Сопротивление герконов с покрытиями остается практически неизменным в течение $10^7 - 10^8$ срабатываний. У большинства герконов без покрытия, даже прошедших предварительную тренировку, стабильность сопротивления в процессе длительных испытаний снижается при общей тенденции к его значительному (на порядок и более) увеличению [5]. В ряде случаев рост сопротивления завершается полной потерей проводимости.

Таким образом, основная проблема, возникающая в герконах без контактных покрытий, заключается, прежде всего, в снижении стабильности контактного сопротивления при работе в низковольтных и слаботочных режимах. Поэтому дальнейшие исследования были проведены применительно к таким «микрорежимам».

Анализ возможных причин нестабильности сопротивления герконов. Значительный разброс сопротивлений, измеряемых непосредственно после заварки приборов без контактных покрытий, обычно объясняется присутствием на поверхности контактов различного рода загрязнений. Предполагаемые причины их появления связываются с окислением материала или с наличием полимерных пленок, образующихся в процессе коммутации из адсорбированных на поверхности контактов углерода, кислорода и водорода. Рассматривается возможность попадания на контакты в процессе заварки наночастицы стекла и продуктов его термического разложения [6, 7]. Последний фактор, скорее всего, не является определяющим, поскольку должен был бы в равной степени сказываться и на стабильности сопротивления герконов с покрытиями контактов.

Уменьшение сопротивления герконов после автоколебательной тренировки до уровня, соответствующего герконам с покрытиями, означает, что участки поверхности в зоне непосредственного контактирования полностью очищаются от загрязнений. При частоте автоколебаний контактов (10 – 20) кГц это снижение происходит за доли секунды [4]. Однако для того, чтобы сопротивление не превышало уровень 0,1 Ом при 10^7

срабатываний в бестоковом режиме, как показали наши исследования, приборы необходимо тренировать (100 – 200) с.

Представленные данные характерны для большинства обследованных образцов приборов. В то же время в ряде случаев необходимая продолжительность тренировки не превышала 5 с или, напротив, сопротивление быстро возрастало в начале испытаний на наработку, несмотря на то, что приборы тренировались более 200 с. Наблюдалась и редкие случаи, когда сопротивление геркона в процессе проведения тренировки не снижалось, а даже возрастало.

Автоколебательная тренировка герконов в течение короткого (5 с) времени принципиально может быть проведена в рамках полного цикла многопозиционных автоматов карусельного типа МРК-20, которые используются в производстве для автоматической сборки и заварки приборов при длительности шага по времени около 20 с. Такое решение представляет большой практический интерес, но оно не реализуется, если герконы необходимо тренировать 200 с. В связи с этим требуется выяснение причин большого (от 5 с до 200 с) разброса необходимой длительности тренировки и разработка способов её уменьшения.

В настоящем исследовании в качестве одной из основных причин, снижающих стабильность контактного сопротивления, рассматривается повышенное содержание примеси кислорода в азотном наполнении части образцов герконов. Предполагается, что оно происходит из-за флуктуаций работы системы поддува азота при заварке или в результате натекания через микродефекты вакуумной оболочки.

Об окислении железа и никеля в процессе заварки герконов, обусловленного присутствием в составе газового наполнения примеси кислорода, свидетельствуют весьма интенсивные линии кислорода в оже-спектрах пермалловых контактов без покрытий [6, 8, 9]. В наиболее характерном составе исходной поверхности содержание кислорода составляет не менее 9 % [8].

Динамика изменения оже-спектров при послойном анализе поверхности свидетельствует о связи между интенсивностью линии кислорода и контактным сопротивлением. Так, если у герконов с малым (0,1 Ом) сопротивлением интенсивность линии уменьшалась в несколько раз (до уровня менее 1000 отн. ед.) после распыления слоя толщиной около 20 нм, то для герконов с большим (0,9 Ом) сопротивлением – 186 нм. У образца геркона с аномально большим (8 Ом) сопротивлением интенсивность линии оставалась на очень высоком (4000 отн. ед.) уровне

даже после удаления слоя толщиной 258 нм [8].

Доказательством сильного влияния окисления контакт-деталей приборов во время заварки на карусельном автомате являются гистограммы распределения герконов по величине сопротивления при первом после заварки измерении, представленные на рисунке 2. Гистограммы построены для трех партий, отличающихся степенью окисления контакт-деталей внутри баллона, оцениваемой визуально по условным градациям: окисление незаметно (партия № 1, 36 шт.), контакт-детали заметно окислены вблизи мест заварки (партия № 2, 37 шт.) и детали окислены по всей длине контакт-деталей (партия № 3, 19 шт.). В пробных партиях № 2 и № 3 герконы были изготовлены в ходе отработки режимов заварки приборов и поддува азота.

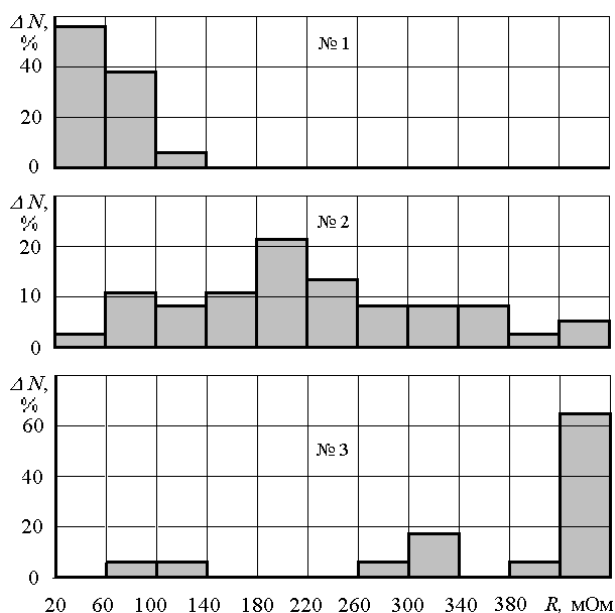


Рисунок 2 - Распределения герконов по величине сопротивления после заварки для приборов с различной степенью окисления контакт-деталей: № 1 – слабой, № 2 – средней и № 3 – сильной

Как следует из рисунка 2, сопротивление большинства герконов первой партии меньше 0,1 Ом (уровень, характерный герконам с покрытиями контактов). Во второй партии около 90 % приборов имеют сопротивление более 0,1 Ом, а сопротивление большинства (свыше 60 %) приборов третьей партии превышает 0,42 Ом. Такие результаты подтверждают сильную корреляцию между степенью окисления контакт-деталей и контактным сопротивлением герконов при первом измерении после заварки.

Во время автоколебательной тренировки на напряжение на размыкающихся контактах возрастает до нескольких сотен вольт [4]. Автоэлектронная эмиссия и электроразрядные процессы приводят к периодическому разогреву микро-

участков поверхности в зоне контактирования до температуры испарения материала [10]. Окисные пленки, образовавшиеся во время заварки, разрушаются, что способствует уменьшению контактного сопротивления.

Вместе с тем, при повышенном содержании примеси кислорода в составе газовой среды становится возможным повторное окисление разогретых участков поверхности контактов. Соотношение скоростей разрушения и образования окисных соединений, зависящее от концентрации кислорода, определяет, в конечном итоге, величину сопротивления.

Для большинства герконов оно стабилизировалось в процессе тренировки на уровне примерно 0,07 Ом. Наименьшие значения сопротивления, зарегистрированные у отдельных образцов приборов, – (0,05 – 0,06) Ом. В указанные значения входит сопротивление контакт-деталей, равное примерно 0,04 Ом. У небольшой части герконов сопротивление в процессе тренировки не снижалось или даже возрастало.

При длительной работе герконов без контактных покрытий в режимах, когда замыкания и размыкания контактов ведут к плавлению и испарению материала, превалирует разрушение окисных образований, контактное сопротивление существенно не изменяется, и приборы функционируют нормально [3, 5]. Разогрев пермаллоевых микровыступов выше температуры плавления возможен, если коммутируемое напряжение превышает (0,8 – 1) В [10, 11].

Поэтому в микрорежимах при повышенном содержании примеси кислорода в азотном наполнении преобладают окислительные процессы, и контактное сопротивление по мере увеличения числа срабатываний возрастает. Об увеличении степени окисления поверхности свидетельствует рост интенсивности линии кислорода в спектре элементного состава контактных поверхностей, наблюдаемый после 10^8 срабатываний при напряжении 50 мВ и токе 5 мкА [6].

Значительный рост контактного сопротивления ряда образцов герконов без покрытий наблюдался и в бестоковом режиме при увеличении частоты срабатываний от 100 Гц до 200 Гц. Можно предполагать, что эффект связан с интенсификацией окислительного процесса в результате локального разогрева микроучастков поверхности за счет механической энергии, выделяющейся при соударениях контакт-деталей.

