

На правах рукописи

Сафонов Максим Владимирович

**КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ И ШУМЫ
В МОЛЕКУЛЯРНО-ЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУРАХ**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Московский физико-технический институт (государственный университет)”

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Владимир Алексеевич

Научный руководитель: академик РАН, профессор
Бугаев Александр Степанович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Каленков Сергей Геннадьевич;
кандидат химических наук,
с.н.с. Кузьменко Борис Борисович

Ведущая организация: Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

Защита диссертации состоится «17» апреля 2007 года в 16-00 на заседании Диссертационного совета Д 212.156.01 при Московском физико-техническом институте по адресу: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, Новый корп., ауд. 204, МФТИ.

Отзывы направлять по адресу: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, МФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ.

Автореферат разослан «___» марта 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Батурин А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние годы молекулярно-электронные преобразователи (МЭП) диффузионного типа находят широкое применение в сейсмологии, сейсморазведке, системах инерциальной навигации и многих других областях науки и техники. Достижения в разработке новой элементной базы, построенной на принципах молекулярной электроники, позволили создать измерители параметров движения и волновых полей с уникальными характеристиками. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований, нацеленных на снижение уровня собственных шумов молекулярно-электронных преобразователей и создание электродного узла преобразователя, обладающего требуемой передаточной функцией, было разработано целое семейство высокочувствительных широкополосных датчиков скорости и ускорения, потребность в которых существует во многих областях техники. Например, созданные на принципах молекулярной электроники угловые акселерометры по своей чувствительности в настоящее время не имеют аналогов в мире, что открывает широкие перспективы их применения в таких практически важных областях как, мониторинг работы подземного бурового оборудования, 3D-сеймика, контроль технического состояния и вибраций сложных инженерных сооружений.

В то же время, технические требования, предъявляемые к современным измерительным системам, используемым, например в сейсмологии и навигации, обуславливают необходимость проведения дальнейших исследований физических процессов, лежащих в основе их работы. В частности, уровень собственного шума современных молекулярно-электронных сейсмометров составляет $10^{-8} \text{ м/с}^2 \text{ Гц}^{1/2}$, частотный диапазон их работы 120 сек – 50 Гц, а динамический

диапазон 120 дБ. С такими параметрами молекулярно-электронные сейсмометры составляют достойную конкуренцию лучшим электромеханическим аналогам, на порядки более дорогостоящих, гораздо более сложных в эксплуатации и имеющих существенно большие размеры и вес. Тем не менее, для того, чтобы достичь уровня требований к следующему поколению сейсмометров, необходимо, в частности, снизить уровень собственных шумов до $10^{-10} \text{ м/с}^2 \text{ Гц}^{1/2}$. Поставленная задача применительно к приборам молекулярной электроники не может быть решена без глубокого исследования физических механизмов возникновения шума в чувствительном элементе, преобразующем механический сигнал в электрический. Не менее актуальной является задача исследования физических процессов в МЭП, приводящих к спаду коэффициента преобразования механического сигнала в электрический с ростом частоты, что связано с потребностью расширения частотного диапазона работы прибора вплоть до частот 500 – 2000 Гц; необходимость в этом вытекает, в частности, из технических требований к угловым микроакселерометрам, предназначенных для систем автоматического управления и навигации, а также к современным геофизическим сенсорам.

Указанные обстоятельства обусловили цели и задачи данной работы.

Цель работы

Экспериментальное и теоретическое исследование собственных шумов молекулярно-электронных преобразователей диффузионного типа, связанных с флуктуациями гидродинамического и диффузионного происхождения, а также экспериментальное исследование передаточной функции и импеданса молекулярно-электронных ячеек с сетчатыми электродами.

Перед работой были поставлены следующие задачи:

- Экспериментально исследовать амплитудно- и фазо-частотные характеристики молекулярно-электронных диффузионных преобразователей.
- Экспериментально исследовать зависимости спектральной плотности собственных шумов и импеданса молекулярно-электронных преобразователей с сетчатыми электродами от концентрации электроактивного компонента.
- Теоретически исследовать вклад процессов конвекции и диффузии в шумовые свойства молекулярно-электронных систем.
- Исследовать вклад турбулентных пульсаций в собственные шумы молекулярно-электронных измерительных систем.

Научная новизна

- В диссертации впервые экспериментально получена электрохимическая составляющая АЧХ молекулярно-электронного диффузионного преобразователя с сетчатыми электродами вблизи диффузионной частоты и определены практические границы применимости одномерной модели Ларкама.
- Обнаружено ранее неизвестное различие анодных и катодных фазо-частотных характеристик молекулярно-электронных преобразователей.
- Впервые экспериментально получены частотные зависимости шумов, обусловленных конвекцией, в молекулярно-электронных диффузионных преобразователях с сетчатыми электродами в широком диапазоне частот.
- Впервые получена зависимость спектральной плотности шума и импеданса молекулярно-электронной ячейки с сетчатыми

электродами от концентрации электроактивных ионов в диапазоне концентраций 0.002 – 0.4 моль/л и диапазоне частот от 0.001 – 10 Гц.

