

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБЪЕКТОВ В ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**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 Д.М. Мордасов

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

Аннотация: Предложен метод обнаружения наноструктурных объектов в дисперсных материалах, 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, размерами от долей нанометра до нескольких микрометров. Остальные 5 % содержат наноструктурные объекты – нановолокна, нанотрубки, фуллерены и т.п.

Таким образом, контроль содержания наноструктурных объектов в технологических средах на данный момент является одной из актуальных задач в области нанотехнологии.

Исследование свойств, которые непосредственно связаны со структурой нанобъектов, показало, что наноструктурные объекты обладают так называемым «эффектом размерного квантования», то есть энергетический спектр элементарных возбуждений является дискретным и зависит от формы и размера структуры [1]. Эти энергетические характеристики можно рассматривать в качестве параметров обнаружения. Для определения энергетических спектров возможно использование многослойных тун-

Платёнкин Алексей Владимирович – аспирант кафедры «Материалы и технология», e-mail: lerilalex@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.

нельно-резонансных гетероструктур (ТРГ) с толщиной слоев 1...10 нм, в которых проявляется волновая природа носителей заряда, в частности открывается возможность наблюдения резонансного туннелирования электронов через систему потенциальных ям и барьеров.

Сущность предложенного метода изложена в разработке авторов [2]. Сначала методом плазмохимического синтеза на установке УПУ-8М получали дисперсный материал для исследования [3]. Для этого сажу диспергировали в спирте, затем высушивали и просеивали через сито 63 мкм. Полученный порошок с помощью транспортирующего газа (аргона) подавали в плазму и улавливали на выходе в специальный контейнер. От полученного на выходе продукта методом ультрацентрифугирования отделяли объекты размером менее 10 нм, таким образом получали образец исследования.

Далее из пластины полупроводникового кремния на установке «Алмаз» вырезали заготовку размером 50 мм² (рис. 1). Этот размер был подобран экспериментально с учетом удобства дальнейших манипуляций. На поверхности заготовки методом термического окисления в реакторе атмосферного давления при температуре 800 °С в течение 30 минут формировали первый барьерный слой SiO₂ толщиной не более 10 нм. Время и температуру также подбирали экспериментально. Контроль толщины осуществляли на лазерном эллипсометрическом микроскопе ЛЭМ-2.

Затем на поверхность диэлектрического слоя нанесли исследуемый образец. При этом время осаждения подбирали экспериментально и выбирали таким, чтобы в результате сформировался квантово-размерный слой из исследуемой среды. На этапе отладки технологии формирования квантово-размерного слоя толщину контролировали на электронном микроскопе методом снятия реплики. В результате для формирования слоя, толщиной 10 нм, время осаждения составило 20 с. После этого проводили сушку при температуре 300 °С в течение 10 минут. Таким образом, был сформирован слой дисперсной среды, содержащий нанобъекты.

На сформированный слой дисперсной среды на установке УВН-71П нанесли второй барьерный слой монооксида кремния – материала, идентичного материалу диэлектрика, расположенного между полупроводником

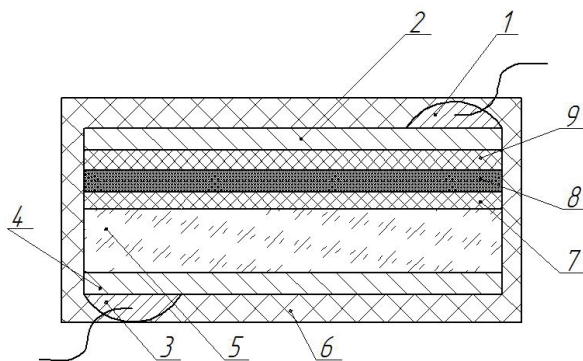


Рис. 1. Структура измерительной ячейки:

- 1, 3 – омический контакт; 2, 4 – контактная площадка; 5 – кремниевая подложка *n*-типа;
6 – изоляционный диэлектрик; 7, 9 – слои оксида кремния;
8 – дисперсная среда с нанобъектами

и слоем дисперсной среды – толщиной менее 10 нм. Затем на поверхность этого диэлектрического слоя термическим напылением в вакууме нанесли металлический слой меди толщиной 2 мкм – первый контакт измерительной ячейки (**ИЯ**). Далее, в плавиковой кислоте произвели травление слоя оксида кремния – сформировали «окно» под второй контакт. В последней операции формирования измерительной ячейки также термическим напылением в вакууме нанесли металлический слой меди на очищенную от окисла поверхность полупроводника – второй контакт измерительной ячейки. К медным контактам припаивались проводники, затем вся структура покрывалась изолирующим диэлектрическим герметиком.

