



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008108114/28, 03.03.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.03.2008

(45) Опубликовано: 10.07.2009 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 2388912 A, 26.11.2003. RU 2248600 C1,
20.03.2005. US 6428684 B1, 06.08.2002. HU
9904451 A2, 28.11.2001. PL 245476 A2,
08.11.1984.

Адрес для переписки:

426067, г.Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной,
34, Институт Прикладной Механики УрО
РАН

(72) Автор(ы):

Липанов Алексей Матвеевич (RU),
Гуляев Павел Валентинович (RU),
Шелковников Юрий Константинович (RU),
Тюриков Александр Валерьевич (RU),
Осипов Николай Иванович (RU),
Гафаров Марат Ренатович (RU),
Суворов Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт Прикладной Механики УрО
РАН (RU)**(54) БИПОТЕНЦИОСТАТ**

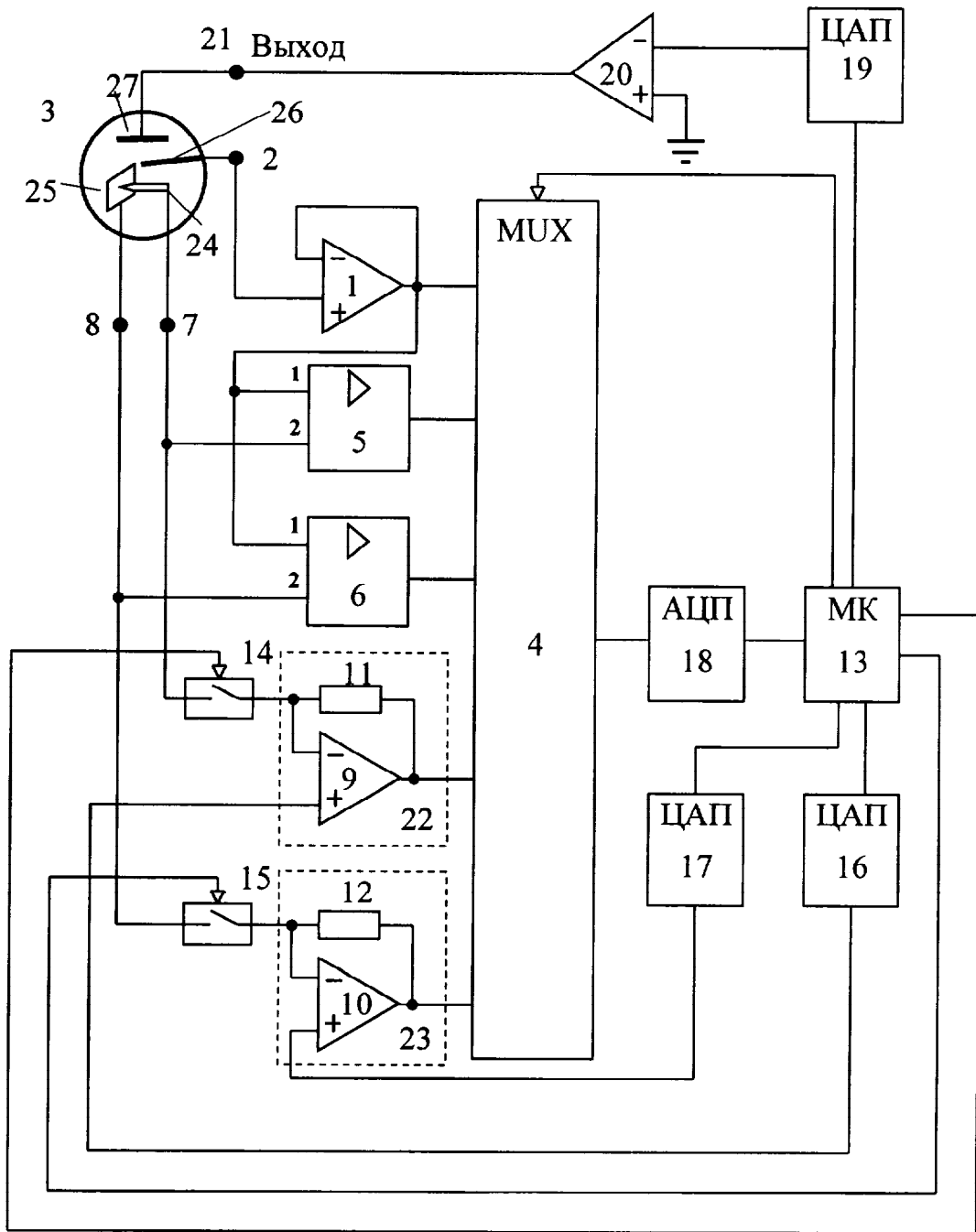
(57) Реферат:

Использование: в электрохимической сканирующей туннельной микроскопии. Сущность изобретения: бипотенциостат содержит микроконтроллер, мультиплексор, АЦП, три ЦАП, два управляемых ключа, два инструментальных усилителя, два преобразователя ток-напряжение, усилитель мощности, усилитель-повторитель, три входа и выход. Первый и второй входы бипотенциостата подключены к инструментальным усилителям, а также через ключи к преобразователям ток-напряжение. Третий вход бипотенциостата подключен к усилителю-повторителю, выход которого соединен с входами инструментальных

усилителей. Сигналы с выходов усилителя-повторителя, инструментальных усилителей, преобразователей ток-напряжение поступают через мультиплексор и аналогово-цифровой преобразователь в микроконтроллер. Микроконтроллер управляет двумя ключами, мультиплексором, а также тремя цифроаналоговыми преобразователями. Первые два цифроаналоговых преобразователя подключены к преобразователям ток-напряжение, а третий - к усилителю мощности, подсоединенному к выходу устройства. Технический результат - расширение функциональных возможностей. 2 ил.

RU 2 361 197 C1

RU 2 361 197 C1



Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2008108114/28, 03.03.2008

(24) Effective date for property rights:
03.03.2008

(45) Date of publication: 10.07.2009 Bull. 19

Mail address:

426067, g.Izhevsk, ul. Tat'jany Baramzinoj, 34,
Institut Prikladnoj Mekhaniki UrO RAN

(72) Inventor(s):

Lipanov Aleksej Matveevich (RU),
Guljaev Pavel Valentinovich (RU),
Shelkovnikov Jurij Konstantinovich (RU),
Tjurikov Aleksandr Valer'evich (RU),
Osipov Nikolaj Ivanovich (RU),
Gafarov Marat Renatovich (RU),
Suvorov Aleksandr Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Institut Prikladnoj Mekhaniki UrO RAN (RU)

(54) **BIPOTENTIOSTAT**

(57) Abstract:

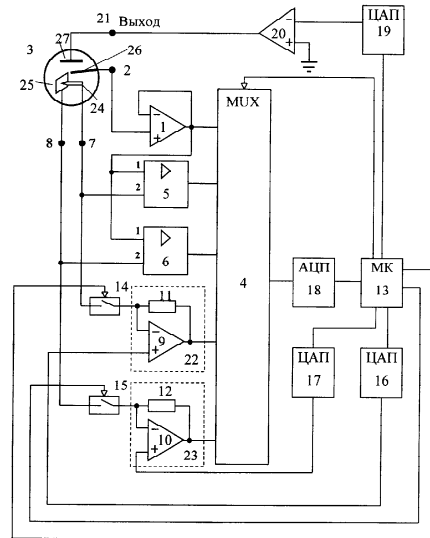
FIELD: physics; measurement.