Оценка кинетической энергии контактов в момент времени, предшествующий соударению, при относительной скорости сближения контактов 0,3 м/с и приведенной массе контакт-детали 2 мг [12] дает величину около 0,1 мкДж. Это на

два порядка больше энергии, необходимой для «заряда теплоемкости» микровыступа с высотой 0,2 мкм и диаметром 2,5 мкм (характерные размеры взяты из профилограмм [5]) до температуры 200 °С, предположительно достаточной для заметного окисления контактов.

Повышению температуры могут способствовать и силы трения, возникающие при относительном смещении замкнутых контактов за счет магнитострикции или изгибов контакт-деталей после ударов. Нагрев герконов при срабатываниях с частотой 100 Гц в бестоковом режиме заметно проявляется в производстве во время коллективной («сухой») тренировки приборов и при их длительных испытаниях наработку.

Повышение долговременной стабильности сопротивления герконов без контактных покрытий в микрорежимах обеспечивает продолжительная (900 с) ионно-плазменная обработка деталей приборов. Эффект объясняется модификацией контактных поверхностей с образованием защитной азотосодержащей пленки [5, 6]. На наш взгляд, причиной эффекта является уменьшение содержания примеси кислорода в азотном наполнении за счет образования в разряде кислородосодержащих веществ, их объемной диффузии из контактной зоны и осаждения на вакуумной оболочке приборов. Последнее подтверждается тем, что после интенсивной газоразрядной обработки приборов на стеклобаллонах появляется темный налет. В ходе обработки наблюдается уменьшение напряжения возникновения разряда [5], связанное, скорее всего, со снижением давления газа в приборах. Это подтверждается тем, что напряжение возникновения с увеличением длительности обработки после снижения стабилизируется на уровне 200 В. Эффект возникает за счет разряда «по длинному пути» – по силовым линиям электрического поля снаружи межконтактного зазора.

Таким образом, есть основания полагать, что уменьшение содержания примеси кислорода после газоразрядной обработки снижает скорость образования окисных пленок в зоне контактирования и обеспечивает необходимую стабильность контактного сопротивления герконов без покрытий при работе в микрорежимах.

Экспериментальная оценка влияния кислорода на стабильность контактного сопротивления герконов. Методика эксперимента заключалась в регистрации изменений контактного сопротивления герконов после контролируемого повышения содержания кислорода в азотном наполнении приборов. Повышение осуществлялось разгерметизацией герконов в воздухе при атмосферном давлении путем вы-

полнения с помощью алмазного надфиля небольших (до 1 мм) отверстий в стеклянных оболочках на максимальном удалении от области перекрытия контактов. Давление азота в приборах до разгерметизации составляло около 350 Торр, а давление смеси азота с воздухом после разгерметизации – 750 Торр с содержанием кислорода около 20 %.

Образцы герконов до разгерметизации успешно прошли испытания наработку: значения их контактных сопротивлений при 10^7 срабатываний в бестоковом режиме не превышали 0,1 Ом. После разгерметизации производились последовательные измерения контактного сопротивления каждого образца в течение примерно 5 минут. При измерениях ток 50 мА включался после замыкания контактов и отключался перед их размыканием с тем, чтобы уменьшить влияние электроэрозионных процессов на свойства контактных поверхностей.

После разгерметизации образца геркона МКА-14103 с химически устойчивым золоторудениевым покрытием контактов сопротивление, как и ожидалось, практически не изменилось. При дальнейшей работе прибора оно не превышало 0,07 Ом при 10^6 срабатываний в бестоковом режиме. Этот результат свидетельствует о том, что для герконов с контактными покрытиями разброс условий обеспечения защитной атмосферы в процессе заварки приборов (вплоть до их возможной последующей разгерметизации) не проявляется заметным образом в повышении контактного сопротивления.

У герконов без покрытий при первом измерении через 1 мин после разгерметизации сопротивление также мало отличалось от значений, полученных до вскрытия баллонов. Затем, при (8 – 10) следующих друг за другом измерениях оно существенно (до 0,2 – 0,3 Ом) возрастало за счет повышения парциального давления кислорода после поступления воздуха через отверстия. В дальнейшем результаты измерений были очень нестабильными (рисунок 3).

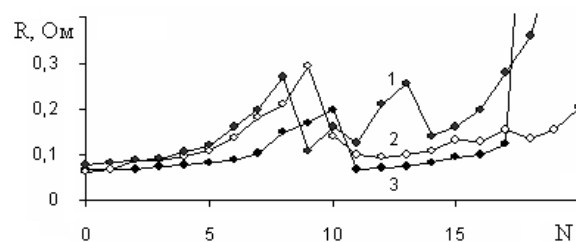


Рисунок 3 – Результаты последовательных измерений сопротивления трех образцов герконов без контактных покрытий после разгерметизации

Величина сопротивления, фиксируемая в процессе дальнейших испытаний в бестоковом

режиме, изменялась от долей Ома до практически «бесконечной» величины, когда электропроводность удавалось восстанавливать только путем увеличения напряжения источника питания на десятки и даже сотни вольт.

Наиболее вероятной причиной роста сопротивления является окисление пермалловых контакт-деталей в зоне контактирования в результате резкого повышения парциального давления кислорода и разогрева микроучастков контакт-деталей за счет механической энергии, выделяющейся при их соударениях.

При повышенном содержании кислорода в герконах без контактных покрытий проявилась большая нестабильность сопротивления в процессе измерения. Осциллограммы напряжения на герконе после включения тока 50 мА через предварительно замкнутые контакты показали, что за 10 мс оно скачкообразно уменьшается примерно на 20 %, а после пропуска тока в течение нескольких секунд снижается почти на порядок (рисунок 4). Такая картина повторялась каждый раз после размыкания и повторного замыкания контактов с последующим включением измерительного тока 50 мА. Во многих случаях напряжение увеличивалось даже после некоторой (секунды) паузы в пропуске тока без размыкания контактов.



Рисунок 4 – Осциллограммы напряжения на замкнутых контактах разгерметизированного геркона после включения тока 50 мА (1) и через несколько секунд его пропуска (2).

Цена делений: 100 мВ; 1 мс

Аналогичная картина наблюдалась и при измерениях сопротивления неразгерметизированных образцов герконов без покрытий, у которых в ходе длительных испытаний в бестоковом режиме сопротивление увеличивалось на 1-2 порядка (рисунок 5).

Эти образцы, наиболее вероятно, отличаются недопустимо высоким парциальным давлением кислорода, оставшегося в герконах после заварки или появившегося в результате натекания воздуха. Обоснованность такого заключения подтверждается тем, что осциллограммы, представленные на рисунке 5, качественно и количественно соответствуют осциллограммам, полу-

ченным для искусственно разгерметизированных приборов (рисунок 4).

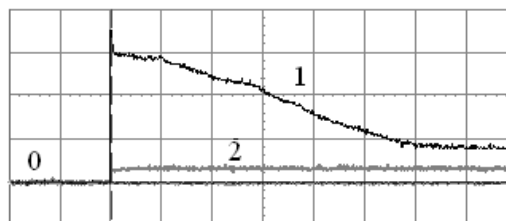


Рисунок 5 – Осциллограммы напряжения на замкнутых контактах неразгерметизированного геркона после включения тока 50 мА (1) и через несколько секунд его пропуска (2).

Цена делений: 50 мВ; 10 мс

Закключение. Проведенное исследование направлено на повышение стабильности контактного сопротивления герконов, пермалловые контакты которых не имеют защитных покрытий, при длительной коммутации слаботочных (мкА) и низковольтных (мВ) цепей. Получены экспериментальные данные, позволяющие заключить, что наиболее вероятной причиной значительного увеличения сопротивления с ростом числа срабатываний, проявляющегося у части приборов, является высокое парциальное давление примеси кислорода в составе их азотного наполнения. Давление может повышаться в результате неполного замещения атмосферного воздуха азотом в процессе заварки герконов или за счет натекания воздуха чрез микродефекты вакуумной оболочки при эксплуатации приборов.

Представленные результаты дают основания полагать, что проблема долговременной стабильности сопротивления герконов без контактных покрытий сводится к уменьшению доли изделий с высоким парциальным давлением примеси кислорода в азотном наполнении и должна решаться совершенствованием технологии автоматической заварки приборов.

Следует ожидать, что уменьшение числа случаев повышенного содержания примеси кислорода позволит существенно (до 5–10 секунд) сократить необходимую длительность автоколебательной тренировки герконов и проводить её на одной из позиций заварочного автомата.

Библиографический список

1. Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Шоффа В.Н. Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе: монография / под ред. д.т.н., профессора В.Н. Шоффы. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 408 с.
2. Удалов В.Ф., Игнатов А.И., Ермаков В.М. Авторское свидетельство СССР, № 624307, 1977.

3. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Майзельс Р.М. Исследование и разработка методов модификации поверхности герметизированных магнитоуправляемых контактов // Сборник трудов второй международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 1-3 октября 2008 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: Изд. ООО «Полиграф», 2009. С. 184 – 207.