Для снятия вольтамперной характеристики (**ВАХ**) измерительную ячейку (**ИЯ**) включили в схему (рис. 2). Измерение тока в цепи осуществлялось не напрямую, а через резистор R2 с фиксацией падения напряжения на нем. Дискретный перестраиваемый блок питания осуществлял плавную перестройку напряжения от 0 до 24 В с шагом 0,1 В. Для уменьшения шага дискретных переключений в цепь включали делитель напряжения, образованный резисторами R1 и R3 и обеспечивающий перестройку напряжения смещения с шагом менее 0,03 В.

Показатели смещения и падения напряжения на резисторе R2 поступали в аналого-цифровой преобразователь (**АЦП**), где кодировались в цифровой код, поступающий в персональный компьютер (**ПК**), на котором установлена программа. Экспериментальные данные сохранялись для последующей обработки в среде MS Excel.

Вольтамперную характеристику снимали десять раз подряд, а полученные результаты интегрировали. Это делалось для того, чтобы убрать шумовую составляющую сигнала.

Работа ТРГ заключается в том, что ток, протекающий через нее, зависит от величины приложенного напряжения. Если приложенное напряжение мало, и энергия электронов, проходящих через потенциальный барьер, меньше энергии дискретного уровня, то прозрачность барьера и, следовательно, протекающий ток будут малы. Ток достигает максимального значения при таких напряжениях, когда энергия электронов совпадает

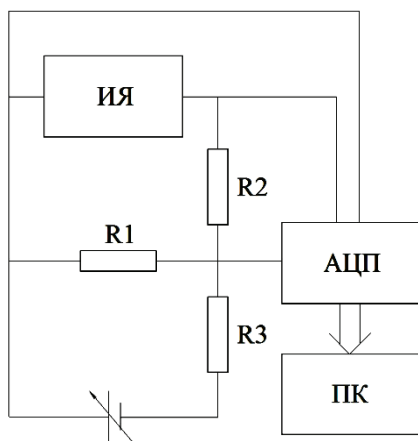


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

с энергией дискретного уровня. При более высоких напряжениях энергия электронов станет больше энергии дискретного уровня, и прозрачность барьера для электронов уменьшится. При этом ток также уменьшится. Вольтамперная характеристика ТРГ на возрастающем участке будет отмечена рядом резонансных всплесков тока в соответствии с устойчивыми дискретными уровнями и описана выражениями [4]:

$$J_S(U) = J_R(U) + J_0(U); \quad (1)$$

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

$$J_0(U) = \frac{em_n^*kT}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\frac{W}{kT}} \left(e^{\beta \frac{eV_i}{kT}} - 1 \right), \quad (3)$$

где $J_R(U)$ – плотность туннельно-резонансного тока, А/м²; $J_0(U)$ – плотность фонового тока, А/м²; μ – уровень Ферми, отсчитанный от дна зоны проводимости n^+ области, эВ; e – заряд электрона, Кл; m_n^* – эффективная масса электрона; S – площадь сечения структуры, м²; $|D|^2$ – коэффициент прозрачности ТРГ; W – высота потенциальных барьеров ТРГ, эВ; T – температура, К; $\beta = 0,3$ для двухбарьерной структуры; V_i – резонансный потенциал в соответствии с дискретными уровнями квантовой ямы, В,

$$V_i = \frac{U - U_k}{1 + \sqrt{\frac{\mu_1 \varepsilon_1 L_2^3}{\mu_2 \varepsilon_2 L_1^3}}}, \quad (4)$$

где U – общее падение напряжения на структуре, В; U_k – падение напряжения на контактах (в нашем случае $U_k = 0,3 \dots 0,4$ В), В; μ_1, μ_2 – подвижность электронов в зоне проводимости барьеров, см²/(В·с); $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – относительная диэлектрическая проницаемость материала барьера; L_1, L_2 – ширина барьеров, м.

