

Автоматизированная установка для получения калиброванных данных в неупругой электронной туннельной спектроскопии. Вилюградова С.А., Голубок А.О., Давыдов Д.Н. // Научное приборостроение. Автоматизация научных исследований. Л.: Наука, 1988, с.3

Описана автоматизированная установка для получения спектров неупругого туннелирования электронов, методы и средства градуировки измерительных цепей и калибровки данных. Приведены результаты исследования точности регистрации формы и абсолютной интенсивности пиков спектра. Описаны способы реализации дифференциальной методики НЭТС и исключения гладкого фона упругого туннелирования. Лит. - 7 назв., ил. - 6.

С.А.Виноградова, А.О.Голубок, Д.Н.Давыдов (НТО АН СССР)

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИБРОВАННЫХ ДАННЫХ  
В НЕУПРУГОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Получение колебательно-вращательных спектров молекул в неупругой электронной туннельной спектроскопии (НЭТС) основано на регистрации слабых изменений проводимости туннельного контакта, легированного исследуемым веществом [1]. Физико-химическая информация о молекулах, внедренных в контакт, извлекается из первой и второй производных вольт-амперной характеристики (ВАХ) туннельного контакта. Для измерения производных обычно используется модуляционная методика с резонансным усилением или синхронным детектированием выходного сигнала [2]. Для получения количественной информации о концентрации молекул, а также для сравнения экспериментальных данных с теоретическими моделями необходима калибровка и предварительная обработка экспериментальных туннельных спектров.

А п п а р а т н о е и п р о г р а м м н о е о б е с п е ч е н и е

Измерение спектров неупругого туннелирования электронов осуществляется с помощью автоматизированной установки на базе микроЭВМ "Электроника-60" и аппаратуры в стандарте КАМАК.

Блок-схема установки приведена на рис.1. Измерительная цепь представляет собой один из вариантов

низкочастотных немостовых схем с источником тока [2-4]. Как в большинстве измерительных схем подобного типа для измерения спектра осуществляется медленная развертка постоянного тока  $I$ , модулированного слабым синусоидальным сигналом, измеряется на-

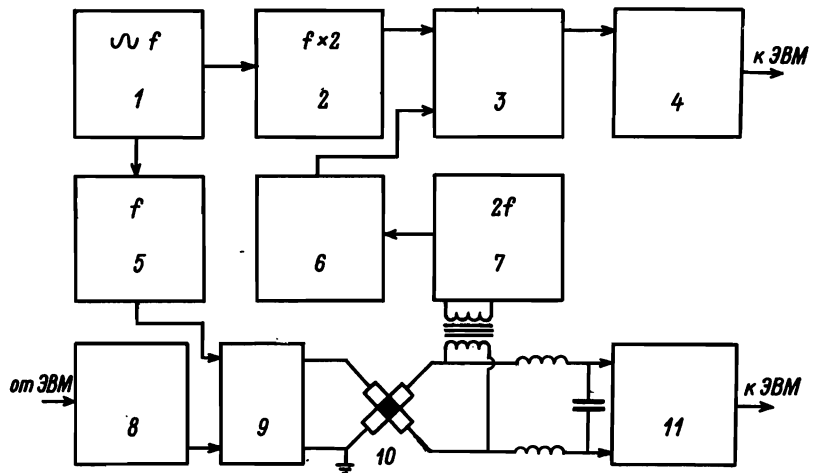


Рис.1. Блок-схема установки

пряжение смещения  $V$ , возникающее на контакте, и с помощью синхронного детектора регистрируется первая, либо вторая гармоники выходного сигнала, пропорциональные  $\frac{dV}{dI} (V)$  и  $\frac{d^2V}{dI^2} (V)$  соответственно.

