01;03

ДИФФУЗИОННЫЙ ШУМ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

А.Ю.Антохин, В.А.Козлов

Рассмотрено влияние процессов диффузии на формирование флуктуаций проводимости электрокинетического преобразователя и вызванные ими флуктуации электрического тока при работе прибора в токовом режиме. Показано, что в "тонких" капиллярах шум, вызванный диффузией носителей, может давать основной вклад в шумовой спектр и иметь принципиальное значение при приеме низкочастотных сигналов.

Изучение шумовых процессов, происходящих в электрокинетических преобразователях, имеет принципиальное значение для работы преобразователя в режиме регистрации малых сигналов. При рассмотрении шумовых явлений необходимо различать два случая: равновесный и неравновесный. В равновесном случае броуновское движение приводит к флуктуациям напряжения и тока, известным под названием джонсоновского шума. Этот шум имеет плоский спектр и может наблюдаться в равновесном ансамбле, в котором ток в среднем отсутствует. В равновесном ансамбле флуктуации тока не имеют составляющей, обусловленной флуктуациями концентрации носителей заряда. Описание равновесных флуктуаций электрического тока электрокинетического преобразователя можно найти в работе [2], где помимо чисто джонсоновского шума также учитываются гидродинамические флуктуации, связанные со спонтанно возникающими напряжениями, существующими в жидкостях [3]. Флуктуации напряжения в капиллярах, заполненных сильными электролитами, экспериментально исследовались в работах [4,5]. Следует отметить, что джонсоновский шум — это минимальный шум, достижимый в рассматриваемой системе.

Другая ситуация возникает тогда, когда ток отличен от нуля, в этом случае флуктуации концентрации дают вклад в спектр мощности, причем независимо от джонсоновского шума [1]. На гидродинамическом уровне описания плотность флуктуирует, так как вследствие случайных молекулярных событий ионы поступают в некоторый выделенный объем и покидают его. Флуктуации относительно среднего удовлетворяют флуктуационно-диссипационным соотношениям, а все величины, необходимые для описания данных флуктуаций, содержатся в параметрах элементарного процесса. Новая особенность, возникающая на гидродинамическом уровне описания, — это зависимость элементарного процесса от пространственных координат. Таким образом, при протекании электрического тока через капилляр в шумовом спектре появляется дополнительное слагаемое, это так называемый избыточный или диффузионный шум.

В настоящей работе рассмотрено влияние процессов диффузии на формирование флуктуаций проводимости электрокинетического преобразователя и вызванные ими флуктуации электрического тока при работе прибора в токовом режиме.

Процесс электрокинетического преобразования рассмотрим в отдельном капилляре радиуса R, длины L, заполненном жидкостью с постоянными по сечению динамической вязкостью μ и диэлектрической проницаемостью ε. Поверхность капилляра предполагается равномерно заряженной и имеет потенциал ψ_0. К капилляру приложен градиент давления ΔP, вследствие чего система находится в неравновесном состоянии. Плотность раствора предполагается постоянной, так что

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \tag{1}$$

Учитывая неравновесный характер флуктуаций, дальнейшее рассмотрение проводим в рамках метода Ланжевена, или метода источников. Он основывается на предположении, что флуктуации можно рассматривать как результат действия на систему некоторых случайных сил, называемых также сторонними источниками. Отклонение $\delta n(\mathbf{r}, t)$ концентрации от средней описывается уравнением конвективной диффузии, линеаризованным относительно среднего. При этом учет флуктуаций производится путем введения в уравнение ланжевеновского источника f. В нашем случае уравнение конвективной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{e} \operatorname{div} \mathbf{j}, \tag{2}$$

где

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} + \sigma \mathbf{E}.$$

Нахождение шумового спектра удобно провести в цилиндрических координатах. Дополнительно необходимо учесть, что в рассматриваемом случае $L \gg R$, таким образом, нас будут интересовать флуктуации только в r-направлении, кроме того, мы пренебрегаем концевыми эффектами. Следовательно, в уравнении (2) член, пропорциональный скорости, будет равен нулю, так как скорость направлена по оси капилляра и ее скалярное произведение с градиентом концентрации равно нулю. В итоге флуктуации концентрации $\delta n(r, t)$ будут описываться следующим уравнением:

$$\frac{\partial \delta n(r,t)}{\partial t} = -D\Delta \delta n(r,t) - \sigma \Delta \Psi(r) + f, \tag{3}$$

где D — коэффициент диффузии.

Среднее случайного источника равно нулю, а его ковариация определяется следующим соотношением [1]:

$$\langle ff \rangle = -4D\nabla_r \nabla_{r'} [n(r)\delta(r - r')]\delta(t - t'). \tag{4}$$

Уравнения типа (3) с условиями вида (4) допускают в качестве решений условные плотности вероятности, которые являются гауссовскими. Кроме того, ковариация гауссовской случайной величины зависит от двух полевых переменных r и r'.