Величина фонового тока имеет ВАХ, соответствующую касательной к локальным минимумам вольтамперной характеристики ТРГ.

Анализ фотографий, полученных на электронном микроскопе ЭМВ-100А (рис. 3) показал наличие в образце исследования различных наноразмерных объектов размером порядка 10 нм, однако, качественная и количественная оценки затруднительны.

После обработки десяти ВАХ получили кривую (рис. 4) без учета случайных составляющих и шумов в координатах напряжение–ток. По пикам определены резонансные потенциалы, при которых наблюдается резкое увеличение тока (табл. 1).

Обработывая полученную ВАХ по формуле (4), рассчитали значения падения напряжения в квантовой яме (табл. 2). Вычисляя плотность тока для всех резонансных пиков ВАХ и принимая, что нанобъекты занимают всю площадь гетероструктуры, построили график для $J(V_i)$ (рис. 5).

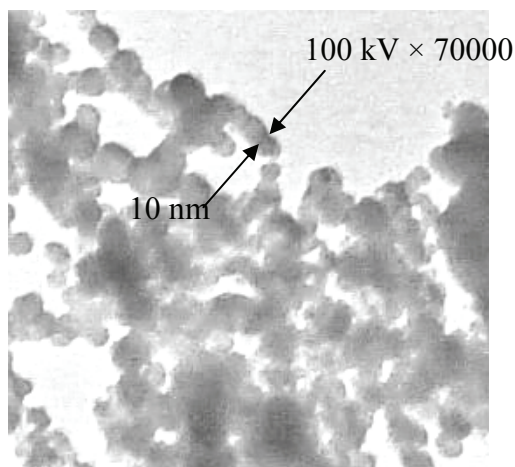


Рис. 3. Исследуемый продукт плазмохимического синтеза после ультрацентрифугирования

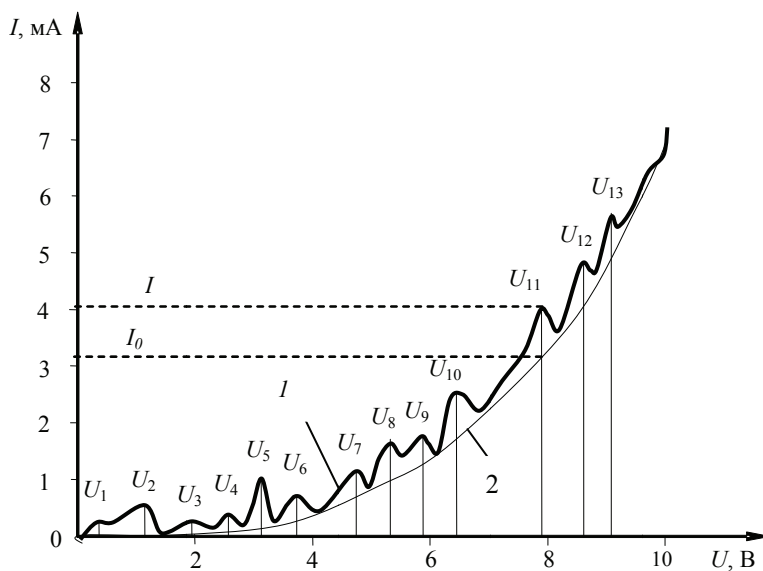


Рис. 4. Вольтамперная характеристика ТРГ с имплантированной смесью:
1 – квантовых нанобъектов не более 10 нм; 2 – без нанобъектов

