

## МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ И ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ В ПРОДУКТАХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин,  
В.Н. Чернышов, В.П. Шелохвостов**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический  
университет», г. Тамбов*

*Рецензент д-р техн. наук, профессор А.А. Чуриков*

**Ключевые слова и фразы:** вольтамперная характеристика; туннельно-резонансные гетероструктуры; углеродные наноструктурные объекты; эффект размерного квантования.

**Аннотация:** Предложен метод обнаружения и оценки концентрации наноструктурных объектов в продуктах плазмохимического синтеза, основанный на влиянии эффекта размерного квантования на вольтамперную характеристику туннельно-резонансной гетероструктуры.

Конечным продуктом плазмохимического синтеза углеродных нанобъектов является дисперсный порошок, содержащий широкий спектр углеродных объектов различной структуры и размеров. Большая часть (до 95 %) – это аморфный углерод, не представляющий ценности и имеющий размеры от долей нанометра до нескольких микрометров. Остальные 5 % содержат углеродные наноструктурные объекты (УНО) – нановолокна, нанотрубки, фуллерены и т.п.

Была поставлена задача разработать метод обнаружения и оценки концентрации углеродных наноструктурных объектов для технологического контроля в продуктах плазмохимического синтеза.

Исследование свойств, которые непосредственно связаны со структурой нанобъектов, позволило остановиться на том, что такие объекты подчиняются законам квантовой физики и обладают эффектом размерного квантования, благодаря которому энергетический спектр УНО является дискретным и зависит от их формы и размера [1]. Этот энергетический

---

Платёнкин Алексей Владимирович – аспирант кафедры «Материалы и технология», e-mail: ler1alex@gmail.com; Баршутин Сергей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология»; Чернышов Владимир Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Криминалистика и информатизация правовой деятельности»; Шелохвостов Виктор Прокопьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология», ТамбГТУ, г. Тамбов.

спектр можно рассматривать в качестве параметра обнаружения УНО. Для определения этого энергетического спектра возможно использование многослойных туннельно-резонансных гетероструктур (ТРГ), в которых квантовая яма (КЯ) сформирована УНО. При этом в КЯ формируется набор локализованных состояний, соответствующий энергетическому спектру УНО, через которые возможно резонансное туннелирование электронов при толщине слоев 1...10 нм, при которых проявляется волновая природа носителей заряда.

Сущность предложенного метода заключается в следующем [2].

На первом этапе методом плазмохимического синтеза на установке УПУ-8М получают углеродный дисперсный материал [3]. От полученного на выходе продукта методом ультрацентрифугирования отделяют объекты размером менее 10 нм, которые исследуют на предмет наличия в них наноструктурных объектов.

На втором этапе формируют измерительную ячейку (ИЯ) (рис. 1, а). Для чего из пластины полупроводникового кремния на установке «Алмаз» вырезают кремниевую подложку 1, на поверхности которой методом термического окисления формируют барьерный слой оксида кремния 2 толщиной не более 10 нм. Контроль толщины осуществляют при помощи усовершенствованного интерферометра МИИ-4 с когерентным источником излучения с длиной волны 473 нм [4]. Затем на поверхность диэлектрического слоя наносят исследуемую наноразмерную смесь 3. Для этого ее размещают в этиловом спирте в соотношении 1 : 50000 весовых частей. В закрытый объем на подогреваемую до 70 °С площадку помещают полученную ранее кремниевую подложку. Через систему диспергирования подают смесь нанобъектов с этиловым спиртом и распыляют над подложкой, которую далее помещают в камеру с температурой 150 °С. Контроль толщины и равномерность формирования слоя нанобъектов проводят на электронном микроскопе и интерферометре. На сформированный слой нанобъектов на установке УВН-71П наносят барьерный слой 4 – монооксид кремния толщиной не более 10 нм. Затем на поверхность этого