- В рамках аналитической модели впервые получено явное выражение для корреляционной функции флуктуаций диффузионного тока в молекулярно-электронной ячейке с плоскими электродами в условиях свободной конвекции в зависимости от параметров системы.
- Построена новая модель гидродинамических шумов, связанных с вихревыми пульсациями жидкости, обтекающей электрод, позволяющая количественно оценить вклад шумов указанного типа в суммарный шум молекулярно-электронного преобразователя.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. АЧХ молекулярно-электронного преобразователя с сетчатыми электродами и диффузионной частотой 0.01 Гц при частотах ниже 0.3 Гц соответствует одномерной модели Ларкама; при более высоких частотах неоднородность электродной структуры играет определяющую роль, что отражается в увеличении порядка спада характеристики с ростом частоты.
2. Разность фаз сигнальных токов катода и анода молекулярно-электронной ячейки с сетчатыми электродами с ростом частоты монотонно возрастает от 0 до π .
3. Частотная зависимость дифференциального неравновесного импеданса между анодом и катодом молекулярно-электронного преобразователя с сетчатыми электродами в диапазоне 0.01 – 10 Гц с ростом концентрации от 0.002 до 0.4 моль/л изменяется от $f^{-0.95}$ до $f^{-0.36}$.
4. Спектральная плотность мощности шумов катодного тока в молекулярно-электронном преобразователе с сетчатыми

электродами при концентрациях электроактивного компонента 0.002 – 0.03 моль/л в растворе с избытком фонового электролита пропорциональна квадрату предельного тока, не зависит от частоты в диапазоне 0.004 – 0.5 Гц и падает с ростом частоты по закону $\langle \Delta J_k^2 \rangle_f \sim 1/f^n$, $n = 1.5 \div 2$, в частотном диапазоне 1 – 50 Гц.

При увеличении концентрации выше значения 0.1 моль/л в области низких частот спектральная плотность катодного шума резко возрастает в связи с увеличением вклада в шум естественной конвекции в межэлектродном пространстве.

5. В модели молекулярно-электронной ячейки с плоскими горизонтальными электродами в условиях свободной конвекции низкочастотные флуктуации диффузионного тока на поверхности электрода резко возрастают с приближением числа Рэлея к критическому значению, соответствующему гидростатической неустойчивости системы.
6. Спектральная плотность собственных шумов молекулярно-электронного сейсмического преобразователя, полученная с учетом вклада турбулентных пульсаций, при фиксированной длине l канала преобразователя имеет минимум как функция R_h . Оптимальное с точки зрения минимума шума значение R_h зависит от длины канала по закону $R_h \sim l^{5/8}$.

Практическая значимость работы

Результаты работы позволяют на этапе проектирования провести оптимизацию физических параметров молекулярно-электронного преобразователей с целью снижения уровня их собственных шумов без потери чувствительности, что является центральной задачей на настоящем этапе развития высокочувствительных молекулярно-электронных сенсоров. Также полученные результаты важны для разработки корректирующей

электроники, предназначенной для прецизионных измерительных приборов на основе молекулярно-электронных преобразователей.

Внедрение результатов работы

Научные подходы и научные результаты диссертации могут быть использованы в ведущих российских научных организациях, занимающихся теоретическими и экспериментальными работами в области молекулярной электроники и разработки измерительных устройств на принципах молекулярной электроники: ГНПП «Квант», Центр Молекулярной Электроники МФТИ, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева, ОАО «Концерн «Созвездие».

Апробация работы

В основе диссертации лежат результаты, опубликованные в 4 статьях, 2 заявках на патент и 8 докладах (тезисов докладов) научных конференций.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XLVI – XLIX научные конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”, Долгопрудный, 2003 – 2006 гг.; IRIS Instrumentation Workshop Sixteenth Annual IRIS Workshop, Westward Look Resort, Tucson, AZ, June 10-12 2004; IX – XI Международные конференции “Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий в инновационных проектах”, Сочи, 2004 – 2006 гг.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из 5 глав, введения, заключения и списка литературы; изложена на 127 листах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 3 таблицы; список литературы включает 120 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава включает в себя обзор текущего состояния исследований физических процессов в молекулярно-электронных системах и физических основ работы измерительных устройств на основе молекулярно-электронных диффузионных преобразователей.

Детально рассмотрен процесс диффузии электроактивных ионов в условиях вынужденной конвекции, лежащий в основе работы используемых на практике диффузионных преобразователей. Особенностью устройств такого типа является то, что в качестве инерционной массы, воспринимающей внешнее ускорение, используется жидкость — раствор электролита — которая одновременно является и основным преобразующим элементом, поскольку скоростью обтекания электролитом электродов диффузионного преобразователя определяется сигнальный электрический ток, снимаемый с этих электродов. Амплитудно-частотные и динамические характеристики диффузионного преобразователя, а также межэлектродный импеданс, существенно зависят от геометрической конфигурации электродной системы. В частности, порядок падения n коэффициента преобразования $W(\omega) \sim 1/\omega^n$ внешнего ускорения в сигнальный электрический ток с ростом частоты ω варьируется в широких пределах в зависимости от физических параметров системы, или используемой при теоретических расчетах математической модели.

Рассмотрены работы, касающиеся вклада явления естественной конвекции в динамические и шумовые характеристики молекулярно-электронных диффузионных преобразователей, а также работы, исследующие основные виды шумов в различных молекулярно-электронных системах.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию передаточной функции молекулярно-электронного диффузионного преобразователя.