4. Соловьев В.И., Коротченко В.А., Солотенкова Ж.В. Исследование автоколебательного способа тренировки магнитоуправляемых контактов // Сборник трудов третьей международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 27-30 сентября 2011 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: ОАО «РЗМКП», 2011. С. 216 – 227.

5. Зельцер И.А., Арушанов К.А., Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Моос Е.Н. Новый метод модификации магнитоуправляемых контактов // Сборник трудов третьей международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 27-30 сентября 2011 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: ОАО «РЗМКП», 2011. С. 161 – 183.

6. Зельцер И.А., Арушанов К.А., Карабанов С.М., Маслаков К.И., Наушкин А.В. Исследование ионно-плазменной модификации поверхности железоникелевых магнитоуправляемых контактов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии // Сборник трудов третьей международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 27-30 сентября 2011 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: ОАО «РЗМКП», 2011. С. 132 – 142.

7. Зельцер И.А., Арушанов К.А., Кузнецов А.А., Черняк Е.Я. Применение метода электронной оже-спектроскопии для исследования плазменной модификации магнитоуправляемых контактов // Сборник

трудов третьей международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 27-30 сентября 2011 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: ОАО «РЗМКП», 2011. С. 184 – 189.

8. Кузнецов А.А., Васильев Е.В., Зельцер И.А., Черняк Е.Я. Анализ элементного и химического состава контактных зон герконов методом ЭОС // Сборник трудов второй международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 1-3 октября 2008 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: Изд. ООО «Полиграф», 2009. С. 84 – 87.

9. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Кузнецов А.А., Майзельс Р.М., Черняк Е.Я. Исследование ионно-плазменной модификации железоникелевых герметизированных магнитоуправляемых контактов методом электронной оже-спектроскопии // Сборник трудов второй международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». 1-3 октября 2008 г. / под ред. д.т.н. С.М. Карабанова – Рязань: Изд. ООО «Полиграф», 2009. С. 178 – 183.

10. Соколовский Э.И., Коротченко В.А., Путилина Ж.В. Динамика тепловых процессов в миниатюрных герконах при разрыве электрического тока // Успехи современной радиоэлектроники. № 1. 2014.

11. Коротченко В.А., Соколовский Э.И., Соловьев В.И., Солотенкова Ж.В. Исследование процессов, предшествующих прерыванию электрического тока герконом с управляющей катушкой // Вестник Рязанского радиотехнического университета. 2013. № 1 (43). С. 95 – 99.

12. Коротченко В.А., Соловьев В.И., Солотенкова Ж.В. Численное моделирование процесса замыкания магнитоуправляемых контактов // Вестник Рязанского радиотехнического университета. 2012. № 42 – 1. С. 44 – 50.

УДК 621.387.317

А.Е. Чижиков, А.А. Зеленкевич, Г.В. Давыдов, А.Ю. Самохин
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО
ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Для измерения сопротивления в структуре пленка MgO – легкоплавкое стекло – стеклянная подложка предложено вместо рекомендуемой ГОСТ Р 50499-93 3-х электродной измерительной системы с цилиндрическим электродами использовать 4-х электродную систему с охраняемым электродом и дополнительным кольцевым электродом, отрицательный потенциал которого равен потенциалу электрода напряжения. Непосредственное измерение показало увеличение измеренного удельного поверхностного сопротивления образца ($>7,5 \cdot 10^{17}$ Ом) по сравнению с измерениями по ГОСТ.

Ключевые слова: поверхностное сопротивление, многослойная структура, пленка окиси магния, легкоплавкое стекло, распределение поля.

Введение. Поверхностное сопротивление – сопротивление между двумя электродами, расположенными на поверхности материала, достаточно широко используется для оценки электрофизических характеристик материалов с высоким удельным сопротивлением. Выражение для ρ_s при расстоянии между электродами l , равном их длине, имеет следующий вид:

$$\rho_s = R = \rho \frac{l}{l \cdot d} = \rho / d, \quad (1)$$

где величина ρ_s – удельное поверхностное сопротивление, ρ – удельное объемное сопротивление материала, d – толщина слоя материала, R – измеренное сопротивление. В производстве в качестве размерности ρ_s используют понятие «Ом на квадрат» или просто поверхностное сопротивление «Ом» без уточнения толщины материала.

Из соотношения (1) следует, что измеренное сопротивление включает сопротивление тонкого поверхностного слоя и объемное сопротивление слоя конечной толщины d . Из-за влияния целого ряда факторов сопротивление поверхностного слоя всегда существенно меньше объемного. Поэтому результат измерения дает величину сопротивления тонкого поверхностного слоя. При измерениях на однослойном материале ГОСТ Р 50499-93 [1] предусматривает выравнивание электрического поля в слое путем введения третьего (защитного) электрода. Рекомендуемая ГОСТ схема измерений для цилиндрической системы электродов приведена на рисунке 1.

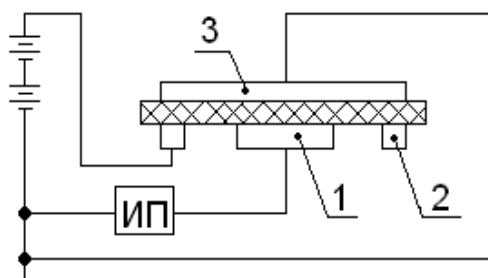


Рисунок 1 – Схема измерения ρ_s :

- 1 – защищенный измерительный электрод,
- 2 – электрод напряжения,
- 3 – защитный (охранный) электрод,
- ИП – измерительный прибор

Если электроды имеют соответствующие размеры, то можно достичь пренебрежимо малого влияния объемного сопротивления. Так, расстояние между электродами 1 и 2 должно быть

не менее чем в 2 раза больше толщины образца, а диаметр (или длина) защищенного электрода должен быть не менее чем в 10 раз больше толщины образца h . Однако соблюдение этих условий возможно только для тонких однослойных диэлектрических образцов.

При использовании цилиндрических электродов величина удельного поверхностного сопротивления рассчитывается по формуле:

$$\rho_s = R_x \frac{\Pi}{Z}, \quad (2)$$

где R_x – измеренное сопротивление, Π – эффективный периметр защищенного измерительного электрода, а Z – ширина зазора между электродами 1 и 2 рисунка 1.

Часто для расчета в такой системе применяют следующую формулу:

$$\rho_s = \frac{2\pi R_x}{\ln d_2/d_1}, \quad (3)$$

где d_1 – наружный диаметр измерительного электрода 1, d_2 – внутренний диаметр электрода 2 рисунка 1.

Анализ распределения эквипотенциалов показывает, что наличие охранного электрода в используемой схеме подключения приводит к концентрации эквипотенциалов электрического поля по направлению нормали к плоскости электродов в объеме вещества. Однако неравномерность распределения поля у электродов изменяется в гораздо меньшей степени. При отсутствии охранного электрода часть поля оказывается сосредоточена вообще за пределами измеряемого образца. Величина измеряемого сопротивления зависит от толщины образца.

На практике часто необходимо измерить поверхностное (или объемное) сопротивление тонкой пленки диэлектрика, сформированной на поверхности одно- или двухслойной диэлектрической подложки. При этом сопротивление пленки диэлектрика может значительно превышать сопротивление подложки. В этом случае необходимо создать условия, обеспечивающие концентрацию прикладываемого поля в объеме слоя, сопротивление которого необходимо измерить. В частности, такая задача возникает при необходимости оценки качества пленки MgO в структуре лицевой пластины плазменного дисплея, состоящей из трех диэлектрических слоев и сетки тонких электродов [2,3]. Слой MgO наносится на слой легкоплавкого стекла (ЛПС), расположенного на стеклянной подложке.

Целью данной работы является определение условий, обеспечивающих возможность вы-

деления и более точного измерения удельного поверхностного сопротивления тонкого наружного слоя многослойной диэлектрической структуры.

Аналитическая часть. Анализ распределения эквипотенциалей в однослойной структуре показывает, что наличие охранного электрода в схеме подключения рисунка 1 приводит к их концентрации в объеме вещества по направлению нормали к плоскости электродов. При этом неравномерность распределения поля у электродов изменяется в гораздо меньшей степени.

В многослойной структуре распределение поля определяется толщинами слоев различных материалов, их относительными диэлектрическими проницаемостями и удельными объемными сопротивлениями.

В рассматриваемой многослойной структуре толщина слоя легкоплавкого стекла составляет обычно (20 – 30) мкм, слоя MgO – (0,5 – 0,9) мкм, самой подложки – 4 мм.

Из анализа экспериментальных данных для MgO в [2] в соответствии с известным соотношением $\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{e \cdot E_g}{2 \cdot k \cdot T}\right)$ было получено значение

$\rho_0 = 3.2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, ширина запрещенной зоны $E_g = 7.3$ эВ. Расчет дает $\rho = 5,5 \cdot 10^{53}$ Ом·м при $T = 300$ К. Примерное значение поверхностного сопротивления $\rho_s = 1 \cdot 10^{15}$ Ом при $T = 293$ К. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 9$.