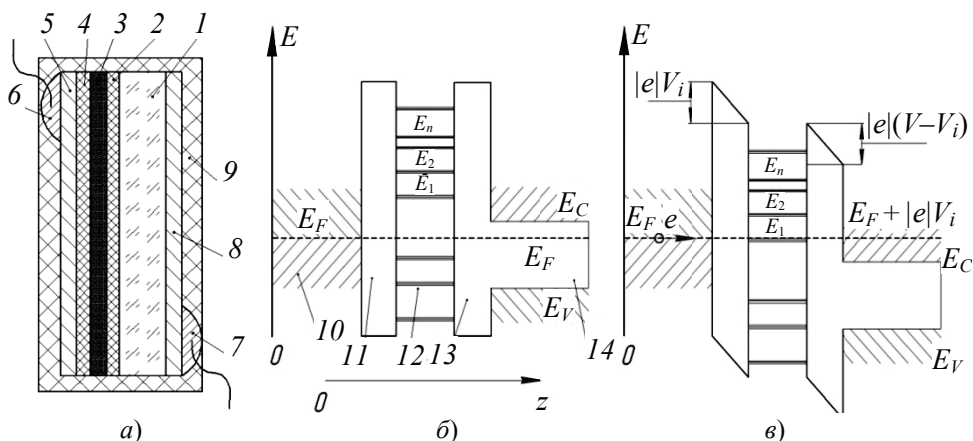


Рис. 1. Структура (а) измерительной ячейки и ее энергетическая диаграмма без внешнего напряжения (б) и с приложенным напряжением (в)

диэлектрического слоя термическим напылением в вакууме наносят металлический слой меди 5 – первый контакт ИЯ. Далее, с обратной стороны заготовки удаляют окисел и наносят слой меди 8 – второй контакт. К медным контактам припаивают проводники 6 и 7, затем всю структуру покрывают изолирующим диэлектрическим герметиком 9.

На третьем этапе созданную ИЯ включают в схему, изображенную на рис. 2, состоящую из АЦП, трех резисторов R1, R2, R3 и персонального компьютера (ПК), и снимают вольтамперную характеристику (ВАХ). С перестраиваемого блока питания в цепь подают постоянное напряжение от 0 до 24 В. Через АЦП фиксируют падение напряжения на ИЯ, на резисторе R2 и передают на ПК, на котором установлена управляющая программа. Экспериментальные данные сохраняются для последующей обработки в базе данных.

Для уменьшения влияния шумовой составляющей на одной и той же ИЯ проводят серию опытов (не менее 10–15 раз) и выделяют напряжения, при которых каждый раз возникают локальные максимумы тока.

Физика взаимодействия созданной ТРГ с электрическим полем представлена на энергетической диаграмме (см. рис. 1, б, в). Если приложенное напряжение мало (см. рис. 1, б) энергия электронов на контакте 10, пытающихся преодолеть потенциальный барьер 11, меньше энергии локализованного состояния  $E_1$  в квантовой яме 12, поэтому прозрачность барьера и, следовательно, протекающий через ТРГ ток будет определяться только фоновым током. При увеличении напряжения, когда энергия электронов совпадет с энергией локализованного состояния  $E_1$  (см. рис. 1, в) происходит туннелирование электронов через барьеры 11, 13 и ток достигает максимального значения на контактах 10, 14. При более высоких напряжениях энергия электронов станет больше энергии локализованного состояния  $E_1$ , и прозрачность барьера для электронов уменьшится. При этом значение тока будет уменьшаться, пока энергия электронов не достигнет локализованного состояния  $E_2$ . Так, повышая напряжение, можно «просканировать» все локализованные состояния. Вольтамперная характеристика ТРГ на возрастающем участке будет отмечена рядом резонансных всплесков тока в соответствии с устойчивыми локализованными состояниями и описываться выражениями [5]:

$$J_R(U) = \frac{em_n^*kT}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^W |D|^2 \ln \frac{1 + e^{\frac{\mu - E}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - E - eV_1}{kT}}} dE, \quad (1)$$

где  $J_R(U)$  – плотность туннельно-резонансного тока, А/м<sup>2</sup>;  $\mu$  – уровень Ферми, отсчитанный от дна зоны проводимости  $n$ -области;  $e$  – заряд электрона, эВ;  $m_n^*$  – эффективная масса электрона, кг;  $|D|^2$  – коэффициент прозрачности ТРГ;  $W$  – высота потенциальных барьеров ТРГ, эВ;  $T$  – температура, К;  $V_1$  – падение напряжения на первом барьере, В;  $U$  – общее падение напряжения на структуре, В;

