

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Наномодифицированные материалы, благодаря своим уникальным свойствам, находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, таких как металлургия, нанoeлектроника, медицина, строительство и др. Их производство неотрывно связано с развитием и совершенствованием специфических технологических процессов и созданием новых методов идентификации и контроля наноструктурных объектов (НО). В частности, в процессе плазмохимического синтеза требуется контролировать получаемый тип НО, так как часто при одинаковых исходных материалах и условиях техпроцесса могут получаться дисперсные материалы, содержащие НО различных типов (аморфный углерод, нановолокна, нанотрубки, фуллерены и т.п.) и концентраций.

Основными методами визуализации и анализа веществ и структур являются классическая сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопии, а также различные виды спектроскопии, такие как абсорбционная, эмиссионная, масс-спектроскопия, ИК-спектроскопия. Но не всегда применение этих методов себя оправдывает. Часто для технологического контроля требуются более простые и дешевые методы исследования, которые возможно встроить в технологические циклы и позволяющие автоматизировать производство.

Исследование свойств, которые непосредственно связаны со структурой нанообъектов, позволило выделить в общую группу углеродные НО, подчиняющиеся законам квантовой физики, т.е. обладающие дискретным энергетическим спектром и эффектом размерного квантования в гетероструктурах. Это позволяет использовать для их идентификации энергетический спектр, формирующийся при туннельно-резонансном прохождении носителей через туннельно-резонансную гетероструктуру (ТРГ), в которых исследуемая группа НО присутствует в виде одного из специально созданных слоев с размерами в поперечном направлении 1...10 нм. На этой основе можно создать туннельно-резонансный преобразователь с высокой селективностью и чувствительностью по отношению к данным наноструктурным объектам.

Использование этого туннельно-резонансного преобразователя позволит создать метод идентификации и количественной оценки близкой по структуре группы наноструктурных объектов в продуктах плазмохимического синтеза, в различных материалах и экологической среде.

Создание такого метода является одной из актуальных задач контроля качества техпроцесса и выхода синтезируемых углеродных наноматериалов. Метод может использоваться в других областях оборота различных наноструктурных материалов.

**Цель работы.** Разработка метода идентификации и количественной оценки содержания близких по структуре и размерам группы углеродных наноструктурных объектов в продуктах их плазмохимического синтеза.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- проанализировать существующие методы идентификации и количественной оценки содержания НО с целью выявления их недостатков и выбора нового подхода к исследованию;
- разработать методику формирования полупроводниковой туннельно-резонансной гетероструктуры, один из слоев которой сформирован НО из продуктов плазмохимического синтеза;
- изучить влияние слоя НО на свойства полупроводниковой ТРГ и закономерность изменения ее электрических характеристик;
- разработать математическую модель резонансного туннелирования носителей заряда в ТРГ, один из слоев которой сформирован НО, которая описывает механизм воздействия НО на изменение вольтамперной характеристики (ВАХ) ТРГ;
- на основе созданной математической модели и методики формирования ТРГ разработать метод идентификации и количественной оценки содержания группы однотипных НО в продуктах плазмохимического синтеза с использованием туннельно-резонансного эффекта в гетероструктурах;
- разработать микропроцессорную систему идентификации и количественной оценки содержания НО, в которой в качестве первичного измерительного преобразователя (ПИП) используется ТРГ, один из слоев которой сформирован НО из продуктов плазмохимического синтеза.
- для контроля конечных продуктов плазмохимического синтеза, использовать предложенный метод и реализующую его систему.

**Объект исследования** – наноструктурные компоненты в продуктах плазмохимического синтеза.

**Предмет исследования** – влияние наноструктурных объектов на процесс резонансного туннелирования носителей заряда в полупроводниковой туннельно-резонансной гетероструктуре.

**Методы и методики исследования.** Результаты исследований базируются на теории туннельно-резонансного эффекта, физике квантовых низкоразмерных структур, математической физике, математическом моделировании, основах интегральных полупроводниковых технологий, а также на экспериментальных исследованиях, проведенных на кафедре «Материалы и технология» ФГБОУ ВПО «ТГТУ» и в государственном научном учреждении ВИИТиН, г. Тамбов.