SUBSTANCE: invention can be used in electrochemical scanning tunneling microscopy. The bipotentiostat contains a microcontroller, multiplexer, ADC, three DAC, two controlled switches, two instrumental amplifiers, two current-to-voltage converters, power amplifier, repeating amplifier, three inputs and an output. The first and second inputs of the bipotentiostat are connected to the instrumental amplifiers, as well as to the current-to-voltage converters through the switch. The third input of the bipotentiostat is connected to the repeating amplifier, the output of which is connected to inputs of the instrumental amplifiers. Signals from the outputs of the repeating amplifier, instrumental amplifiers and current-to-voltage converters are transmitted to the microcontroller through the multiplexer and the analogue-to-digital converter. The microcontroller controls two switches, multiplexer, as well as three digital-to-analogue converters. The first two digital-

to-analogue converters are connected to current-to-voltage converters, and the third to the power amplifier, which is connected to the output of the device.

EFFECT: more functional capabilities.

2 dwg



Фиг.1

RU 2 361 197 C1

RU 2 361 197 C1

Устройство относится к области научного приборостроения и предназначено для использования в электрохимической сканирующей туннельной микроскопии.

Известен бипотенциостат [US Patent 6428684 B1, МКИ G01N 27/404, фиг.6], содержащий три усилителя, один из которых входом подключен к электроду сравнения, а выходом - через резистор обратной связи к противоэлектроду (вспомогательному электроду). Два других усилителя, включенные по схеме «преобразователь ток-напряжение», подсоединены одним входом к нулевой шине, другим - к рабочему и дополнительному рабочему электроду соответственно. У данного бипотенциостата имеются следующие недостатки.

1. Ограниченные возможности управления, поскольку сразу несколько электродов «привязаны» к нулевому потенциалу.

2. «Привязка» рабочих электродов к нулевому потенциалу через входы операционных усилителей увеличивает уровень электрических шумов и наводок на электродах по сравнению с непосредственным заземлением.

Известен бипотенциостат [Gabor Meszaros et al. Current measurements in a wide dynamic range-applications in electrochemical nanotechnology // Nanotechnology 18 (2007). - №42. - 424004], содержащий два измерительных преобразователя, входами подключенные к первому и второму рабочим электродам, а выходами - к многоканальному аналого-цифровому преобразователю (АЦП). Кроме того, бипотенциостат включает в себя управляющий микроконтроллер, подключенный к АЦП, к компьютеру и трем цифроаналоговым преобразователям (ЦАП), выходы которых подсоединены к вспомогательному электроду, генератору и измерительному преобразователю второго рабочего электрода. Также бипотенциостат содержит усилитель-повторитель напряжения на электроде сравнения, подключенный к АЦП, и усилитель мощности, первый вход которого соединен с электродом сравнения, второй вход может быть подключен либо к выходу ЦАП, либо к выходу генератора, а выход соединяется с вспомогательным электродом. Недостаток данного бипотенциостата - фиксированная «привязка» первого рабочего электрода к нулевому потенциалу через входы операционного усилителя (заземлен положительный вход операционного усилителя в преобразователе ток-напряжение). Также недостатком является использование логарифмирующих измерительных преобразователей ток-напряжение, что ограничивает область применения бипотенциостата.

Наиболее близким по составу и сущности к заявляемому является бипотенциостат [GB Patent №2388912 A МКИ G01N 27/26 G01N 33/00], содержащий три операционных усилителя, два инструментальных усилителя (instrument amplifier), мультиплексор, АЦП, микроконтроллер, два ЦАП и два ключа. Отрицательные входы первого и второго операционных усилителей подключены через управляемые ключи к рабочим электродам, положительные входы подключены к первому и второму ЦАП, а выходы - к мультиплексору. Первый и второй операционные усилители с резисторами обратной связи представляют собой преобразователи ток-напряжение. Третий операционный усилитель представляет собой усилитель мощности, положительный вход которого заземлен, отрицательный подключен к электроду сравнения, а выход - к вспомогательному электроду. Первые входы инструментальных усилителей подключены к электроду сравнения, вторые соединены соответственно с первым и вторым рабочим электродом. Управляющие входы ключей и входы ЦАП подключены к выходам микроконтроллера.