Экстраполяция экспериментальных данных предприятия-изготовителя дисплеев для стекла подложки дало значение удельного объемного сопротивления $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ Ом·м при 293 К. Диэлектрическая проницаемость стекла $\epsilon = 5$.

Объемное сопротивление легкоплавкого стекла в 10 – 15 раз меньше сопротивления стекла подложки и зависит от условий нанесения. Диэлектрическая проницаемость стекла $\epsilon = 16$.

Так как толщина слоя оксида магния в десятки раз меньше толщины слоя ЛПС, то при использовании защитного электрода по схеме рисунка 1 основная доля электрического поля и протекающего тока будет сосредотачиваться в слое ЛПС и подложке. Для обеспечения концентрации поля в слое оксида магния возможно не заземлять защитный электрод, а прикладывая к нему положительный потенциал, равный или превышающий потенциал измерительной батареи. Однако в этом случае появляются дополнительные сквозные токи между измерительным электродом и положительно заряженным защитным электродом.

Возможен другой вариант концентрации поля в измеряемом слое: использование второго кольцевого электрода, потенциал которого уста-

навливается от отдельной батареи. Он может быть равен потенциалу первого кольцевого электрода (электрода напряжения на рисунке 1) или больше его. В этом случае поле второго электрода приводит к большей концентрации поля первого электрода.

Для проверки справедливости приведенных положений были проведены компьютерные и натурные исследования распределения поля и тока в слоистой системе.

Экспериментальная часть – компьютерные исследования. В процессе исследований были получены распределения эквипотенциалей в рассматриваемой системе для цилиндрических измерительных электродов со следующими размерами по рисунку 1: диаметр измерительного электрода $d_1 = 22$ мм, внутренний диаметр электрода напряжения $d_2 = 28,6$ мм, наружный диаметр этого электрода $d_3 = 33$ мм. В качестве защитного электрода использовалась пластина (Г) длиной 125 мм и шириной 90 мм.

Для расчета использовался метод конечных интегралов – метод сеток, в основе которого лежит линейная интерполяция значений параметров в области пространства между узлами сетки.

При дискретизации области расчета шаг сетки сгущался в интересующих областях для более адекватного расчета поля при его переходе через среды с разными электрическими параметрами. Общее количество ячеек для рассматриваемой задачи варьировалось от 7 до 12 млн при погрешности вычисления на элементарном шаге не больше 10^{-9} .

Расчетный ход эквипотенциалей в структуре для случая применения измерительного устройства с цилиндрическими электродами и нижней пластиной приведен на рисунке 2 для потенциала электрода напряжения $U = 27$ В и нулевого потенциала электродов А и Г.

Анализ распределения показывает, что в тонком измеряемом слое сосредоточена только малая часть электрического поля.

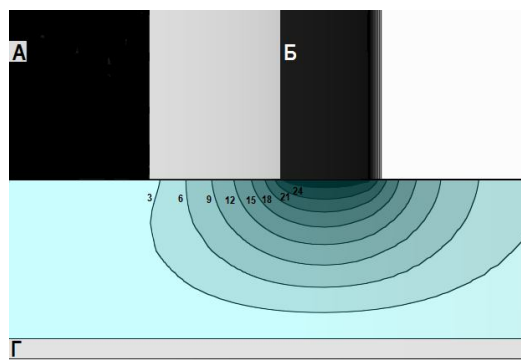


Рисунок 2 – Распределение эквипотенциалей в многослойной структуре при измерении по ГОСТ Р 50499: А – измерительный электрод, Б – электрод напряжения; Г – защитная пластина

Исследования распределения поля в системе с защитным электродом – пластиной и дополнительным кольцевым электродом В с внутренним диаметром 50 мм и наружным 56 мм дали результаты, показанные на рисунках 3 и 4.

На рисунке 3 приведен ход эквипотенциалей для потенциала электродов Б и Г, равного +27 В, при нулевом потенциале электродов А и Г. Анализ полученного распределения позволяет сделать вывод о малом изменении хода эквипотенциалей у края измерительного электрода по сравнению с распределением рисунка 2.

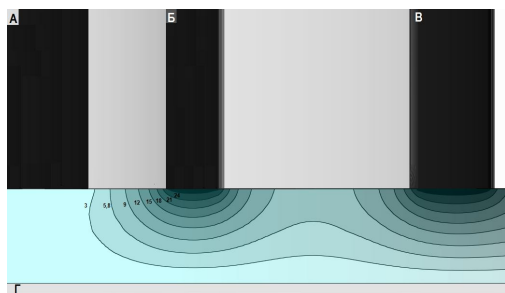


Рисунок 3 – Распределение поля в системе с положительно заряженным внешним кольцевым электродом В

На рисунке 4 приведено распределение эквипотенциалей для потенциала электрода Б, равного +27 В, электрода В – минус 27 В при нулевом потенциале электродов А и Г.

Анализ распределения поля для этого варианта показывает увеличение кривизны хода эквипотенциалей у измерительного электрода, что должно приводить к большей локализации электронного тока в поверхностной области структуры.

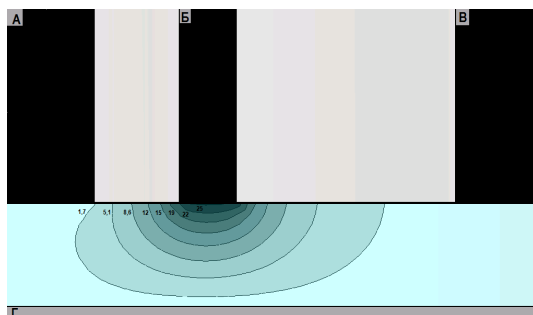


Рисунок 4 – Распределение поля в системе с отрицательно заряженным кольцевым электродом

Полученное распределение более соответствует реализации намеченной цели и позволяет обеспечить концентрацию поля в тонком измеряемом слое.

Экспериментальная часть – натурные исследования. С целью проверки полученных результатов расчетного анализа нами были проведены натурные исследования. Образцы для измерений были изготовлены на предприятии -

изготовителе плазменных индикаторов по стандартной технологии.

Ожидаемая величина измеряемого удельного поверхностного сопротивления составляет ($10^{14} \dots 10^{16}$) Ом, что не позволяет использовать усилители с входным током утечки больше 10^{-14} ампер.

Для измерения тока применялось приведенное на рисунке 5 устройство на основе измерительного усилителя на базе трех операционных усилителей, позволяющее работать при входных токах в несколько фемтоампер. Подробное описание устройства приведено в работе [2].

Усилитель с измерительным сопротивлением собран в изолированном и закрытом блоке 1, который вместе с цилиндрической измерительной системой и объектом измерения 5 помещается в закрытый корпус-экран 2. Выходной сигнал измеряется с помощью осциллографа TDS 2024В, что позволяет увеличить точность измерений и контролировать уровень наводок.

Сопротивление обратной связи в усилителе было выбрано таким, чтобы коэффициент усиления составлял 5×10^3 . Калибровка усилителя подтвердила линейность зависимости выходного напряжения от величины входного сигнала.

При расчете учитывалась величина выходного напряжения усилителя при коротком замыкании входа.

Использовалась цилиндрическая система электродов, а удельное поверхностное сопротивление определялось по соотношению (3). В применяемой электродной системе отношение

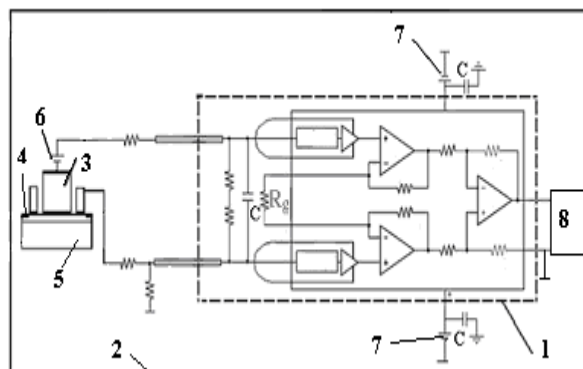


Рисунок 5 – Схема устройства: 1 – корпус усилителя, 2 – экран, 3 – система электродов, 4 – пленка MgO, 5 – подложка, 6,7 – источники напряжения, 8 – осциллограф

$\rho/R=24$ для отношения $d_2/d_1=1,3$. Были исследованы следующие режимы подключения:

- измерение без защитного электрода (пластины) и внешнего кольца – режим А;
- измерение со свободной пластиной и без внешнего кольца – режим В;

- измерение с заземленной пластиной и заземленным внешним кольцом – режим **C**;
- измерение с заземленной пластиной и положительным внешним кольцом – режим **D**;
- измерение с заземленной пластиной и отрицательным потенциалом кольца – режим **E**;
- измерение с заземленной пластиной без внешнего кольца (по ГОСТ) – режим **F**;
- измерение с заземленной пластиной с одним внешним кольцом с отрицательным потенциалом – режим **G**.