Источник тока 9 имеет регулируемое внутреннее сопротивление и позволяет исследовать контакты с туннельным сопротивлением 1-1000 Ом в диапазоне напряжений

**0-1 В.** Развертка постоянного тока производится с помощью цифроаналогового преобразователя 8, управляемого ЭВМ. Шаг развертки и диапазон напряжений регулируются потенциометром на выходе источника тока или с помощью ЭВМ - заданием соответствующего режима работы ЦАП в управляющей программе.

Модулирующий сигнал подается от генератора синусоидальных сигналов 1 с нестабильностью частоты 0,2 % и амплитуды выходного напряжения 2 % за 3 ч работы. Рабочая частота модуляции  $f = 27,6$  кГц. Содержание второй гармоники в основном сигнале составляет не более 0,2 %. Для уменьшения гармонической дисторсии модулирующий сигнал дополнительно пропускается через полосовой фильтр 5 с коэффициентом подавления частоты  $2f - 60$  Дб.

Туннельный контакт 10 подключается по четырехточечной схеме для исключения влияния подводных проводов и пленок. В установке используется синхронный детектор 3 с диапазоном изменения чувствительности 0,3 мкВ-30 мВ, постоянной времени - 0,3 мс-100 с.

При измерении сигнала второй гармоники формирование опорного сигнала для синхронного детектора производится с помощью удвоителя частоты 2. Сигнал с туннельного контакта через режекторный фильтр 7, снижающий содержание первой гармоники, и предварительный усилитель 6 с коэффициентом усиления  $2 \cdot 10^3$  подается на основной вход синхронного детектора. Коэффициент подавления частоты  $f$  фильтра составляет 40 Дб.

Для регистрации сигнала первой гармоники из измерительной цепи исключаются удвоитель частоты, фильтр и усилитель. В этом случае опорным является сигнал от генератора, основным - сигнал непосредственно с туннельного контакта.

В качестве АЦП для измерения туннельного напряжения 11 и выходных сигналов синхронного детектора 4 используются цифровые вольтметры с погрешностью измерения постоянного напряжения не более 0,3 % при времени измерения 0,1 и 1,0 с, и не более 3 % при 0,01 с.

Управляющая программа для микроЭВМ "Электроника-60" написана на языке FORTRAN-IV в режиме диалога и позволяет осуществлять развертку по постоянному току, съем и запоминание данных, вывод данных на терминал, на видеоконтрольное устройство, на печать или на графопостроитель, хранение данных в оперативной памяти ЭВМ, либо вывод на гибкий магнитный диск, градуировку измерительного тракта, калибровку данных, автоматический поиск положения и интенсивности максимумов пиков. Подпрограммы для связи с блоками КАМАК написаны на языке ASSEMBLER и оформлены в виде процедур, вызываемых из управляющей программы. В программе предусмотрен режим многократного измерения выходного сигнала при каждом значении напряжения на контакте с последующим усреднением.

## К а л и б р о в к а   и   о б р а б о т к а   т у н н е л ь н ы х   с п е к т р о в

Известно, что теоретический отклик нелинейной системы на модуляцию синусоидальным сигналом  $\delta \cos \omega t$  при малой величине  $\delta$  имеет вид

$$\begin{aligned} y(x,t) &= y(x_0) + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_0} \cdot \delta \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x_0} \cdot \delta^2 \cos^2 \omega t + \dots = \\ &= y(x_0) + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x_0} \delta \cos \omega t + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x_0} \cdot \delta^2 (1 + \cos 2\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Для схем с источником тока роль функций  $y$  и  $x$  играют напряжение смещения  $V$  и туннельный ток  $I$  соответственно. Следовательно, согласно (1) амплитуды сигналов первой и второй гармоник, снимаемых с туннельного контакта, связаны с производными ВАХ соотношениями

$$V_{\omega} = \delta \frac{dV}{dI},$$

$$V_{2\omega} = \frac{1}{4} \delta^2 \frac{d^2V}{dI^2}.$$

Однако в конкретных измерительных цепях вследствие усиления и преобразования сигналов зависимость может оказаться более сложной и, вообще говоря, должна рассматриваться в виде

$$V_{\omega} = F\left(\delta, K_i, \frac{dV}{dI}, V\right),$$

$$V_{2\omega} = \Phi\left(\delta, \delta^2, K_j, \frac{d^2V}{dI^2}, V\right),$$

где  $K_i$ ,  $K_j$  — коэффициенты усиления различных элементов схемы,  $F$ ,  $\Phi$  — некоторые функции, в общем случае нелинейные.