Недостатки бипотенциостата:

1. Область применения бипотенциостата ограничена исследованиями концентрации

газов.

2. Отрицательный вход третьего операционного усилителя (позиция 18) подключен непосредственно к электроду сравнения. Подключение электрода сравнения непосредственно к нескольким входам операционных и инструментальных усилителей
5 увеличивает токи утечки через входные сопротивления усилителей, что снижает точность измерения и регулирования токов малых величин (имеющих место, например, в сканирующей туннельной микроскопии).

3. Отрицательный вход третьего операционного усилителя подключен
10 непосредственно к электроду сравнения. Это делает невозможным программно управляемое изменение напряжения на вспомогательном электроде (counter electrode), необходимое, например, для построения циклических вольтамперных характеристик (cyclic voltammogram).

На фиг.1 изображена схема устройства, на фиг.2 - схема подключения
15 усилителя-повторителя.

Задачей изобретения является расширение функциональных возможностей и точности бипотенциостата с целью использования в электрохимической сканирующей туннельной микроскопии.

20 Задача решается тем, что электрод сравнения электрохимической ячейки подключен к инструментальным усилителям и мультиплексору посредством усилителя-повторителя с малым входным током, введен дополнительный ЦАП, управляемый микроконтроллером и подключенный к входу усилителя мощности.

Устройство содержит усилитель-повторитель 1, вход которого подключается к
25 входу 2 бипотенциостата, управляющего электрохимической ячейкой 3. Выход усилителя-повторителя 1 подключен к первым входам первого 5 и второго 6 инструментальных усилителей. Вторые входы усилителей 5, 6 подключены к входам 7 и 8 бипотенциостата соответственно. В обратную связь (между выходом и
30 отрицательным входом) первого 9 и второго 10 операционных усилителей включены резисторы 11 и 12 соответственно. Входы бипотенциостата 7 и 8 подключены соответственно к первым контактам управляемых микроконтроллером 13 ключей 14, 15. Второй контакт ключа 14 подключен к отрицательным входу усилителя 9, а
35 второй контакт ключа 15 - к отрицательному входу усилителя 10. Положительные входы усилителей 9, 10 соединены соответственно с выходами ЦАП 16 и 17. Выходы усилителей 1, 5, 6, 9, 10 подключены к входам мультиплексора 4, выход которого соединен с входом АЦП 18. Выход АЦП 18 подключен к микроконтроллеру 13. Микроконтроллер 13 соединен с управляющими входами ключей 14, 15 и
40 мультиплексора 4, а также с входами цифроаналоговых преобразователи 16, 17, 19. Третий ЦАП 19 соединен с отрицательным входом усилителя мощности 20, положительный вход которого подключен к земляной шине, а выход соединяется с
выходом 21 бипотенциостата. Операционный усилитель 9 с резистором 11, а также операционный усилитель 10 с резистором 12 образуют соответственно
45 преобразователи ток-напряжение 22, 23. Электрохимическая ячейка 3 содержит рабочие электроды (игла 24 и образец 25), подключенные к входам 7, 8 соответственно, электрод сравнения 26, подключенный к входу 2, и вспомогательный электрод 27, подключенный к выходу бипотенциостата 21.

50 Бипотенциостат работает следующим образом. Вход 8 бипотенциостата подключается к исследуемому в сканирующем туннельном микроскопе образцу 25, а вход 7 - к игле 24 микроскопа. Сигналы с выходов усилителей 1, 5, 6, 9, 10 поступают через мультиплексор 4 в АЦП 18 и далее в микроконтроллер 13. Для этого

микроконтроллер 13 подает на мультиплексор 4 управляющие сигналы, в зависимости от которых один из входных сигналов мультиплексора 4 поступает на его выход и, соответственно, на вход АЦП 18. При этом сигналы с усилителей 5 и 6 используются для регулировки напряжения на выходе 21 бипотенциостата, а также для измерения потенциала разомкнутой электрохимической цепи. Сигнал с выхода усилителя 9 используется для измерения туннельного тока между образцом 25 и иглой 24. Усилитель 10 применяется для измерения тока поляризации через образец 25. Для снижения электромагнитных наводок усилитель-повторитель 1 целесообразно подключать к входу 2 с помощью экранированного кабеля, сигнальный провод которого подключен к входу усилителя-повторителя 1, а экранирующая оплетка - к выходу (фиг.2).