Все измерения проводились при одинаковых напряжениях (27 В) измерительной и вспомогательной батарей. Измерение проводилось после установления неизменного выходного напряжения на экране осциллографа. Результаты измерений приведены в таблице.

Как и следует из распределения поля рисунка 4, при данном варианте подключения электродов измерительного устройства измеряемое сопротивление оказалось настолько большим, что величина входного тока устройства оказалась меньше наименьшего входного тока (3 фемтоампера) используемого усилителя.

Оценка величины тока, протекающего между внешним кольцом и измерительным электродом (режим **G**), показала, что этот ток пренебрежимо мал по сравнению с током в режиме **E**.

Было измерено также удельное объемное сопротивление по схеме рисунка 1. При этих измерениях напряжение подавалось на электрод 3, а электрод 2 был соединен с землей. Измеренное удельное объемное сопротивление структуры составило $8,6 \cdot 10^{15}$ Ом·см. Это сопротивление полностью определяется сопротивлением стеклянной подложки структуры и соответствует данным предприятия – изготовителя структуры: $5 \cdot 10^{12} - 10^{13}$ Ом·м.

Режим измерения	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Измеренное сопротивление, $\cdot 10^{16}$ Ом	7,9	2,7	5	2,05	>75	50

Анализ результатов и выводы. В процессе исследований было проведено компьютерное исследование и экспериментальное измерение поверхностного сопротивления пленки окиси

магния в трехслойной структуре: окись магния – легкоплавкое стекло – стеклянная подложка, изготовленной на производственных участках предприятия ОАО «НИИГРП «Плазма».

С целью повышения точности определения удельного поверхностного сопротивления пленки MgO были исследованы различные варианты измерительных систем: 2-х электродная цилиндрическая система, 3-х электродная система по ГОСТ для однослойных диэлектрических пленок и система с дополнительным кольцевым электродом. Результаты измерений и анализ хода эквипотенциалей позволяют сделать следующие выводы:

- распределение поля в многослойной пленочной структуре оказывает решающее влияние на результат измерения,
- концентрация поля в измеряемом слое приводит к более достоверным результатам измерения,
- использование дополнительного кольцевого электрода позволяет существенно увеличить концентрацию поля в тонкой поверхностной области измеряемой структуры по сравнению с рекомендуемой ГОСТ Р 50499 методикой измерения поверхностного сопротивления,
- дальнейшее повышение достоверности измерения в многослойных структурах может быть достигнуто за счет более тщательного выбора геометрических размеров электродов измерительной системы,
- для измерения истинного значения удельного поверхностного сопротивления пленки окиси магния необходимо использовать усилитель с входным током менее одного фемтоампера.

Библиографический список

1. ГОСТ Р 50499 – 93 (МЭК 93-80). Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного объемного и поверхностного сопротивления.
2. Чижиков А.Е., Кормашова А.А. Исследование возможности контроля качества пленки MgO плазменной панели по её сопротивлению // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 4 – 3(46). С. 87 – 92.
3. Лябин А.А., Шариков Г.А., Корницкий Е.У., Волков В.В. Диэлектрические свойства пленок MgO при различных способах их получения // Радиотехника и электроника. 1979. Т. 24. – Вып. 10. – С. 2162 – 2165.

УДК 53.087.22:541.124.2

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

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ СТАНДАРТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

Проведен синтез углеродных наноструктур на кремниевых подложках с заданным рельефом. Проведено сканирование полученных образцов с помощью атомно-силовой микроскопии, сделан анализ сканов. Выдвинуты предположения о влиянии рельефа на синтез углеродных наноструктур.

Ключевые слова: наноструктуры, нанотрубки, фуллерены, каталитический пиролиз, атомно-силовая микроскопия.

Введение. На сегодняшний день синтез углеродных наноматериалов (УНМ) [8] различными методами получил большое распространение по всему миру. Но ввиду экономических и энергетических затрат каталитический пиролиз УНМ все же остается самым распространенным методом как для получения УНМ в промышленных размерах, так и в небольших количествах с целью исследования морфологии, различного рода их характеристик (электрических, механических). Когда идет речь о каталитическом пиролизе, то это означает использование различного рода подложек для того, чтобы располагать на ней частицы катализатора и синтезировать УНМ. Поэтому целью исследования стало изучение влияния рельефа подложки на рост УНМ.

Экспериментальные исследования. За основу был взят синтез углеродных нанотрубок (УНТ) [2,3] в газовом реакторе CVD-типа с использованием Ni катализатора и паров этанола в качестве источника углерода. Реактор представляет собой кварцевый купол, внутри которого находится керамика с малой теплопроводностью, термопара и рабочий столик. Снаружи купол покрыт жаропрочной сталью. Откачка атмосферы производится форвакуумным насосом, а подача этанола с помощью системы подачи парогазовой смеси.

Катализатор получается путем смешивания 2 мл очищенного этанола (95 %), 70 мг соли NiCl_2 и примерно 7 мл NH_3OH (25 %). Аммиачный раствор добавляется до получения смеси характерного цвета.

Ход синтеза – это откачка реактора до 2,5 кПа с параллельным нагревом этанола в сис-

теме парогазовой смеси до 45 °С; далее производится линейный нагрев реактора до температуры в 140 °С в течение 2-3 мин, после чего линейно нагревается до 580 °С. После производится напуск паров этанола и одновременно воздуха в соотношении 4:1 соответственно с одновременным поддержанием давления в реакторе в 13 кПа. Синтез продолжается в течение 13 минут, после чего нагрев прекращается и реактор охлаждается до 350 °С с одновременным поддержанием давления в реакторе в 2-4 кПа.

Эксперименты проводились по выращиванию УНМ на кремниевых стандартах [1,9] для калибровки и настройки сканирующих зондовых микроскопов фирмы NT-MDT следующих моделей: TGZ1, TGZ2, TGZ3, TGQ1. Характер рельефа приведен на рисунке 1. Важным соображением является чрезвычайно высокая точность изготовления стандартов и их высокая механическая и термическая стойкости, что позволяет минимизировать систематическую ошибку при последующих АСМ-измерениях. Различия в рельефе позволяют увидеть влияние кинетических параметров осаждаемого углерода и катализатора. Так как углерод имеет высокое сродство с кремнием [5], то, как известно из литературы и проведенных нами ранее экспериментов, он будет садиться на данную поверхность. В местах, где происходит резкое изменение поверхности (края дорожек), возникают неоднородности в распределении и состоянии осаждаемого углерода.

Как видно из рисунка 1, все образцы TGZ имеют рельеф продольной дорожки, отличающиеся лишь высотой. Образец TGQ1 имеет рельеф шахматной доски.

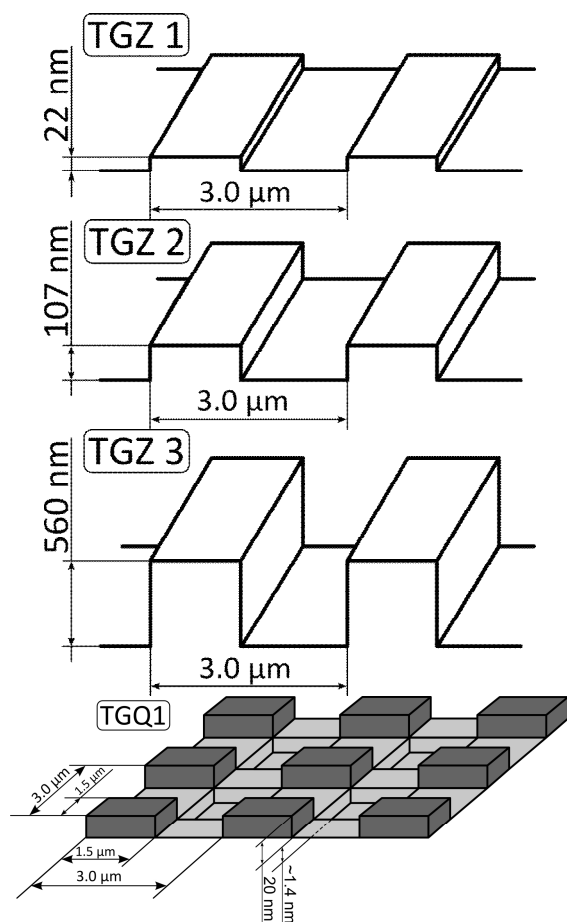


Рисунок 1 – Рельеф используемых кремниевых образцов

Эксперимент по выращиванию нанотрубок проводился следующим образом:

1) было взято по два одного и того же образца, т.е. два TGZ1, два TGZ2, два TGZ3 и два TGQ1;

2) далее на одну группу стандартов был нанесен раствор катализатора, приготовленный по описанной выше методике, а вторая группа осталась как есть;

3) сначала в реакционную камеру были помещены стандарты с нанесенным раствором катализатора и проведен синтез нанотрубок со следующими параметрами: 580 °C, 13 кПа и 20 % объема воздуха;

4) после был проведен еще один синтез нанотрубок, но уже на второй группе стандартов (без катализатора) при тех же параметрах.