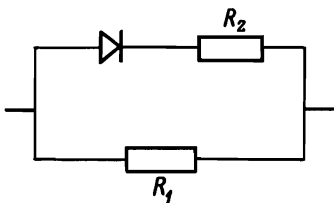
Для некоторых приложений НЭТС оказываются достаточными измерения относительных интенсивностей пиков туннельного спектра. При этом значения производных ВАХ измеряются в произвольных единицах. Однако в задачах количественного анализа необходима информация об абсолютных интенсивностях спектров [5]. Для перехода от произвольных к абсолютным единицам требуется градуировка измерительного тракта с помощью эталонных элементов и калибровка данных.

Первая производная  $\frac{dV}{dI}$  представляет собой дифференциальное сопротивление контакта и имеет размерность сопротивления, поэтому для градуировки цепи измерения  $\frac{dV}{dI}$  в качестве эталонного элемента используется магазин сопротивлений. Для построения градуировочной кривой туннельный контакт в измерительной цепи заменяется на магазин сопротивлений, после чего в процессе развертки постоянного тока производится измерение сигнала  $V_{\omega}(V, R_{ЭТ})$  для нескольких значений  $R_{ЭТ}$ , перекрывающих диапазон изменения сопротивления контакта. В программе автоматизации данные для каждого  $R_{ЭТ}$  усредняются и строится градуировочная кривая  $V_{\omega}(R)$ . При калибровке данных градуировочные кривые аппроксимируются кубическими сплайнами и используются для пересчета измеренных значений  $V_{\omega}(V)$  в абсолютные величины сопротивления. Тем самым достигается переход к абсолютной шкале измерения  $\frac{dV}{dI}$  и одновременно устраняются нелинейные искажения, вносимые измерительной цепью в зависимость между сигналом первой гармоники и производной  $\frac{dV}{dI}$ .

Для калибровки сигнала второй гармоники используется модельная нелинейная цепь (рис.2). Вольт-амперная характеристика такой цепи имеет излом при напряжении открывания диода, который проявляется в виде скачка на характеристике первой производной ВАХ и в виде пика на кривой второй производной. Величины сопротивлений подобраны таким образом, чтобы изменение проводимости модельной цепи составляло  $\sim 1\%$ , что соответствует реальному диапазону изменения проводимости в спектрах НЭТС.

Форма ВАХ и ее производных для модельной цепи, как и в работе [6], рассчитывались аналитически. ВАХ кремниевого диода, как известно, описывается выражением

$$I = I_0 \exp\left(\frac{e V_g}{\eta k T}\right), \quad (2)$$



где  $V_0$  - напряжение на диоде,  $I_0$ ,  $\eta$  - параметры диода. Тогда характеристики модельной цепи можно представить в параметрическом виде следующим образом

$$V = V_0 + I_0 (D-1) \cdot R_2, \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dI} = \frac{(1 + I_0 B D R_2) \cdot R_1}{I_0 B D (R_1 + R_2) + 1}, \quad (4)$$

Рис.2. Модельная нелинейная цепь.  $R_1 = 100 \text{ Ом}$ ,  
 $R_2 = 10 \text{ кОм}$

$$\frac{d^2V}{dI^2} = - \frac{I_0 B^2 D R_2^2}{(I_0 B D (R_1 + R_2) + 1)^2}, \quad (5)$$

где  $D = \exp(B \cdot V_0)$ ,  $B = \frac{e}{\eta k T}$ . Пик на второй производной ВАХ образуется при  $D = 1/2 I_0 B (R_1 + R_2)$  и имеет амплитуду  $A = \frac{4B \cdot R_1^2}{27(R_1 + R_2)}$ . Необходимые для расчетов параметры диода  $I_0$  и  $\eta$  определялись по измеренной ВАХ диода с помощью нелинейного МНК с учетом (2).