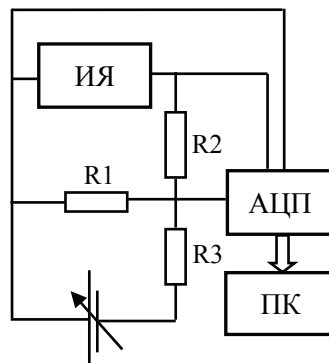


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

$$V_1 = \frac{U - U_k}{1 + \sqrt{\frac{\mu_1 \varepsilon_1 L_2^3}{\mu_2 \varepsilon_2 L_1^3}}}, \quad (2)$$

где  $U_k$  – падение напряжения на контактах (в нашем случае  $U_k = 0,3 \dots 0,4$  В), В;  $\mu_1, \mu_2$  – подвижность электронов в зоне проводимости барьеров,  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала барьера;  $L_1, L_2$  – ширина барьеров, м.

Величина фонового тока имеет вольтамперную характеристику, соответствующую касательной к локальным минимумам вольтамперной характеристики туннельно-резонансной гетероструктуры (рис. 3, кривая 2).

После обработки серии ВАХ получают кривую (см. рис. 3, кривая 1) без учета случайных составляющих и шумов в координатах напряжение–ток.

Наличие пиков на ВАХ связано с тем, что УНО формируют в ТРГ квантовую яму с набором локализованных состояний, отражающих структуру объектов, через которые происходит туннелирование электронов.

На последнем этапе предложенного метода по пикам определяют резонансные потенциалы, при которых наблюдается резкое увеличение значений тока – максимального  $I$  и фонового  $I_0$  (табл. 1). По формуле (2) рассчитывают значения падения напряжения на первом барьере при каждом резонансном пике (табл. 2) [6]. Вычисляют плотность тока для всех резонансных пиков ВАХ, принимая, что нанообъекты занимают всю площадь гетероструктуры.

Однако не все наноразмерные объекты обладают эффектом размерного квантования и при имплантации таких нанообъектов в ТРГ, локализованные состояния не формируются и туннелирования электронов не происходит. Таким образом, предложенный метод позволяет по наличию или отсутствию пиков на ВАХ определенно указать на присутствие в исследуемой

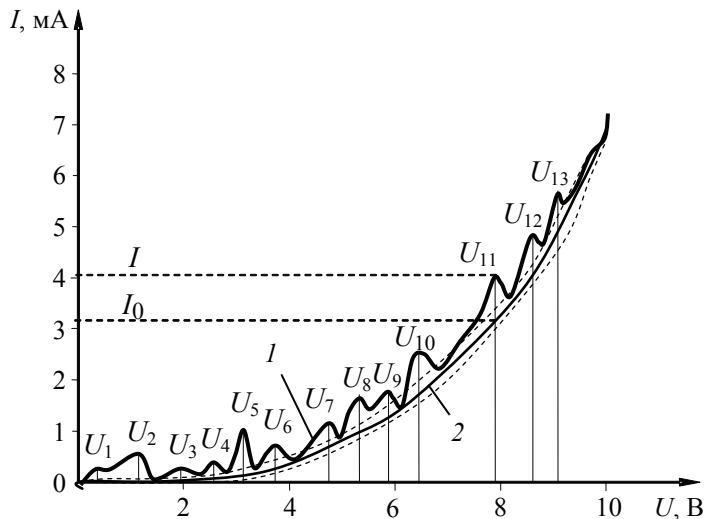


Рис. 3. ВАХ туннельно-резонансной гетероструктуры с имплантированной смесью нанообъектов (1) и фонового тока (2)

Таблица 1

**Значения резонансных пиков на ВАХ  
(нанообъекты размером не более 10 нм)**

№ пика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$U$ , В	0,39	1,14	1,95	2,56	3,11	3,71	4,72	5,29	5,81	6,44	7,89	8,6	9,09
$I$ , мА	0,26	0,54	0,29	0,4	1,03	0,69	1,11	1,59	1,70	2,51	4,05	4,77	5,59
$I_0$ , мА	0,04	0,05	0,09	0,1	0,14	0,28	0,69	1,00	1,28	1,68	3,23	4,11	5,06