Бипотенциостат может работать в режимах «потенциостат», «гальваностат» и в режиме измерения потенциала разомкнутой электрохимической цепи.

В режиме «потенциостат» бипотенциостат поддерживает потенциал $U_{\text{раб}}$ (относительно электрода сравнения) на образце 25 и туннельное напряжение $U_{\text{тун}}$ между иглой 24 и образцом 25. Входные сигналы усилителей 1, 5, 6, поступая в микроконтроллер 13, используются для управления напряжением на вспомогательном электроде 27. В режиме «потенциостат» ключи 14, 15 замкнуты. Заданные величины потенциалов рабочих электродов 24, 25 относительно электрода сравнения 26 устанавливаются и хранятся микроконтроллером. Усилитель 6 позволяет определить разность напряжений между электродами 25 и 26 U_{25-26} , а усилитель 1 - напряжение

U_{26} на электроде сравнения. Сумма данных сигналов, определяемая микроконтроллером 13, представляет собой напряжение на образце U_{25} , которое через ЦАП 19 подается на положительный вход усилителя 10 для определения тока через образец. Программа микроконтроллера 13 сравнивает выходной сигнал с усилителя 6 с заданным потенциалом на рабочем электроде 25, определяя сигнал ошибки. Данный сигнал поступает через ЦАП 19 на усилитель мощности 20 и далее на вспомогательный электрод 27, изменяющий поляризующий ток через ячейку 3 таким образом, чтобы снизить до нуля сигнал ошибки и обеспечить заданный потенциал $U_{\text{раб}}$ образца 25 относительно электрода сравнения. При этом чем выше коэффициент усиления усилителя мощности 20, тем точнее поддерживается $U_{\text{раб}}$. Напряжение на игле 25 микроконтроллер 13 устанавливает с помощью ЦАП 16 равным $U_{25} + U_{\text{тун}}$.

В режиме «потенциостат» преобразователь ток-напряжение 23 используется для мониторинга (необязательного) тока через образец 25, а преобразователь 22 - для измерения туннельного тока между образцом 25 и иглой 24. В случае использования туннельного микроскопа с фиксированно заземленным образцом 25, а также при заземлении образца с целью снижения шумов и наводок вход 8 оказывается заземленным. Преобразователь ток-напряжение 23 перестает измерять ток, однако бипотенциостат сохраняет возможность поддерживать заданные потенциалы на рабочих электродах, поскольку основные усилители 1, 6, 20 продолжают нормально функционировать. На электроде сравнения 26 устанавливается напряжение $U_{\text{раб}}$, а на входе 7 (игле туннельного микроскопа) - напряжение $U_{\text{тун}}$.

Для построения циклических вольт-амперных характеристик микроконтроллер 13, управляя с помощью ЦАП 19 усилителем 20, линейно изменяет потенциал образца 25, регистрируя при этом протекающий через него ток.

Режим «гальваностат» применяется в электрохимическом туннельном микроскопе,

например, для подготовки поверхности образца 25 с помощью окислительно-восстановительной реакции [Акциперов О.А. и др. Электрохимический туннельный микроскоп // Электронная промышленность. - 1993. - №10. - с.38-40]. При этом ключи 14, 15 замкнуты. В данном режиме для поддержания заданного значения тока поляризации образца 25 используется сигнал с выхода усилителя 10, который, поступая в микроконтроллер 13, сравнивается с заданным значением для вычисления величины рассогласования и необходимого для его устранения управляющего воздействия.