Измеряемая на эксперименте передаточная функция диффузионного преобразователя $W(\omega) = J_{\text{сигн}}(\omega)/\varepsilon_{\text{внеш}}(\omega)$, может быть представлена в виде произведения электрохимической передаточной функции молекулярно-электронной ячейки $W_1(\omega)$, которая определяется процессами конвективно-диффузионного переноса заряда в межэлектродном пространстве, и передаточной функции механической подсистемы $W_2(\omega)$, характеризующей протекание жидкости через преобразователь и зависящей от его гидродинамического сопротивления и параметров возвращающей силы в системе. Для исследования функции $W_1(\omega)$, знание функциональной зависимости которой от частоты и параметров системы необходимо для понимания процессов переноса заряда в диффузионном преобразователе и его эффективного использования на практике, была разработана методика эксперимента, исключаяющая влияние передаточной функции механической системы, параметры которой, такие как гидродинамическое сопротивление R_h , достаточно сложно непосредственно измерить или рассчитать с удовлетворительной точностью. Измерения передаточной функции проводились для молекулярно-электронного углового акселерометра, в составе механической системы которого нет возвращающей силы, что существенно упрощает вид функции $W_2(\omega)$ для него:

$$W_2 = \frac{1}{\omega_h + i\omega},$$

где $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота, $\omega_h = R_h S / 2\pi r \rho$ — частота гидродинамического спада, величина которой на несколько порядков выше характерной диффузионной частоты системы $\omega_D = D/d^2$, имеющей значение порядка 0.06 с^{-1} (d — расстояние между электродами). Таким образом, для частот $\omega \ll \omega_h$ передаточная функция углового акселерометра с точностью до постоянного

множителя совпадает с электрохимической частью передаточной функции диффузионного преобразователя $W_1(\omega)$, что дает возможность непосредственного измерения последней.

На **Рис. 1** показана амплитудно-частотная характеристика молекулярно-электронного углового акселерометра, полученная в результате измерений разностного сигнала с двух катодов молекулярно-электронного преобразователя. Из полученных экспериментальных данных следует, что при частотах $f < 0.3$ Гц АЧХ исследованного диффузионного преобразователя с сетчатыми электродами удовлетворительно аппроксимируется передаточной функцией, полученной аналитически в квазиодномерной модели Ларкама, и имеющей вид

$$W_0(\omega) \sim i \sqrt{\frac{\omega_D}{2\omega}} \frac{1 - \operatorname{ch}(\sqrt{i\omega/\omega_D})}{\operatorname{sh}(\sqrt{i\omega/\omega_D})}.$$

При более высоких частотах неоднородность электродной структуры начинает играть существенную роль, что отражается в увеличении порядка спада АЧХ. Так, при частотах $f \geq 0.5$ Гц спад АЧХ диффузионного преобразователя данного типа происходит по закону $W \sim \omega^{-1}$, а начиная с частот 4–6 Гц — по закону $W \sim \omega^{-3/2}$, что согласуется с результатами теоретических работ, в которых рассматривались двух- и трехмерные модели диффузионного преобразователя. Дальнейшее увеличение порядка спада АЧХ на частотах выше 15 Гц связано с инерционностью рабочей жидкости при частотах, близких или превышающих гидродинамическую частоту ω_h — передаточная функция механической системы $W_2(\omega)$ при этом перестает быть константой, и полученная характеристика уже не является электрохимической частью передаточной функции преобразователя в чистом виде. Таким образом, получены практические пределы применимости одномерной модели Ларкама.

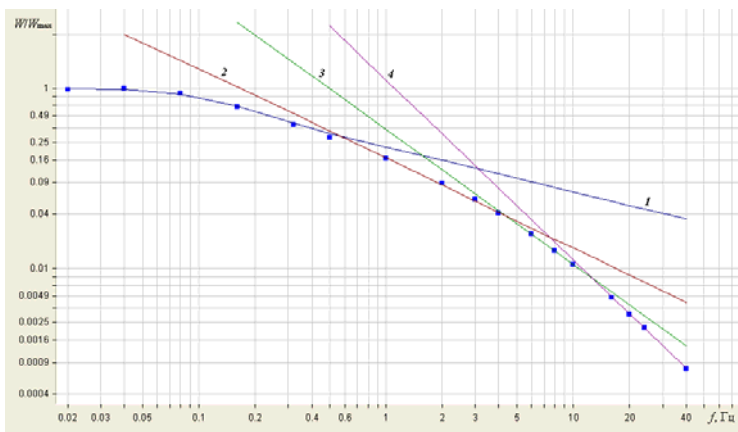


Рис. 1. АЧХ диффузионного преобразователя, полученная экспериментально (■); 1 — передаточная функция, полученная в квазиодномерной модели Ларкама; 2 — функция $W_1 = const_1 \cdot (1 + \omega^2 / \omega_D^2)^{-1/2}$; 3 — функции $W_2 = const_2 \cdot \omega^{-3/2}$; 4 — $W_3 = const_3 \cdot \omega^{-2}$.

Важный результат был получен для фазо-частотных характеристик, снимаемых с каждого электрода диффузионного преобразователя по отдельности. Было показано, что с ростом частоты внешнего сигнала разность фаз катодного и анодного сигнальных токов растет от 0 до π . Такое различие между катодными и анодными ФЧХ не укладывается в рамки классической модели Ларкама с граничными условиями, предполагающими постоянство электродных концентраций, в соответствие с которой разность фаз анодных и катодных токов должна оставаться равной нулю во всем частотном диапазоне, а также не было отмечено в других аналитических работах.

Необходимо также отметить существенное различие катодных и анодных АЧХ, как разностных, так и снимаемых с каждого катода/анода отдельно: скорость спада анодных характеристик с ростом частоты существенно больше катодных, в то время как на низких частотах анодные и катодные характеристики практически

совпадают, что, в частности, дает принципиальную возможность путем вычитания катодных и анодных сигнальных токов создания диффузионного преобразователя, нечувствительного к низкочастотным сигналам, без введения дополнительной корректирующей электронной цепи.