На первой группе стандартов на каждом появился слой нанотрубок, который вырос на частицах катализатора, как это происходит на покровном стекле. При синтезе нанотрубок на покровном стекле с катализатором образуется углеродная пленка, которая впоследствии собирается при помощи пинцета. Было проведено исследование каждого из образцов с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoEdu-

cator II на предмет наличия на поверхности нанотрубок, сгустков нанотрубок, углерода, частиц катализатора. Изучение рельефа проводилось при помощи кремниевых зондов NSG01_Ed (полуконтактный метод [4,7]) и CSG10_Ed (контактный метод [4,7]). Этот зонд используется для контактной методики ACM [8] и имеет радиус закругления острия 10 нм. Далее, приведены полученные изображения образцов (сначала с нанесенным катализатором, а потом без него).

Характерные изображения сканов для образца TGZ1 с катализатором представлены на рисунках 2 и 3.

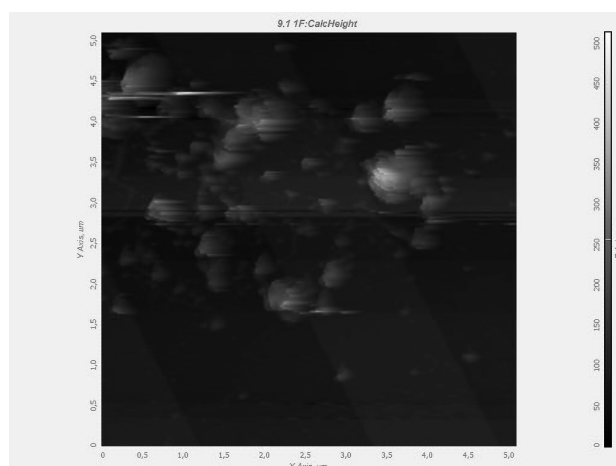


Рисунок 2 – Изображение рельефа для образца TGZ1. Размер скана: 5x5 мкм², максимальная высота: 500 нм, перепады высот: 150-300 нм, размеры частиц: 200-250 нм

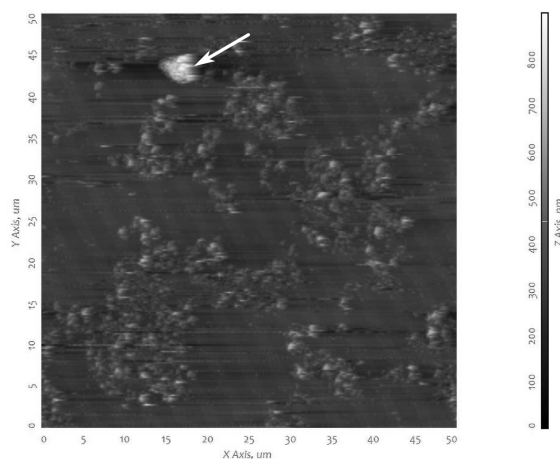


Рисунок 3 – Изображение рельефа для образца TGZ1. Размер скана: 50x50 мкм², максимальная высота: 800 нм, перепады высот: 200-300 нм, размеры частиц: 600-800 нм, 3 мкм

На сканах видно, что поверхность стандарта TGZ1 достаточно сильно замусорена частицами катализатора. Эти частицы располагаются на поверхности стандарта достаточно хаотично, т.е. нет какого-то места (области) где они оседают предпочтительно. На втором изображении видно

возможно наличие нанотрубок. Но все они расположены только лишь там, где осела частица катализатора, т.е. здесь рельеф не играл никакой роли.

Характерные изображения сканов для образца TGZ2 с катализатором представлены на рисунке 4.

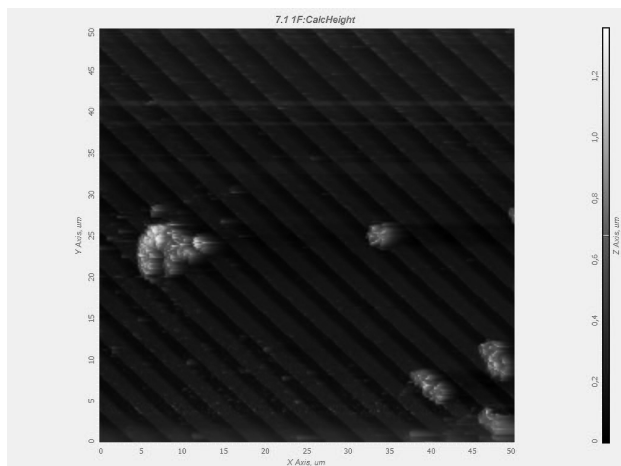


Рисунок 4 – Изображение рельефа для образца TGZ2. Размер скана: 50x50 мкм², максимальная высота: 1,4 мкм, перепады высот: 600-800 нм, размеры частиц: 4-6 мкм

На данном стандарте видно, что частиц намного меньше по сравнению со стандартом TGZ1. Причем также видно, что появляется некоторая выборка, куда стремятся частицы катализатора. Это может быть связано с тем, что на втором стандарте высота дорожек составляет 107 нм (по сравнению с 22 нм на первом). Это легко объяснимо с учетом радиуса наночастиц Ni, которые мы наблюдали в предварительном эксперименте по отжигу катализатора без напуска этилового спирта в систему реактора. Характерный размер частиц Ni был 15-20 нм. Ввиду этого частицы катализатора просто не могут ложиться в канавки. Также возможно это обусловлено размером сгустков частиц катализатора либо уже выросших на частицах нанотрубок. В любом случае видно сильное влияние геометрических факторов. О наличии на поверхности нанотрубок сказать нельзя. Т.к. после синтеза на кремниевом стандарте образуется пленка из УНС, которая удаляется с него при помощи пинцета и после чего производится сканирование стандарта, то, скорее всего, там присутствуют остатки нанотрубок после отрыва пленки.

Характерные изображения сканов для образца TGZ3 с катализатором представлены на рисунках 5 и 6.

На стандарте TGZ3 видно, что частиц совсем мало и они в основном большого размера. Располагаются они так же, как и в предыдущем

случае. Но, тут нельзя сказать однозначно, что это только частицы катализатора. На последнем скане видно что-то совсем маленькое. Можно предположить, что это частицы катализатора с наростшей на них «шубой» из нанотрубок, которые остались после отрыва слоя нанотрубок, выросшего на капле катализатора.

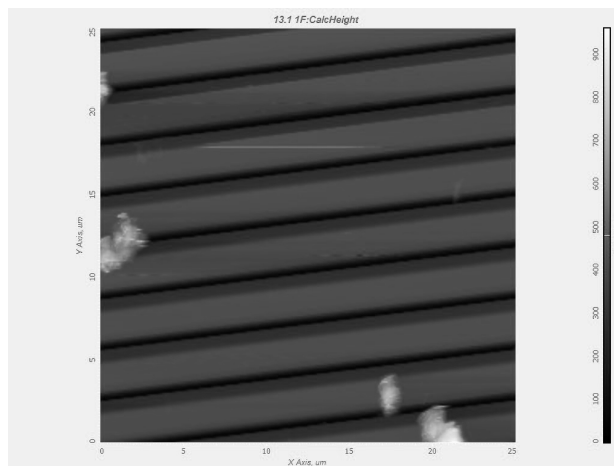


Рисунок 5 – Изображение рельефа для образца TGZ3. Размер скана: 25x25 мкм², максимальная высота: 950 нм, перепады высот: 500-600 нм, размеры частиц: 2-2,5 мкм

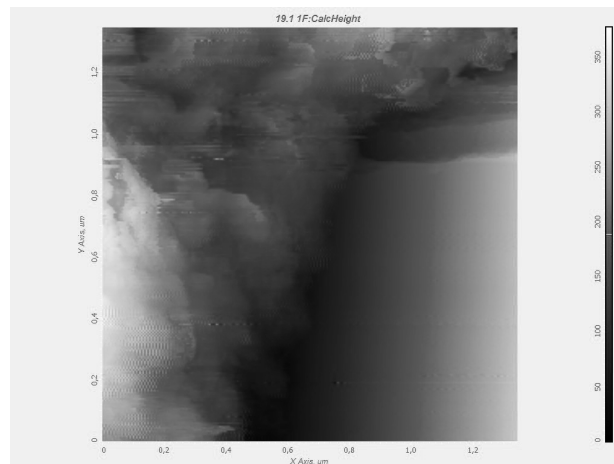


Рисунок 6 – Изображение рельефа для образца TGZ3. Размер скана: 1,4x1,4 мкм², максимальная высота: 350 нм, перепады высот: 500 нм

Характерные изображения сканов для образца TGQ1 с катализатором представлены на рисунках 7 и 8.