Для определения абсолютных значений  $\frac{d^2V}{dI^2}$  проводится измерение амплитуды пика для модельной цепи непосредственно после регистрации спектра. Калибровка данных производится по вычисленному значению  $A$  с учетом амплитуды модуляции и сигнала нулевого уровня второй гармоники. В качестве сигнала нулевого уровня используется среднее значение сигнала на выходе синхронного детектора при замене исследуемого контакта на линейное сопротивление, близкое по величине к туннельному сопротивлению контакта.

Помимо эффектов, связанных с измерительной схемой, на собственный неупругий туннельный спектр исследуемого вещества накладываются эффекты, обусловленные свойствами туннельного контакта - гладкий фон упругого туннелирования и пики, соответствующие фононам металлических электродов и диэлектрического слоя контакта, а также пики, соответствующие органическим загрязнениям, обычно присутствующим в контакте. Для исключения этих эффектов в программе обработки туннельных спектров предусмотрена возможность удаления упругого фона и применения дифференциальной методики НЭТС. Для построения фоновой кривой используется аппроксимация сплайнами по гладким участкам спектра. Дифференциальная методика состоит в вычитании (численном [2], либо аналоговом [7]) спектра нелегированного контакта из спектра контакта с исследуемым веществом. Применение численной реализации дифференциальной методики к калиброванным спектрам позволяет получить дифференциальный спектр исследуемого вещества в абсолютных единицах. При использовании некалиброванных данных производится предварительная нормировка спектров по фоновым пикам, амплитуда которых не зависит от наличия примеси в контакте. В этом случае дифференциальный спектр получается в относительных единицах.

## Экспериментальные результаты и выводы

Для оценки качества калибровки и точности регистрации формы пиков были изменены первая и вторая производные ВАХ модельной нелинейной цепи для различных амплитуд модуляции и коэффициентов усиления схемы и проведена их калибровка по описанной выше методике.

Характер градуировочных кривых для цепи измерения  $V_\omega$  (рис.3) подтверждает необходимость учета нелинейности цепи при калибровке и допустимость аппроксимации кубическими сплайнами.

На рис.4 представлены экспериментальные кривые  $V_{\omega}(V)$  и  $V_{2\omega}(V)$  для амплитуд модуляции 5 и 6 мВ и соответствующие им калиброванные зависимости  $\frac{dV}{dI}(V)$  и  $\frac{d^2V}{dI^2}(V)$  в абсолютных единицах. Максимальное различие между абсолютными значениями кривых  $\frac{dV}{dI}$  после калибровки не превышает 0,5 %. Относительное различие амплитуд калиброванных пиков  $\frac{d^2V}{dI^2}$  для указанных амплитуд модуляции составило 4 %. При других значениях амплитуды модуляции и различных коэффициентах усиления абсолютные интенсивности калиброванных пиков отличались друг от друга и от теоретического значения на величину от 2 до 4 %.

На рис.5 для сравнения формы пиков приведены нормированные кривые  $\frac{d^2I}{dV^2}$  для калиброванных и некалиброванных данных в сравнении с теоретическим спектром. Для расчета  $\frac{d^2V}{dI^2}$  по экспериментальным данным использовалось функциональное соотношение

$$\frac{d^2I}{dV^2} = - \frac{1}{\left(\frac{dV}{dI}\right)^3} \cdot \frac{d^2V}{dI^2}$$

для расчета теоретического спектра – аналитические выражения, подобные (4), (5).