В **третье** главе были исследованы собственные шумы и импеданс молекулярно-электронной ячейки с сетчатыми электродами в неравновесных условиях (в режиме предельного тока) в зависимости от частоты и концентрации электроактивного компонента. Исследовалась система $Pt - I^- / I_3^-$ с концентрацией ионов I_3^- в диапазоне от 0.002 до 0.4 моль/л в растворе с избытком фонового электролита.

Из полученных экспериментальных данных следует, что теоретическая зависимость импеданса между анодом и катодом вида $|Z| \sim 1/c_0$ выполняется лишь для частот ниже диффузионной частоты $f_D \approx 0.01$ Гц, где модуль импеданса слабо зависит от частоты. При частотах выше 0.01 Гц порядок спада n модуля импеданса с ростом частоты ($|Z| \sim 1/f^n$) зависит от концентрации и составляет величины около 0.95 – 0.75 для концентрации 0.002 моль/л, $n \approx 0.5$ для концентрации 0.03 моль/л, и $n \approx 0.4 - 0.36$ для концентрации 0.4 моль/л (**Рис. 2**). При этом фаза φ комплексного импеданса $Z = |Z|e^{-i\varphi}$ для малых концентраций с ростом частоты растет от 0 до $\pi/2$, в то время как для больших концентраций в исследованном диапазоне частот φ достигает лишь значения $\pi/4$. Полученная частотная зависимость комплексного импеданса при больших концентрациях характерна для диффузионного импеданса Варбурга; увеличение порядка спада при малых концентрациях может объясняться влиянием емкости двойного слоя.

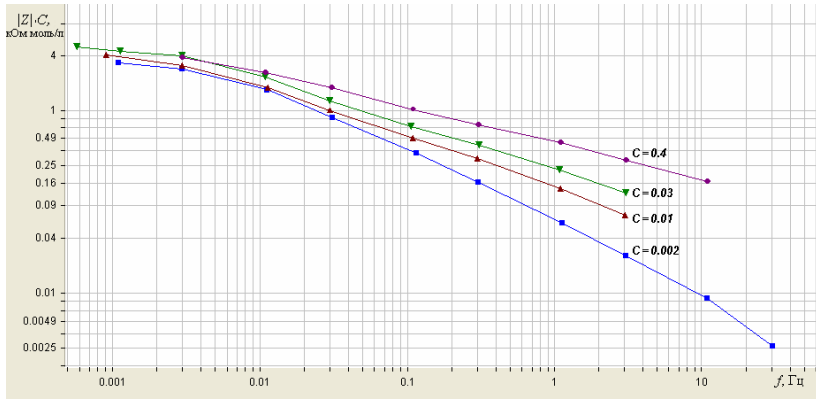


Рис. 2. Частотные зависимости произведения модуля импеданса между катодом и анодом диффузионного преобразователя на концентрацию электроактивного компонента для различных значений концентраций.

Собственные шумы были экспериментально изучены для молекулярно-электронного диффузионного преобразователя ампульного типа, в котором торцы канала герметично закрыты, что исключает движение столба жидкости в канале преобразователя как целого. Таким образом исключалось влияние внешних механических сигналов, и исследовались шумовые процессы, возникающие в самом преобразователе. В результате было получено, что для малых концентраций (0.002 – 0.03 моль/л) спектральная плотность мощности шума катодных токов $\langle \delta J_k^2 \rangle_f$ имеет плоский вид в диапазоне частот 0.003 – 0.5 Гц и падает при более высоких частотах (1 – 50 Гц) по закону $\langle \delta J_k^2 \rangle_f \sim 1/f^n$, где $1.5 \leq n \leq 2$. При этом, во всем диапазоне частот мощность шумового тока $\langle \delta J_k^2 \rangle_f \sim J_0^2$, где J_0 — фоновый ток, пропорциональный концентрации электроактивных ионов c_0 . Порядок спада шума катодных токов на высоких частотах и характер зависимости от J_0 согласуется с результатами, полученными ранее для гидродинамического шума дискового микрокатода.

При увеличении концентрации ($c_0 = 0.1 - 0.4$ моль/л) наблюдается подъем спектральной плотности $\langle \delta J_k^2 \rangle_f$ в области низких частот (Рис. 3), отражающий рост вклада конвективных процессов в шумы преобразователя.

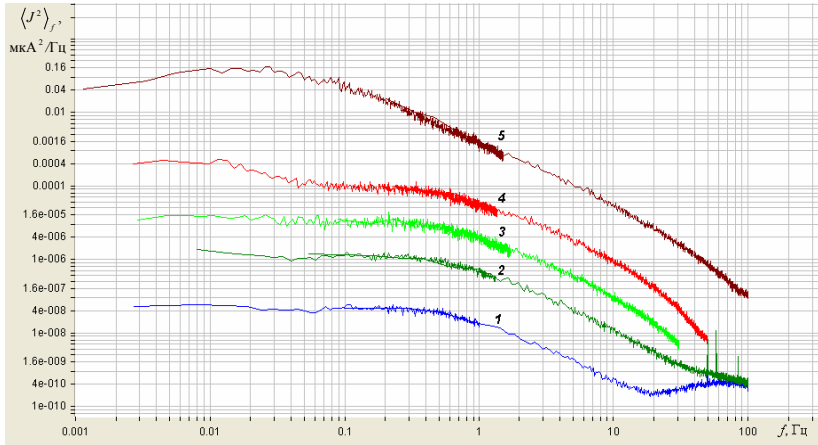


Рис. 3. Частотные зависимости спектральной плотности мощности шума катодных токов для различных концентраций ионов I_3^- : **1** — 0.002 моль/л, **2** — 0.01 моль/л, **3** — 0.03 моль/л, **4** — 0.1 моль/л, **5** — 0.4 моль/л.