На поверхности видно, что рельеф достаточно чистый. На нем присутствуют как большие частицы, так и маленькие. Причем маленькие располагаются в основном в низинах, а большие – где получится. Но, интересен тот факт, что, не смотря на маленькую высоту в сравнении с образцом TGZ1 (20 нм против 22 нм) образец TGQ1 не замусорен частицами катализатора так, как замусорен первый образец. Скорее всего, это связано с рельефом данного

образца. В остальном здесь та же картина, что и в предыдущем случае.

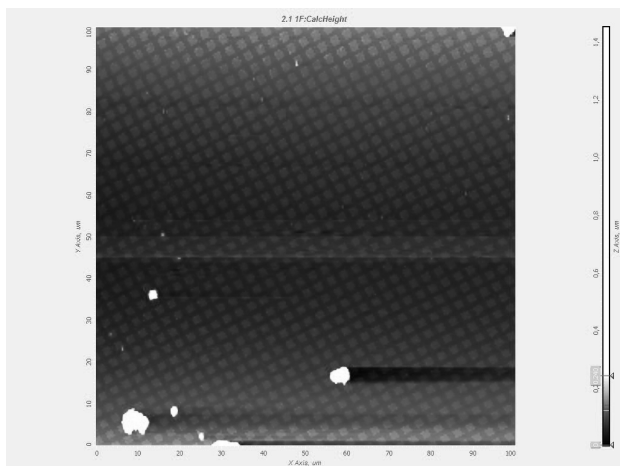


Рисунок 7 – Изображение рельефа для образца TGQ1. Размер скана: 100×100 мкм², максимальная высота: 1,4 мкм, перепады высот: 600-800 нм, размеры частиц: 2-4 мкм

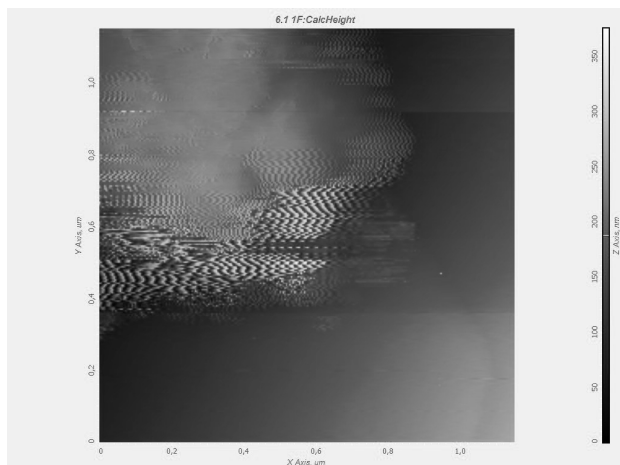


Рисунок 8 – Изображение рельефа для образца TGQ1. Размер скана: $1,2 \times 1,2$ мкм², максимальная высота: 350 нм, перепады высот: 150-200 нм

Анализируя все полученные изображения для кремниевых стандартов с нанесением катализатора, можно сделать однозначный вывод о том, что слой катализатора (капля) оказывает доминирующее воздействие при синтезе. При этом мы достаточно уверенно наблюдаем рост углеродных нанотрубок.

Для стандартов без нанесения катализатора получены следующие данные. Характерные изображения сканов для образца TGZ1 без катализатора представлены на рисунках 9 и 10.

Исходя из анализа изображений, можно сказать, что углерод садится на поверхность стандарта. Расположение достаточно хаотичное. Но, что интересно, форма этих образований одинакова и выглядит как на последнем изображении. Судя по всему, это просто аморфный углерод, который осел на поверхности образца. Углерод все-таки садится в канавки.

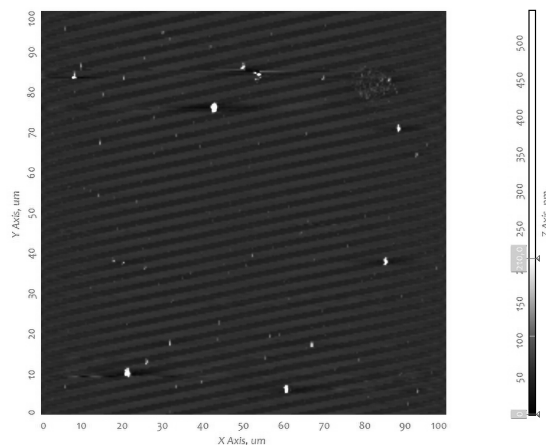


Рисунок 9 – Изображение рельефа для образца TGZ1. Размер скана: 100×100 мкм², максимальная высота: 550 нм, перепады высот: 50-100 нм, размеры частиц: 1,5-1,7 мкм

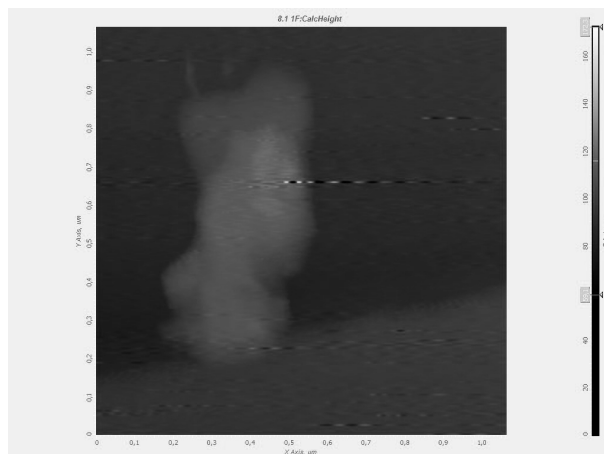


Рисунок 10 – Изображение рельефа для образца TGZ1. Размер скана: 8×8 мкм², максимальная высота: 400 нм, перепады высот: 50-60 нм, размеры частиц: 256 нм

Характерные изображения сканов для образца TGZ2 без катализатора представлены на рисунках 11 и 12.

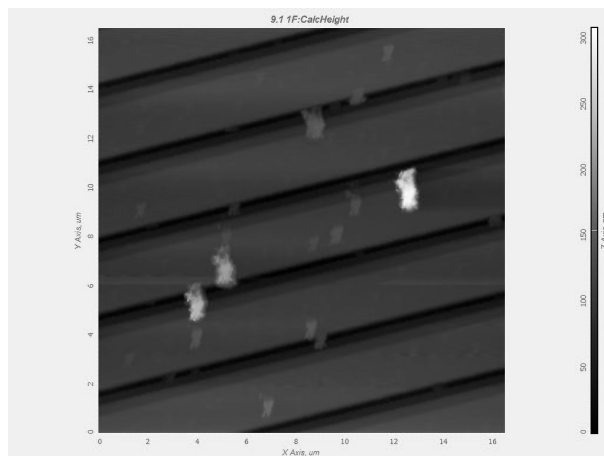


Рисунок 11 – Изображение рельефа для образца TGZ2. Размер скана: 16×16 мкм², максимальная высота: 300 нм перепады высот: 150-200 нм, размеры частиц: 1,5 мкм

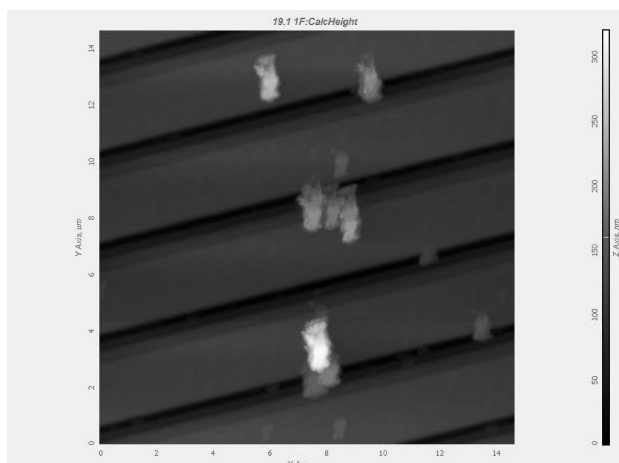


Рисунок 12 – Изображение рельефа для образца TGZ2. Размер скана: 14,5x14,5 мкм², максимальная высота: 300 нм, перепады высот: 200 нм, размеры частиц: 1,2-1,7 мкм

Здесь видна примерно та же картина, что и в предыдущем случае, за исключением того, что данные частицы в основном располагаются на дорожках. Так же они имеют определенную форму, как на рисунках 11 и 12. Скорее всего, это просто аморфный углерод.

Характерные изображения сканов для образца TGZ3 без катализатора представлены на рисунках 13 и 14.