В режиме измерения потенциала разомкнутой электрохимической цепи ключи 14, 15 разомкнуты. Бипотенциостат осуществляет измерение потенциала рабочих электродов с помощью инструментальных усилителей 5, 6. Измерение потенциала рабочих электродов осуществляется при разомкнутых ключах 14, 15 с целью полного исключения протекания тока через преобразователи ток-напряжение 22, 23. При этом измерение потенциала образца 26 может использоваться в электрохимической туннельной микроскопии для контроля его работоспособности. Измерение потенциала иглы 24 применяется как для проверки ее работоспособности, так и для получения локального распределения потенциала вблизи сканируемого с помощью туннельного микроскопа участка поверхности образца 25 [Young-Hwan Yoon et al. A nanometer potential probe for the measurement of electrochemical potential of solution // Electrochimica Acta 52 (2007) 4614-4621]. Последнее становится возможным благодаря крайне малой площади открытой части иглы (менее 1 мкм^2), на основную часть которой нанесено изолирующее покрытие (полиэтилен, апьезон и др.)

Таким образом, отличительные особенности заявляемого бипотенциостата позволили использовать его не только для анализа концентрации газов, но и в электрохимической сканирующей туннельной микроскопии, обеспечив при этом высокую помехозащищенность, а также все необходимые режимы работы. Введение усилителя-повторителя и подключение его выхода к мультиплексору позволило определять напряжение на электроде сравнения и вычислять за счет этого напряжение на образце, что необходимо для поддержания туннельного напряжения между образцом и иглой микроскопа. Кроме того, усилитель-повторитель обеспечивает снижение токов утечки через электрод сравнения, а возможность работы с заземленным образцом снижает уровень электромагнитных наводок и шумов. Введение дополнительного ЦАП, управляющего усилителем мощности, позволяет программно изменять напряжение на вспомогательном электроде, что делает возможным проведение ряда электрохимических экспериментов, таких как снятие циклических вольтамперных характеристик, измерение локального распределения электрохимического потенциала в режиме разомкнутой электрохимической цепи.

Формула изобретения

Бипотенциостат, содержащий микроконтроллер, мультиплексор, АЦП, два ЦАП, два ключа, два инструментальных усилителя, два преобразователя ток-напряжение, усилитель мощности, три входа и выход, вторые входы первого и второго инструментальных усилителей соединены соответственно с первым и вторым входом бипотенциостата, первый ключ подключен одним контактом к первому входу бипотенциостата, другим контактом - к первому входу первого преобразователя ток-напряжение, второй вход которого соединен с выходом первого цифроаналогового преобразователя, второй ключ подключен одним контактом ко второму входу бипотенциостата, другим контактом подключен к первому входу

второго преобразователя ток-напряжение, второй вход второго преобразователя
соединен с выходом второго цифроаналогового преобразователя АЦП, входы
мультиплексора соединены с выходами инструментальных усилителей и
преобразователей ток-напряжение, выход мультиплексора соединен с АЦП,
5 микроконтроллер соединен с входами первого и второго цифроаналоговых
преобразователей, с выходом АЦП и с управляющими входами мультиплексора и
ключей, второй вход усилителя мощности соединен с общей шиной заземления, выход
подключен к выходу устройства, отличающийся тем, что введены
10 усилитель-повторитель, третий ЦАП, при этом вход усилителя-повторителя
подключен к третьему входу бипотенциостата, а выход подключен к одному из
входов мультиплексора, а также к первым входам первого и второго
инструментальных усилителей, первый вход усилителя мощности подключен к выходу
15 третьего ЦАП, вход третьего ЦАП соединен с микроконтроллером.

20

25

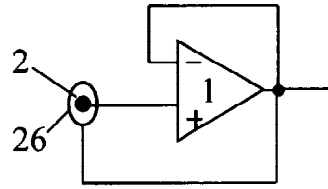
30

35

40

45

50



Фиг.2