Отклонение формы экспериментального пика составляет на полуширине пика 15–25 % для некалиброванных данных и 4–6 % для калиброванных данных. При напряжениях, соответствующих уровню 0,1 от максимального, соответствующие отклонения составляют 75–160 % и 8–20 %. Таким образом видно, что учет нелинейных искажений  $V_{\omega}$  и исключение сигнала нулевого уровня  $V_{2\omega}^0$  при калибровке  $V_{2\omega}$  существенно улучшают точность регистрации формы пиков  $\frac{d^2I}{dV^2}$ .

На рис.6 представлен спектр туннельного контакта, легированного бензойной кислотой. В качестве туннельного контакта использовалась пленочная структура  $Al - Al_2O_3 - Pb$ , изготовленная по стандартной технологии, для легирования контакта раствор бензойной кислоты в дистиллированной воде наносился на диэлектрический слой перед напылением свинцового электрода [1].

Для иллюстрации обработки спектров на рис.6а представлен экспериментальный спектр бензойной кислоты в том виде, в котором он регистрируется на выходе измерительной цепи, а на рис.6б, – тот же спектр после калибровки и удаления упругого фона, а также после обработки по дифференциальной методике. Там же приведен спектр туннельного контакта без примеси бензойной кислоты (кривая 2), который вычитался из спектра легированного контакта (кривая 1).

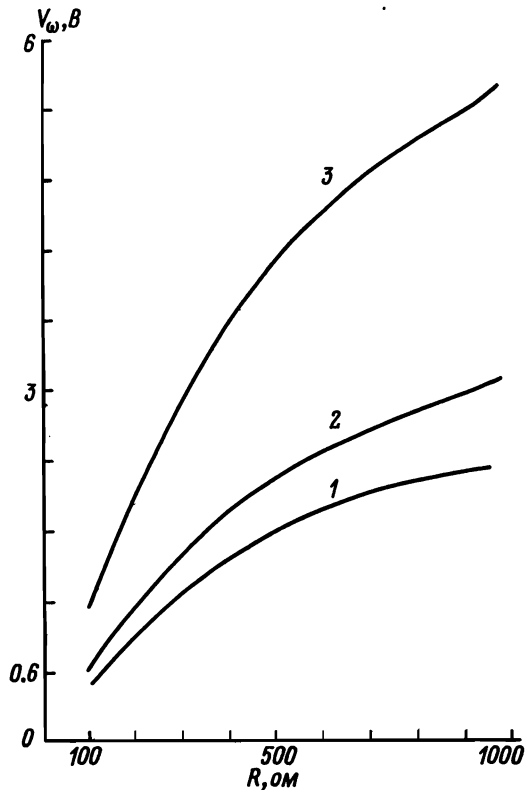


Рис.3. Градуировочные кривые для цепи измерения  $V_{\omega}$  при различных амплитудах модуляции  $U_{\text{мод}}$ : 1–1,5 мВ; 2–3 мВ; 3–6 мВ