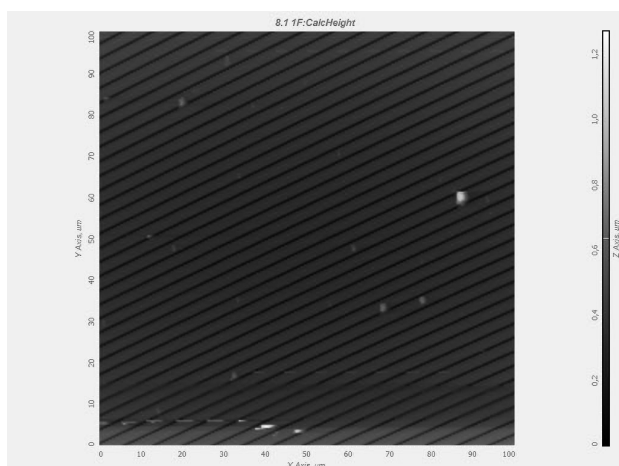


Рисунок 13 – Изображение рельефа для образца TGZ3. Размер скана: 100x100 мкм², максимальная высота: 1,2 мкм, перепады высот: 300-400 нм, размеры частиц: 1-2 мкм

Для TGZ3 немного другой случай – количество частиц заметно поубавилось. Но они также располагаются на дорожках и имеют всю ту же форму, как на рисунке 14. Скорее всего, это также аморфный углерод.

Характерные изображения сканов для образца TGQ1 без катализатора представлены на рисунках 15 и 16.

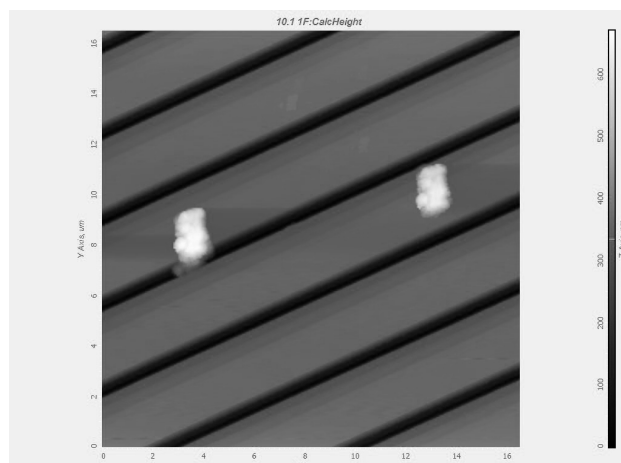


Рисунок 14 – Изображение рельефа для образца TGZ3. Размер скана: 16x16 мкм², максимальная высота: 650 нм, перепады высот: 350-600 нм, размеры частиц: 1,5-2 мкм

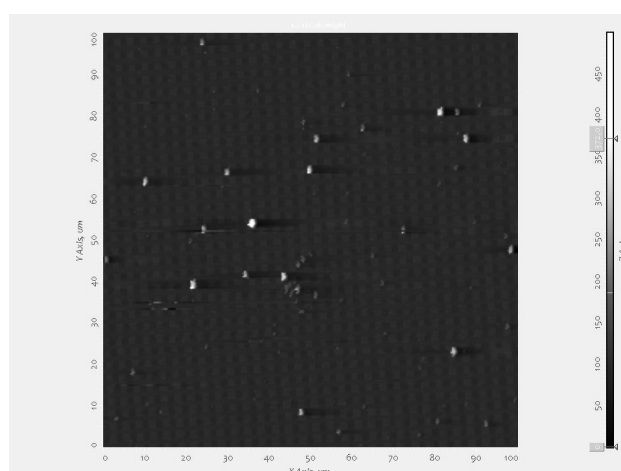


Рисунок 15 – Изображение рельефа для образца TGQ1. Размер скана: 100x100 мкм², максимальная высота: 500 нм, перепады высот: 250-300 нм, размеры частиц: 1,5-2,5 мкм

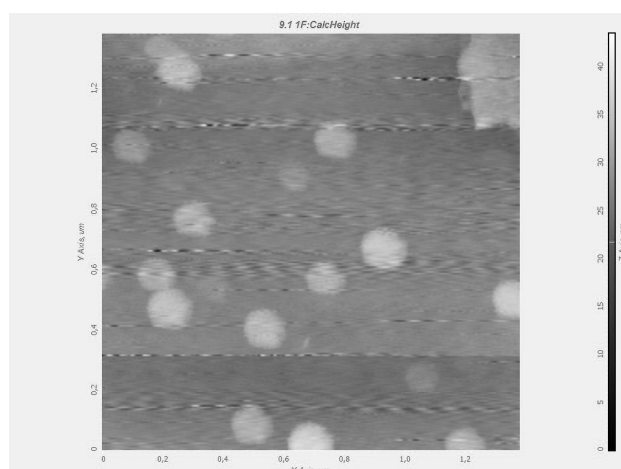


Рисунок 16 – Изображение рельефа для образца TGQ1. Размер скана: 1,4x1,4 мкм², максимальная высота: 45 нм, перепады высот: 8-12 нм, размеры частиц: 110-130 нм

При анализе изображений сначала были видны частицы углерода, достаточно хаотично разбросанные по поверхности, но в основном в канавках. Тут так же наблюдаются все те же частицы предположительно аморфного углерода, такая же форма, как на рисунке 14. Но, уменьшив площадь сканирования до размеров порядка микрона, были замечены образования, совсем не похожие на предыдущие и имеющие сферическую форму. При этом размеры их колеблются от 60 нм до 130 нм. Располагаются эти частицы в основном в канавках. Кроме того, были проведены анализы этих образований с помощью метода спектроскопии [10], а также метода силовой модуляции (используется для определения механических характеристик образца)[6,11]. Метод спектроскопии показал, что модуль Юнга для этих образований порядка 220 ГПа. А также метод силовой модуляции показал, что образования тверже, чем кремний. Судя по данным топографии и данным спектроскопии и силовой модуляции, эти образования являются фуллеренами [3].

Обсуждение полученных результатов.

Проведя исследование образцов TGZ1, TGZ2, TGZ3 и TGQ1 с использованием катализатора и без использования катализатора при синтезе на них УНТ с помощью СЗМ NanoEducator II, можно сделать следующие выводы.

В случае синтеза УНТ с использованием катализатора наблюдается однозначная картина доминирующего влияния катализатора на процесс роста УНТ и выборки места осаждения частиц углерода. Т.е. преимущественно частицы углерода садятся туда, куда села частица (или комплекс частиц) Ni катализатора. При этом нанотрубки преимущественно растут на поверхности дорожек, а не в промежутке между ними. Тут основополагающую роль играют либо случайное осаждение частиц катализатора, либо разрастание УНТ уже на поверхности дорожек. При этом частица катализатора могла находиться и в промежутке между дорожками. Для всех образцов с использованием катализатора наблюдается рост УНТ.

В случае синтеза УНТ без использования катализатора наблюдается немного другая картина. Для образцов TGZ1, TGZ2 и TGZ3 видно, что частицы садятся как на поверхности дорожек, так и в промежутках между ними. При увеличении высоты дорожки наблюдается преимущественно осаждение на самих дорожках, а не в промежутках между ними. Т.е. чем выше дорожка, тем ниже вероятность осаждения частицы в промежутке между дорожками. В отсутствие катализатора роль начинает играть сама форма

поверхности. Возможно, частицы садятся и в канавках, но при увеличении их количества они располагаются на поверхности дорожки. При этом УНТ не растут, а растет предположительно аморфный углерод. Также образуется характерная форма образований.

В случае с клетками наблюдается другая картина – частицы садятся в основном между клетками, что может говорить о другом влиянии формы поверхности на характеристику осаждения частиц углерода. Причем при осаждении частицы формируют сферические образования, которые по своей форме и жесткости очень напоминают фуллерены.

Библиографический список

1. Зеленцов Н.А., Берначук Д.В. Учет влияния формы поверхности при синтезе углеродных наноматериалов методом каталитического пиролиза / Н.А. Зеленцов, Д.В. Берначук // Сборник трудов VI Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». – Рязань: РГРТУ, 2013. – С. 195-198.
2. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2009. – 144 с.
5. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин – М. Издательство Машиностроение-1, 2007. – 316с.
6. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.
7. Магонов С.Н. Сканирующая зондовая микроскопия: как все начиналось? / С.Н. Магонов // Наука и инновации. – 2009. – С. 5-7.
8. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учеб. пособие / А. В. Макунин, Н.Г. Чеченин. – М.: Университетская книга, 2011. – 150 с.
9. Наноматериалы и методы их исследования / Под ред. Гурова В.С., Вихрова С.П.: учеб. пособие. Рязань.: Изд-во РГРТУ, 2010. – 240 с.
10. Israelashvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelashvili, – Academic Press, 1992.
11. Кривулин Н.О., Павлов Д.А., Шилиев П.А., Коротков Е.В., Гладышева В.А., Бобров А.И. Влияние дефектов на механические свойства эпитаксиальных слоев кремния на сапфире / Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, П.А. Шилиев, Е.В. Коротков, В.А. Гладышева, А.И. Бобров // Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2012. – С. 30-33.