Таблица 2

**Значения падения напряжений  
на первом барьере и плотности тока**

№ пика	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$V_i$ , В	0,04	0,42	0,83	1,13	1,4	1,71	2,21	2,49	2,76	3,07	3,79	4,15	4,39
$J(1)$ , А/м <sup>2</sup>	4,4	9,8	4,0	6,0	17,8	8,2	8,4	11,8	8,4	10,6	16,4	13,2	10,6

дуюмом образце наноструктурных объектов. Так как каждый наноструктурный объект формирует свой набор дискретных уровней, то по расположению резонансных пиков возможно идентифицировать наноструктурные объекты. В предложенном методе можно с определенной вероятностью идентифицировать УНО, имея сформированную базу данных значений локализованных состояний.

Величина плотности тока зависит от площади, которую занимают нанообъекты в ТРГ, поэтому, если точно знать эту площадь, можно вычислить точное значение плотности тока, а по ней определить с достаточной для технологического контроля точностью концентрацию УНО. Имея такую информацию, можно также сделать вывод о том, что в исследуемой смеси наноструктурных объектов одной группы больше, чем другой.

Предложенный метод позволяет с достаточной для технологического контроля достоверностью обнаружить наноструктурные объекты в продуктах плазмохимического синтеза, и оценить, насколько одной группы нанообъектов больше по отношению к другой. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят не только обнаружить, но и идентифицировать наноструктурные объекты, а также более точно определить их концентрацию.

*Список литературы*

1. Федоров, А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур : учеб. пособие / А.В. Федоров. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2009. – 195 с.

2. Пат. 2411513 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> G 01 N 027/48 В 82 В 003/00. Способ идентификации и контроля концентрации нанообъектов в дисперсных средах / Баршутин С.Н., Платёнкин А.В., Ушаков А.В. Чернышов В.Н., Шелохвостов В.П. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО

«ТГТУ». – № 2009146363/28 ; заявл. 14.12.09 ; опубл. 10.02.11, Бюл. № 4. – 12 с.

3. Пат. 2371381 Российская Федерация, МКП В 82 В 3/00, С 30 В 30/00, С 30 В 29/60. Способ и устройство плазмохимического синтеза нанообъектов / Баршутин С.Н., Шелохвостов В.П., Чернышов В.Н., Платёнкин А.В. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ». – № 2007147155/15 ; заявл. 18.12.07 ; опубл. 27.10.09, Бюл. № 3. – 14 с.

4. Штанько, А.Е. Пространственный Фурье-спектрометр на базе микроинтерферометра Линника / А.Е. Штанько // Материалы 65-й междунар. науч.-техн. конф. ААИ «Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных и научных кадров» Междунар. науч. симп. «Автотракторостроение – 2009» / Моск. гос. техн. ун-т «МАМИ». – Москва, 2009. – Кн. 9. – С. 63–70.

5. Боцула, О.В. Резонансно-туннельные диоды на основе нитридов  $\text{AlN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{GaN}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  / О.В. Боцула, Э.Д. Прохоров, И.П. Безмаль // Радиофизика и электроника / Ин-т радиофизики и электроники НАН Украины. – Харьков, 2008. – Т. 13, № 3. – С. 518–522.

6. Райкерус, П.А. Методическое пособие по лабораторной работе «Электропроводность тонких диэлектрических пленок» / П.А. Райкерус ; Петрозавод. гос. ун-т. – Петрозаводск, 1984. – 27 с.

---

### The Method of Detecting and Evaluating the Concentration of Carbon Nanostructural Objects in the Products of Plasma Synthesis

A.V. Platyonkin, S.N. Barshutin,  
V.N. Chernyshov, V.P. Shelokhovostov

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** carbon nanostructured objects; current-voltage characteristic; quantum confinement effect; resonant tunneling heterostructures.

**Abstract:** The paper proposes the technique for detecting and evaluating the concentration of nano objects in the plasma synthesis products based on the influence of the confinement effect on the current-voltage characteristic of tunnel-resonant heterostructure.

---

© А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин,  
В.Н. Чернышов, В.П. Шелохвостов, 2011