Таблица 1

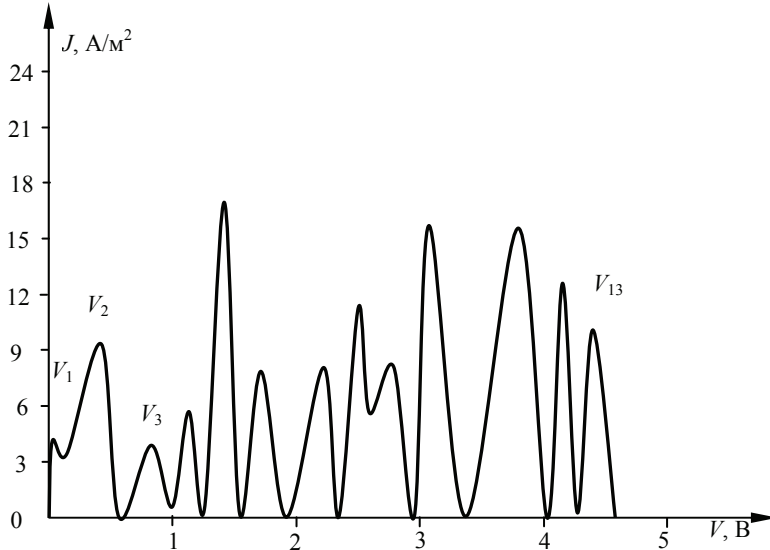
Значения резонансных пиков (нанобъекты не более 10 нм)

| № 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 , мАм | 0,26 | 0,54 | 0,29 | 0,4 | 1,03 | 0,69 | 1,11 | 1,59 | 1,7 | 2,51 | 4,05 | 4,77 | 5,59 |
| I_0 , мАм | 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 плотности тока и напряжений

| № 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 ² | 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 |

Рис. 5. Расчетная зависимость $J(V_i)$ для исследуемого образца

Наличие пиков на ВАХ вероятно связано с тем, что нанобъекты, обладающие «эффектом размерного квантования», формируют в ТРГ дискретные уровни, соответствующие структуре объектов, через которые происходит туннелирование электронов. Однако не все наноразмерные объекты обладают «эффектом размерного квантования», и при имплантации таких нанобъектов в ТРГ дискретные уровни не сформируются и туннелирования электронов не произойдет. Таким образом, предложенный метод позволяет по наличию или отсутствию пиков на ВАХ определенно указать на присутствие в исследуемом образце наноструктурных объектов. Так как каждый наноструктурный объект формирует свой набор дискретных уровней, то по расположению резонансных пиков возможно идентифицировать эти объекты. В предложенном методе сделать это однозначно нельзя, так как дискретные уровни схожих наноструктурных объектов на ВАХ будут сливаться в один пик.

Величина плотности тока зависит от площади, которую занимают нанобъекты в ТРГ, поэтому, если точно знать эту площадь, можно вычислить точное значение плотности тока, а по ней, – и концентрацию нанобъектов. В предложенном методе по значениям плотности тока можно показать, что в исследуемом образце наноструктурных объектов одной группы больше, чем другой.

Таким образом, предложенный метод позволит с достаточной точностью обнаружить наличие наноструктурных объектов в продуктах плаз-

мохимического синтеза и оценить на сколько больше одной группы нанообъектов по отношению к другой. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят не только обнаружить, но и идентифицировать наноструктурные объекты, а также более точно определять их концентрацию.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 14.741.12.0150 федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Федоров, А.В. Физика и технология гетероструктур, оптика квантовых наноструктур : учеб. пособие / А.В. Федоров. – СПб. : С.-Петербург. нац. исслед. ун-т информ. технологии, механики и оптики, 2009. – 195 с.
2. Пат. 2411513 Российская Федерация, МПК G01N 27/48, B82B 3/00. Способ идентификации и контроля концентрации нанообъектов в дисперсных средах / Баршутин С.Н., Платёнкин А.В., Ушаков А.В. и др. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2009146363/28 ; заявл. 14.12.2009 ; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. – 4 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 Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2007147155/15 ; заявл. 18.12.07 ; опубл. 27.10.09, Бюл. № 3. – 14 с.
4. 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. – 2008. – Т. 13, № 3. – С. 518–522.

Method for Determination of Nanostructural Objects in Dispersive Materials

**A.V. Platyonkin, S.N. Barshutin,
V.N. Chernyshov, V.P. Shelokhvostov**

Tambov State Technical University, Tambov

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

Abstract: We propose the method for detecting nanostructured objects in dispersive materials, based on the impact of quantum size effect on current-voltage characteristics of resonant tunneling heterostructures.

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