Для анодных токов наблюдается максимум спектральной плотности шума на частотах около 0.017 Гц и падение с ростом частоты по порядку 0.8 – 1.2 вплоть до частот порядка 2 – 5 Гц, выше которых спектральная плотность шума $\langle \delta J_a^2 \rangle_f$ выходит на константу.

Исследована зависимость шумов молекулярно-электронной ячейки, обусловленных конвекцией, от расположения ячейки по отношению к вектору силы тяжести. Отмечено существенное различие в спектральных плотностях шума катодного тока верхней и нижней электродных пар при больших концентрациях (0.4 моль/л) в низкочастотной области спектра ($f \lesssim 0.5$ Гц): для верхней электродной

пары, для которой ∇c_0 направлен вверх, спектральная плотность $\langle \delta J_k^2 \rangle_f$ имеет максимум при 0.01 – 0.02 Гц и монотонно падает с ростом частоты, в то время как для катода нижней пары (∇c_0 сонаправлен \vec{g}) при частотах 0.1 – 0.5 Гц имеется полка спектральной плотности шума. При высоких концентрациях, в некоторых случаях, на регистрируемых хроноамперограммах наблюдается автоколебательный процесс, который может не затухать в течение нескольких часов, однако может исчезнуть при изменении расположения преобразователя по отношению к вектору силы тяжести. Последние факты свидетельствуют о природе шума, связанной с гидродинамической неустойчивостью жидкости в межэлектродном пространстве при высоких концентрациях (и, соответственно, градиентах концентрации) в системе.

Было показано, что тепловые и дробовые шумы лежат значительно ниже уровня измеряемого собственного шума молекулярно-электронного преобразователя. Шумы, вносимые используемыми для преобразования тока в напряжение операционными усилителями, давали существенный вклад в измеренный на эксперименте шум только для концентраций 0.002 – 0.01 моль/л и при частотах выше 10 – 20 Гц. Данное обстоятельство следует учитывать при проектировании измерительных приборов с заданной рабочей полосой частот.

Из полученных результатов, в частности, следует практически важный вывод, что при разработке измерительных устройств на основе молекулярно-электронных преобразователей целесообразно использовать электролит с низкой концентрацией электроактивных ионов в том случае, если данный прибор предназначен для регистрации сигналов в диапазоне частот ≤ 1 Гц. Если необходимо минимизировать шумы прибора при частотах выше 1 Гц, следует использовать электролит высокой концентрации.

В четвертой главе теоретически исследованы шумы диффузионного тока на поверхности электродов в молекулярно-электронной ячейке с плоскими электродами, вызванные неравновесными флуктуациями концентрации, а также влияние на шумы гидродинамической неустойчивости в системе.

Рассмотрены флуктуации катодного тока в модели молекулярно-электронной ячейки с плоскими горизонтальными электродами и направленным вверх градиентом концентрации (и плотности) при числах Рэлея меньших критического значения Ra^* , при которых реализуется состояние устойчивого гидростатического равновесия. Из общезначимых соображений ясно, что случайные затухающие конвективные потоки, возникающие в результате флуктуаций концентрации, должны усиливаться с ростом градиента концентрации и приближением к гидростатически неустойчивому состоянию.

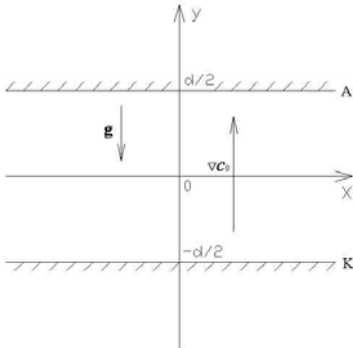


Рис. 4. Модель молекулярно-электронной ячейки: **A** — анод, **K** — катод, **g** — ускорение свободного падения.

в отсутствие флуктуаций ($\nabla c_0 = const$), **g** — ускорение свободного падения, ν — коэффициент кинематической вязкости, D — коэффициент диффузии ионов в растворе электролита, ρ_0 — средняя

При исследовании флуктуаций диффузионного тока использовался метод случайных сил Ланжевена; рассматривалась стохастическая система уравнений вида:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + V_y \nabla c_0 = D \Delta \xi + f(\vec{r}, t)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{V} - \frac{\nabla p}{\rho_0} + \vec{g} \beta \xi(\vec{r}, t)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0,$$

где ξ — флуктуация концентрации, $c_0(r)$ — распределение концентрации

плотность раствора, $\beta = \rho_0^{-1}(\partial\rho/\partial c)_{c=c_0}$, $f(\vec{r}, t)$ — случайная сила, корреляционная функция которой определяется выражением:

$$\langle f(\vec{r}, t)f(\vec{r}', t') \rangle = -2D\nabla_r c_0 \nabla_r \delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta(t - t').$$

В результате решения данной системы уравнений, для корреляционной функции флуктуаций плотности катодных токов, отражающей флуктуационные свойства исследованной модели молекулярно-электронной ячейки, было получено выражение:

$$\langle j_{k,\omega} j_{k',\omega'} \rangle = (2\pi)^2 \delta(k + k') 2\pi \delta(\omega + \omega') \langle jj \rangle_{k,\omega}$$