Градиент давления вызывает пуазелевский поток жидкости внутри капилляра со следующим профилем скорости:

$$v(r) = -\frac{\nabla p}{4\mu}(r^2 - R^2). \tag{5}$$

В свою очередь флуктуации концентрации будут вызывать флуктуации распределения потенциала поперек капилляра, которые приведут к возникновению дополнительных флуктуирующих потоков в поперечном направлении. При этом связь между δn и $\delta\Psi$ при частотах, существенно меньших максвелловского времени релаксации, описывается уравнением Пуассона–Больцмана

$$-e(\bar{n} + \delta n) = \varepsilon\varepsilon_0 \Delta\left(\Psi(r) + \delta\Psi\right). \tag{6}$$

Связь проводимости с коэффициентом диффузии определяется соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{n_0 e^2}\sigma. \tag{7}$$

Использовав разложение уравнения Пуассона–Больцмана по малым отклонениям концентрации, нетрудно показать, что связь между δn и $\delta\Psi$ дается соотношением

$$\delta n = \frac{2n_0 e}{k_B T}\delta\Psi. \tag{8}$$

При выводе соотношения (8) по существу предполагается, что флуктуации плотности в объеме не отражаются на величине поверхностного потенциала Ψ_0. Однако, как это следует из результатов работы [6], сколь-нибудь существенные изменения поверхностного потенциала при изменении δn возможны при столь низких концентрациях ионов в объеме, когда величина Ψ_0 близка к нулю. В реальных условиях $\Psi_0 \approx 100$ мВ, и изменением поверхностного потенциала вследствие флуктуаций концентрации носителей в объеме можно пренебречь. Тогда, подставив совместно (7), (8) в (3), а также выполнив преобразование Фурье, получим

$$\left(\frac{3}{2}\varkappa^2 D + i\omega\right)\delta n(2,\omega) = f. \tag{9}$$

Следовательно, условная ковариация флуктуации концентрации может быть записана в следующей форме:

$$\langle \delta n\, \delta n\rangle = \frac{\langle f f\rangle}{\omega^2 + \left(\frac{3}{2}D\varkappa^2\right)^2}. \tag{10}$$

Принимая во внимание, что диффузия не оказывает существенного влияния на перенос ионов в капилляре в аксиальном направлении, плотность электрического тока в капилляре записывается в виде

$$j_z = nev. \tag{11}$$

Следовательно, скомбинировав (10) и (11), получим, что спектр флуктуаций электрического тока, снимаемого с электродов, описывается соотношением

$$S_0 = \frac{(2\pi\epsilon)^2 \int\limits_0^R \int\limits_0^R \langle ff\rangle r v(r) r' v(r') dr dr'}{\omega^2 + \left(\frac{3}{2}D\varkappa^2\right)^2}. \tag{12}$$

Среднее распределение концентрации может быть найдено из решения уравнения Пуассона–Больцмана, которое в дебаевском приближении имеет вид

$$\bar{n}(r) = \frac{-\varepsilon\varepsilon_0 \varkappa^2 \Psi_0 I_0(\varkappa r)}{e I_0(\varkappa R)}, \tag{13}$$

где $\varkappa$ — обратный дебаевский радиус.

Проделав необходимые вычисления, придем к следующему результату для спектра флуктуаций электрического тока, вызванных диффузией носителей,

$$S_D = \frac{|e| D\varepsilon\varepsilon_0 \Psi_0 (\nabla p)^2}{4\pi^2 L R^2 \mu^2 \varkappa^4 I_0(\varkappa R)} \frac{\Phi(\varkappa R)}{\nu^2 + \nu_0^2}, \tag{14}$$

где

$$\Phi(\varkappa R) = \int\limits_0^{\varkappa R} I_0(x)[3x^2 - (\varkappa R)^2]^2 dx,$$

$$\nu_0 = \frac{3D\varkappa^2}{4\pi}.$$

Полученную формулу удобно переписать в форме

$$\frac{S_D}{I^2} = \frac{eDG(\varkappa R)s(\nu)}{4\pi^4 \varepsilon\varepsilon_0 \Psi_0 L R^2}, \tag{15}$$

где функция $G(\varkappa R)$ дается выражением

$$G(\varkappa R) = \frac{\Phi(\varkappa R)}{(\varkappa R)^4 I_0(\varkappa R)(1 + 2I_1(\varkappa R)/(\varkappa R) I_0(\varkappa R))^2}, \qquad s(\nu) = \frac{1}{\nu^2 + \nu_0^2},$$

а для среднего тока текущего через капилляр имеет место результат

$$I = \pi\varepsilon\varepsilon_0 \Psi_0 R^2 \left(1 - \frac{2}{\varkappa R} \frac{I_1(\varkappa R)}{I_0(\varkappa R)}\right) \frac{\nabla p}{\varkappa}. \tag{16}$$

Оценим вклад данного шума в общий шумовой спектр, который в нашем случае будет иметь вид

$$S_I = S_N + S_D. \tag{17}$$

Шум Найквиста Sn нетрудно выписать воспользовавшись выражением для электрического сопротивления капилляра, полученным в [7],

$$S_N = \frac{2k_B T \varepsilon\varepsilon_0 D (\varkappa R)^2 \operatorname{ch} \dfrac{e\Psi_0}{k_B T}}{L}. \tag{18}$$