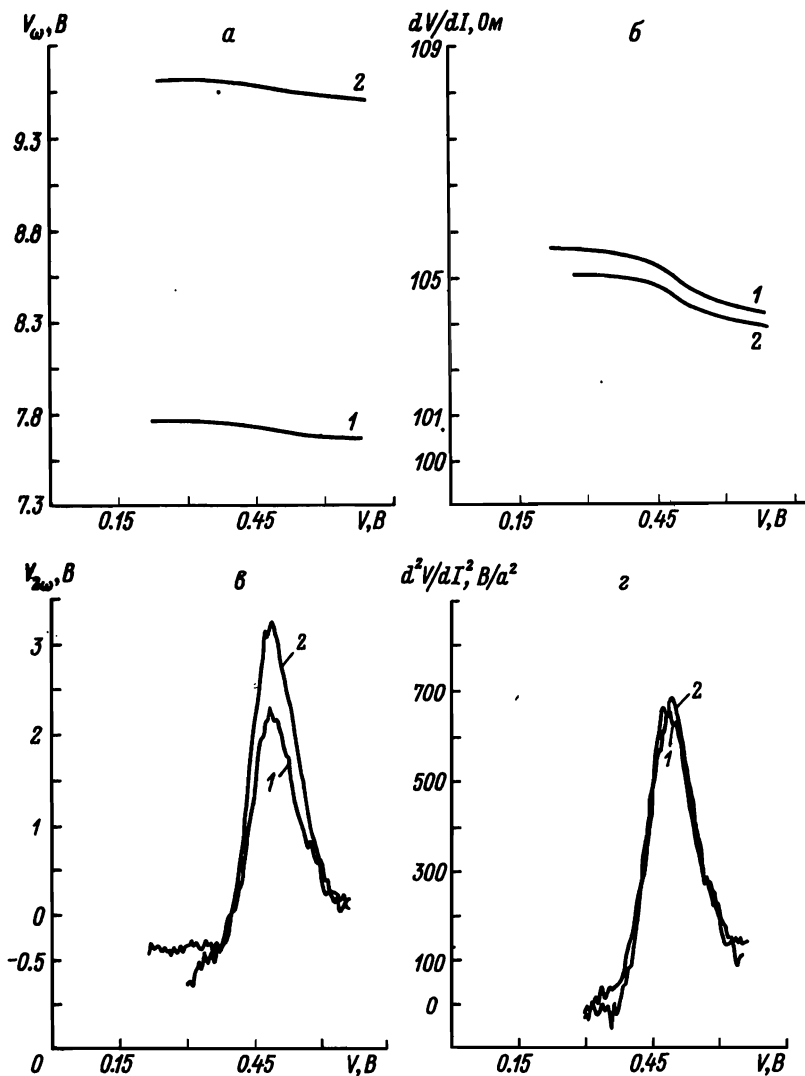


Рис.4. Экспериментальные кривые до (а, в) и после (б, г) калибровки. Кривые 1 соответствуют амплитуде модуляции 5 мВ, кривые 2 - 6 мВ

туннельные спектры в абсолютных единицах. Погрешность измерения абсолютных интенсивностей не превышает 4%. Представленная методика калибровки туннельных спектров устраняет зависимость молекулярных спектров от амплитуды модуляции и параметров измерительной цепи. Удаление упругого фона и дифференциальная методика ослабляют зависимость спектров от индивидуальных особенностей туннельного контакта. Применение описанных способов калибровки и обработки туннельных спектров делает возможным сравнение результатов, полученных в различных экспериментальных условиях. Кроме того, появляется возможность количественного сравнения экспериментальных спектров с результатами теоретических расчетов. В настоящее время это

Видно, что удаление упругого фона существенно изменяет соотношения между интенсивностями пиков спектра, в особенности, далеко отстоящих друг от друга (ср. интенсивности мод при 87, 200 и 360 мВ). Дифференциальный спектр позволяет уточнить положения и интенсивности пиков в некоторых областях спектра. Примером может служить участок 60-120 мВ, где спектр нелегированного контакта содержит широкую полосу, характерную для фононов алюминия, а также области вблизи 130, 270 и 350 мВ, где расположены интенсивные моды органических контактантов.

Таким образом, разработана установка, позволяющая получать неупругие электрон-

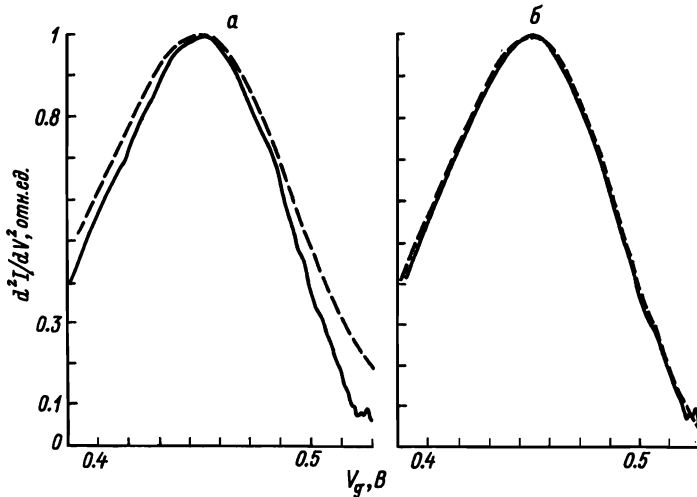


Рис.5. Сравнение формы экспериментального пика с теоретическим для некалиброванных (а) и калиброванных (б) спектров. Пунктирная линия - теоретический спектр, сплошная линия - экспериментальный спектр