где

$$\begin{aligned} \langle jj \rangle_{k,\omega} &= \frac{q^2 D \nabla c_0}{[\text{ch}(2 \text{Re}(\kappa)d) - \cos(2 \text{Im}(\kappa)d)]} \times \\ &\times \frac{1}{2(\text{Im}(\kappa^2))^2} \left[(|\kappa^2| + k^2)(|\kappa^2| - \text{Re}(\kappa^2)) \text{ch}(2 \text{Re}(\kappa)d) - \right. \\ &\left. - (|\kappa^2| - k^2)(|\kappa^2| + \text{Re}(\kappa^2)) \cos(2 \text{Im}(\kappa)d) + 2|\kappa^2|(\text{Re}(\kappa^2) - k^2) \right]; \end{aligned}$$

k и ω — волновой вектор и частота, соответствующие расстоянию и интервалу времени между точками, в которых вычислен коррелятор $\langle jj \rangle$; функция $\kappa^2(k, \omega)$, входящая в выражение для $\langle jj \rangle_{k,\omega}$, имеет вид:

$$\kappa^2(k, \omega) = k^2 - i \frac{\omega}{D} - \text{Ra} \cdot k^2 \left/ \left(1 + k^2 d^2 - i \frac{\omega}{\omega_v} \right) \right(1 + k^2 d^2 \right),$$

где $\omega_v = \nu/d^2$; $\text{Ra} = g\beta\nabla c_0 d^4/\nu D$ — число Рэлея.

Корреляционные функции плотностей флуктуационных токов на поверхности катода, вычисленные с помощью полученного выражения, представлены на **Рис. 5, 6**.

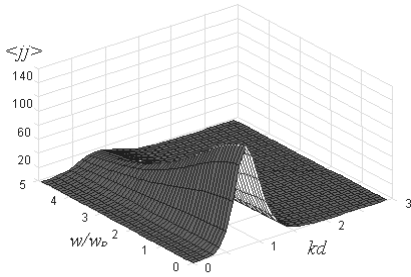


Рис. 5. Корреляционная функция $\langle jj \rangle_{k, \omega}$ плотностей флуктуационных токов на электроде в единицах $q^2 D \nabla c_0$ в (k, ω) – пространстве при значении параметра $Ra = 30$; $\omega_D = D/d^2$ — диффузионная частота

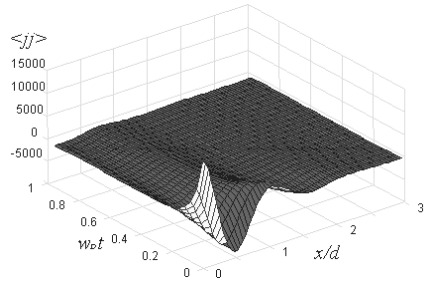


Рис. 6. Корреляция плотностей флуктуационных токов (в усл. ед.) в зависимости от расстояния x и времени t между точками наблюдения при $Ra = 30$ (функция $\delta(x)\delta(t)$ на рисунке не показана).

Из полученных данных следует, что число Рэлея является основным параметром, определяющим характеристики низкочастотных флуктуаций катодного тока. При $Ra = 0$ (в отсутствие конвекции) $\langle jj \rangle_{k, \omega} = q^2 D \nabla c_0$, что соответствует уровню дробового шума. К этому же значению стремится корреляционная функция при $Ra > 0$ и $k \gg 1/d$, $\omega \gg \omega_D$. Максимум корреляционной функции в области низких частот, растущий с увеличением Ra (**Рис. 5**), отражает рост вклада конвективного движения электролита, вызванного флуктуациями концентрации, в вариации диффузионного тока на электроде. Волновой вектор, соответствующий максимуму корреляционной функции, определяет характерный размер по x возникающих в результате флуктуаций плотности конвективных вихрей, и имеет значения около $1/d$. Высота и обратное значение полуширины максимума корреляционной функции, определяющие, соответственно, максимальное значение осциллирующей по оси x функции $\langle jj \rangle_{x, t}$ и характерное расстояние, на котором затухают осцилляции $\langle jj \rangle_{x, t}$, резко возрастают с увеличением параметра Ra и

приближением к критическому значению Ra^* , соответствующему гидростатической неустойчивости в системе, когда сколь угодно малая флуктуация приводит к возникновению незатухающего конвективного движения (конвекции Рэлея-Бенара). Полученное выражение для корреляции плотности тока в неявном виде зависит также от температуры, поскольку в число Рэлея, помимо среднего радианта концентрации и межэлектродного расстояния, входят также коэффициенты диффузии и вязкости.

Вычисленная корреляционная функция дает возможность, в частности, рассчитать спектральную плотность мощности шума для ограниченного катода (см. **Рис. 7**), которая характеризуется наличием горизонтального участка в области низких частот и падением до уровня дробового шума по закону $1/f^n$, где $n \approx 1 - 1.5$, что на качественном уровне соответствуют экспериментально полученным шумовым спектрам.