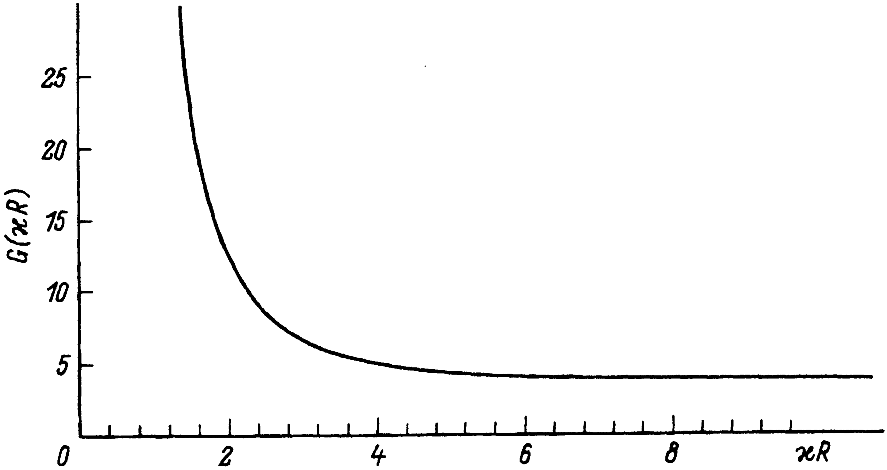

Рис. 1.

Отношение шум/сигнал, определяемое формулой (15), обнаруживает сильную зависимость от радиуса капилляра. При этом данное соотношение растет с понижением R. Это объясняется тем, что с уменьшением R смещение зарядов, обусловленное диффузией, увеличивает относительный вклад флуктуаций концентрации в распределение заряда поперек капилляра. Функция $G(\varkappa R)$ также растет при уменьшении электрокинетического радиуса капилляра (рис. 1). Для численной оценки возьмем следующие параметры электрокинетического преобразователя: $R = 1$ мкм, $\varkappa R = 0.2$, $D = 10^{-9}$, $L = 2$ мм, $\Psi = 25$ мкВ, $\varepsilon = 10$. Тогда для шума, приходящегося на один капилляр, будем иметь

$$S_I = 2 \cdot 10^{-39} + 4 \cdot 10^{-3} \cdot I^2 \quad \left[\frac{\text{А}^2}{\text{Гц}}\right]. \tag{19}$$

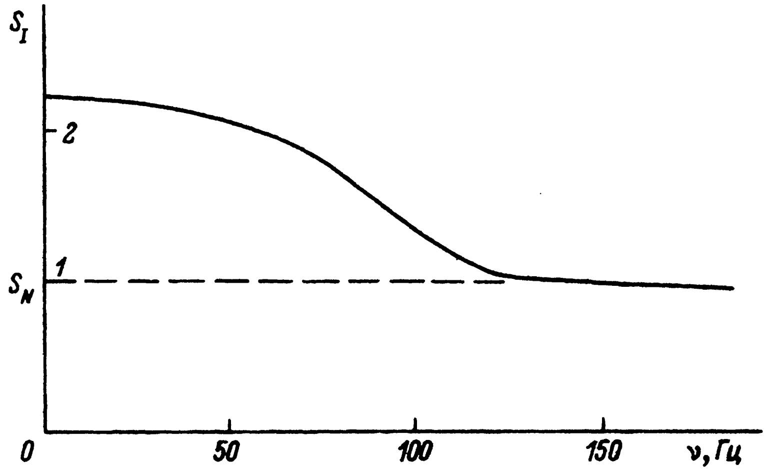

Рис. 2.

Следовательно, уже при токе через капилляр в 10^{-18} А диффузионный шум будет давать такой же вклад в общий шумовой спектр, как и шум Найквиста. А спектр флуктуаций электрического тока через капилляр будет иметь подъем на низких частотах, обусловленный диффузией носителей и переходящий в найквистовский шум при частотах, бо́льших $\nu_0 = 3D\varkappa^2/4\pi$ (рис. 2).

Список литературы

[1] *Кайзер Дж.* Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.

[2] *Антохин А.Ю., Козлов В.А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1631–1635.

[3] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 32(3). С. 618–619.

[4] *R.J. Van den Berg, A. de Vos, J. de Goede* // Noise in physical systems / Ed. C.M. Van Vliet. World Scientific, Singapore, 1987. 275 p.

[5] *Van den Berg R.J., de Vos A., de Goede J.* // Phys. Lett. A. 1989. Vol. 139. N 5,6. P. 249.

[6] ***Введение в молекулярную электронику*** / Под ред. Н.С.Лидоренко. М.: Энергоатомиздат, 1984.

Московский физико-технический институт

Поступило в Редакцию
10 июля 1992 г.
В окончательной редакции
10 марта 1993 г.