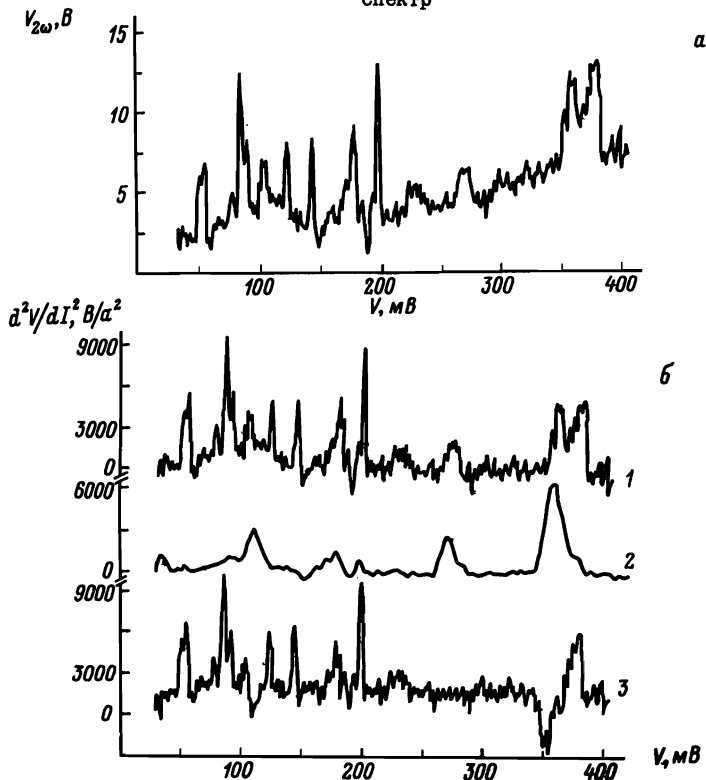


Рис.6. Экспериментальный туннельный спектр бензойной кислоты (а); получение дифференциального спектра бензойной кислоты (б): 1 - спектр бензойной кислоты после калибровки и удаления упругого фона; 2 - калиброванный спектр негидрированного контакта с удаленным упругим фоном; 3 - дифференциальный туннельный спектр бензойной кислоты, адсорбированной на алюминевом оксиде



необходимо как с точки зрения превращения НЭТС в инструмент количественного анализа, так и для экспериментальной проверки теоретических моделей электрон-молекулярного взаимодействия.

В заключение авторы выражают благодарность Л.Н.Галки за внимание к работе и полезные обсуждения, В.Д.Анисимову, М.И.Иванову и И.Д.Сапожникову за помощь в изготовлении установки и С.А.Масалову за изготовление туннельных контактов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hansma P.K.//Physics Reports. 1977. V.30С. P.145-206.
2. Adler J.C.//Tunneling Spectroscopy/ed. by P.K.Hansma. 1982. Plenum Press. N 4. P. 423-450.
3. Keil R.G., Graham T.P., Roenker K.P.//Appl. Spectroscopy. 1976. V. 30. P. 1-18.
4. Thomas D.E., Rowell J.M.//Rev. Sci. Instr. 1965. V. 36. P. 1301-1305.
5. Cederberg A. A.//Surf. Sci. 1981. V. 103. P. 148-176.
6. Edgar A., Zyskowski A.//J.Phys. E.: Scià Instr. 1985. V. 18. P.863-868.
7. Colly S., Hansma P.K.//Rev. Sci. Instr. 1977. V. 48. P. 1192-1195.