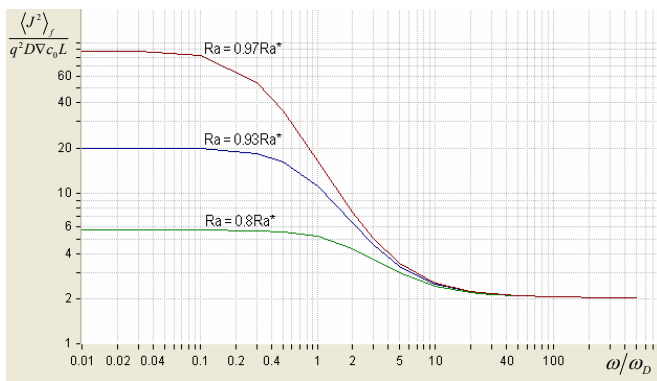


Рис. 7. Спектральная плотность мощности флуктуационного тока, нормированная на $q^2 D \nabla c_0 L$, в зависимости от числа Рэлея (при длине электрода $L = 0.5d$).

Пятая глава посвящена исследованию вклада вихревых гидродинамических пульсаций в собственные шумы молекулярно-электронных преобразователей. Предложен метод качественного и количественного расчета шума турбулентных пульсаций, при

обтекании поверхности электрода потоком жидкости. Рассмотрена модель натекающего на электрод гидродинамического вихревого потока, спектральная плотность пульсаций скорости которого определяется выражением

$$\overline{\delta U^2}_f = \frac{4\sqrt[3]{2}}{27(2\pi)^{\frac{8}{3}}\kappa^{\frac{2}{3}}} \varepsilon^{\frac{2}{3}} U^{\frac{2}{3}} f^{-\frac{5}{3}},$$

где U — скорость натекающего потока; f — частота пульсаций, ε — величина, характеризующая скорость передачи энергии по различным масштабам турбулентности; κ — безразмерная константа порядка единицы. В рамках построенной модели получено выражение для выраженной в единицах ускорения спектральной плотности суммарного гидродинамического шума МЭП в низкочастотной области спектра, как функции физических и геометрических параметров преобразователя:

$$\overline{\delta a^2}_f = \frac{\sqrt[3]{2}}{432(2\pi)^{\frac{8}{3}}} \left(\frac{R}{\delta}\right)^4 \left(\frac{Sa}{S_0}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\rho a \delta}{S}\right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{l^{\frac{1}{3}} R_h^{\frac{5}{3}}} + \frac{2k_B T R_h}{\rho^2 l^2},$$

где R_h — гидродинамическое сопротивление преобразователя; l — длина канала преобразователя; a — действующее ускорение; R — характерный размер электрода; δ — толщина пограничного слоя на поверхности электрода; S_0 — площадь поперечного сечения канала. Полученное выражение позволяет провести оптимизацию параметров преобразующего элемента с точки зрения минимизации его шумовых характеристик. На **Рис. 8** показан график зависимости спектральной плотности шума преобразующего

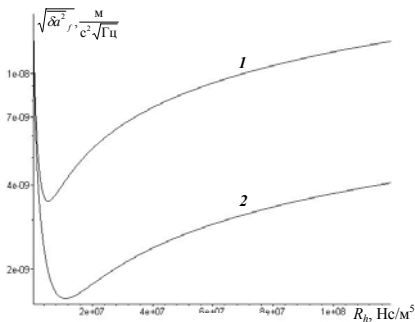


Рис. 8. Зависимость $\sqrt{\delta a^2}_f$ от R_h ;
 1 — $l = 0.05$ м, 2 — $l = 0.16$ м.

элемента от его гидродинамического сопротивления.

Показано также, что для молекулярно-электронного гироскопа при типичных для современных образцов физических параметрах и скоростях течения в канале ротора турбулентные пульсации являются основным гидродинамическим механизмом возникновения собственного шума данного измерительного прибора, на 60 дБ превосходя уровень шума равновесных гидродинамических флуктуаций.

В заключении сформулированы **основные результаты** диссертационной работы:

- 1) Получена АЧХ молекулярно-электронного преобразователя с сетчатыми электродами в диапазоне частот 0.02 – 40 Гц в условиях контролируемой конвективной диффузии. Определены практические пределы применимости одномерной модели Ларкама. Показано, что на частотах выше диффузионной экспериментальная АЧХ хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов.
- 2) Получена частотная зависимость фазы сигнального тока анода и катода электрохимической ячейки в диапазоне частот 0.02 – 40 Гц в условиях контролируемой конвективной диффузии. Показано, что с ростом частоты разность фаз катодного и анодного токов изменяется от 0 до π .
- 3) Показано, что в диапазоне 0.001 – 10 Гц частотная зависимость дифференциального неравновесного импеданса между анодом и катодом молекулярно-электронного преобразователя с сетчатыми электродами с ростом концентрации от 0.002 до 0.4 моль/л изменяется от $f^{-0.95}$ до $f^{-0.36}$.
- 4) Спектральная плотность шумов катодного тока $\langle \delta J_k^2 \rangle_f$ в молекулярно-электронном преобразователе ампульного типа с сетчатыми электродами при концентрациях электроактивного

компонента $0.002 - 0.03$ моль/л пропорциональна квадрату фонового тока J_0 , не зависит от частоты в диапазоне $0.004 - 0.5$ Гц и падает с ростом частоты по закону $\langle \delta I_k^2 \rangle_f \sim 1/f^n$, где $n = 1.5 \div 2$, в частотном диапазоне $1 - 50$ Гц. Для концентраций более 0.1 моль/л в области низких частот наблюдается резкий рост спектральной плотности шума, что свидетельствует об усилении вклада в шум естественной конвекции в межэлектродном пространстве.

- 5) Для спектральной плотности шума анодных токов $\langle \delta I_a^2 \rangle_f$ наблюдается максимум на частотах около 0.02 Гц и падение с ростом частоты по порядку $0.8 - 1$ вплоть до частот порядка 2 Гц, после которых спектральная плотность анодного шума выходит на константу.
- 6) Установлено, что тепловые и дробовые шумы лежат значительно ниже уровня измеряемого собственного шума МЭП, а шумы, вносимые сопутствующей электроникой и обусловленные импедансом молекулярно-электронной ячейки, стоящем на входе электронного каскада усиления сигнала, дают существенный вклад только на частотах выше $10 - 20$ Гц для малых концентраций ($0.002 - 0.01$ моль/л).
- 7) Построена теоретическая модель флуктуаций диффузионного тока в молекулярно-электронной ячейке в условиях свободной конвекции. С помощью метода случайных источников для молекулярно-электронной ячейки с плоскими горизонтальными электродами получено выражение для корреляционной функции плотностей тока на поверхностях электродов. Показано, что уровень шума резко возрастает с увеличением значения градиента концентрации и расстояния между электродами, что связано с возникновением конвекции в межэлектродном пространстве.
- 8) Предложен метод качественного и количественного расчета шума турбулентных пульсаций при обтекании поверхности электрода

потоком жидкости и оценки вклада турбулентных пульсаций в собственные шумы молекулярно-электронных преобразователей. Аналитически получено количественное соотношение, связывающее среднеквадратичные пульсации давления с напором, а также выражение для полной спектральной плотности гидродинамического шума в молекулярно-электронном преобразователе в зависимости от его геометрических параметров. Вычислен вклад турбулентных пульсаций в собственные шумы молекулярно-электронного гироскопа, определены условия, когда они дают основной вклад в гидродинамические шумы прибора.

Основные материалы диссертации содержатся в следующих **работах автора**:

1. *Козлов В.А., Сафонов М.В.* Собственные шумы молекулярно-электронных преобразователей // Журнал технической физики, 2003, том 73, вып 12, С. 81–84.
2. *Захаров И.С., Козлов В.А., Сафонов М.В.* Особенности амплитудно-частотной характеристики базовой модели молекулярно-электронного акселерометра // Известия вузов. Электроника, 2003, № 2, С. 40–45.
3. *Козлов В.А., Сафонов М.В.* Динамическая характеристика электрохимической ячейки с сетчатыми электродами в условиях конвективной диффузии // Электрохимия, том 40, № 4, 2004, С. 460–462.
4. *Сафонов М.В.* Шумы в электрохимической ячейке, вызванные свободной конвекцией жидкости в поле тяжести // Труды XLVI научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”. Часть V. Квантовая и физическая электроника. – Москва – Долгопрудный, 2003, С. 42.
5. *Егоров Е.В., Сафонов М.В.* Исследование амплитудно- и фазо-частотных характеристик электродов молекулярно-электронного

- преобразователя // Труды XLVI научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”. Часть V. Квантовая и физическая электроника. – Москва – Долгопрудный, 2003, С. 38.
6. *Сафонов М.В.* Шумы молекулярно-электронного преобразователя ампульного типа. // Труды XLVII научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”. Часть V. Квантовая и физическая электроника. – Москва – Долгопрудный, 2004, С. 26.
 7. *Егоров Е.В., Сафонов М.В.* Катодные и анодные амплитудно-частотные и фазо-частотные характеристики молекулярно-электронных преобразователей // Труды XLVII научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”. Часть V. Квантовая и физическая электроника. – Москва – Долгопрудный, 2004, С. 22.
 8. *Козлов В.А., Сафонов М.В.* Шумы диффузионного тока молекулярно-электронного преобразователя в условиях свободной конвекции // Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий / Материалы Международной конференции и Российской научной школы. Часть 1. – М.: Радио и связь, 2004, С. 100.
 9. *Сафонов М.В.* Флуктуации диффузионного тока молекулярно-электронного преобразователя в условиях свободной конвекции // Электронный журнал «Исследовано в России», 2004, С. 2433–2447. – <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/228.pdf>
 10. *Сафонов М.В., Агафонов В.М., Козлов В.А.* Перспективы применения молекулярно-электронных сенсоров вращательного движения в различных научно-технических областях // Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий / Материалы X Международной

конференции и Российской научной школы. Часть 1. – М.: Радио и связь, 2005, С. 108.

11. Сафонов М.В. Исследования шумовых характеристик молекулярно-электронных преобразователей. // Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий (“Инноватика-2006”) / Материалы XI Международной конференции и Российской научной школы. Часть 1. – М.: Радио и связь, 2006, С. 98–99.
12. Ключ Ю.В., Сафонов М.В. Зависимость дифференциального импеданса и шума молекулярно-электронного преобразователя от концентрации активных ионов // Труды XLIX научной конференции МФТИ “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук”, Москва – Долгопрудный, 2006, С. 100.
13. Козлов В.А., Сафонов М.В. и др. “Молекулярно-электронное устройство для измерения угловых движений”, Заявка на патент № 2005130308/28(033961), 30.09.2005.
14. Зайцев Д.Л., Козлов В.А., Сафонов М.В. и др. “Способ изготовления электродного узла молекулярно-электронного измерителя линейных и угловых движений с низким уровнем собственных шумов”, Заявка на патент № 2006131449/280(034193), 01.09.2006.

Сафонов Максим Владимирович

Конвективная диффузия и шумы
в молекулярно-электронных структурах

Автореферат

Подписано в печать 12.03.2007
Формат 60x84 1/16, Усл. печ. л. 1,25
Тираж 120 экз. Заказ № _____

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Печать на аппаратуре Core Printer 1280
НИЧ МФТИ

141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