**Научная новизна:**

- предложена туннельно-резонансная гетероструктура, в которой в качестве резонансного слоя квантовой ямы используются НО продуктов плазмохимического синтеза; разработана методика формирования ТРГ с квантовой ямой из двух слоев диэлектрика и слоя НО, включающая очистку НО из продуктов плазмохимического синтеза, смешивание их с этиловым спиртом, диспергирование полученной смеси в закрытом объеме в вакууме и осаждение на поверхность оксида кремния до формирования наноразмерного слоя НО;

- разработана математическая модель квантово-физических процессов в ТРГ, адаптированная к спектру устойчивых энергетических уровней, которая в отличие от исходной модели с одним устойчивым энергетическим уровнем также включает связь энергии уровня в квантовой яме с падением напряжения на гетероструктуре, что позволит по ВАХ, созданной ТРГ, идентифицировать и оценить концентрацию группы однотипных НО в продуктах плазмохимического синтеза;

- разработан новый туннельно-резонансный метод идентификации и количественной оценки содержания группы однотипных НО в продуктах плазмохимического синтеза, отличающийся тем, что предварительно изготавливают ТРГ, включающую первый инжекционный слой в виде пластины кремния, на одной из поверхностей которой формируют два барьерных слоя в виде оксида и монооксида кремния, между которыми располагают слой нанобъектов, полученных из продуктов плазмохимического синтеза, и второй инжекционный слой меди; затем полученную ТРГ подключают к схеме, состоящей из последовательно соединенных блока питания, регистратора тока и параллельно подключенного к ТРГ регистратора напряжения; меняют напряжение на ТРГ от 0 до 10 В; при этом измеряют значения тока и напряжения, по которым строят вольтамперную характеристику; далее по вольтамперной характеристике определяют локальные максимумы тока и фиксируют соответствующие им значения резонансных потенциалов, по которым обнаруживают и идентифицируют находящиеся в слое из исследуемых продуктов, наноструктурные объекты, используя базу данных резонансных потенциалов; по амплитуде тока для соответствующих резонансных потенциалов делают количественную оценку содержания однотипных НО в продуктах синтеза.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- методика создания ТРГ, включающая формирование наноразмерного слоя НО из продуктов плазмохимического синтеза;

- математическое описание квантово-физических процессов в созданной гетероструктуре, которое моделирует механизм воздействия наноразмерного слоя НО на изменение ВАХ ТРГ и позволяет идентифицировать и количественно оценить содержание НО в продуктах плазмохимического синтеза;

- туннельно-резонансный метод идентификации и количественной оценки содержания группы однотипных НО в продуктах плазмохимического синтеза, который позволяет по анализу резонансных пиков на ВАХ созданной ТРГ идентифицировать группу однотипных НО, включающую фуллереноподобные структуры и однослойные нанотрубки, а по амплитуде пиков количественно оценить их содержание в конечном продукте;

- микропроцессорная система, реализующая туннельно-резонансный метод идентификации и количественной оценки содержания группы однотипных НО в продуктах синтеза и позволяющая проводить измерения в автоматическом режиме.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что на основе предложенной методики и проведенных исследований создана микропроцессорная система, позволяющая идентифицировать и количественно оценивать содержание группы однотипных НО в продуктах плазмохимического синтеза, с необходимой для технологического контроля точностью, возможностью автоматизации процесса идентификации и количественной оценки содержания НО в продуктах плазмохимического синтеза. Технические решения, использованные при разработке предложенного метода и реализующей его системы, признаны изобретением.

Область использования предложенного метода расширяется применением созданных на его основе баз данных в методе плазмохимического синтеза, что также признано изобретением. При этом электромагнитное воздействие от созданной ТРГ с наноразмерным слоем НО позволило управлять процессами в области плазмохимического синтеза и повысить процент выхода НО в продуктах синтеза.

**Апробация работы.** Основные научные и практические результаты исследований по теме диссертации докладывались на Всероссийской научно-практической конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2009); V Международной научной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2010); IV Международной научно-практической конференции «Энергетика и энергоэффективные технологии» (Липецк, 2010); Всероссийской научной школе «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Тамбов, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, включающих два патента на изобретение № 2411513 и № 2371381.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 130 страницах текста; содержит введение, 4 главы, заключение, список используемой литературы; включает 58 рисунков, 9 таблиц, приложения.

Автор выражает глубокую благодарность канд. техн. наук, доценту В.П. Шелохвостову, канд. техн. наук, доценту С.Н. Баршутину за консультативную помощь при подготовке диссертации.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель, изложены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** проведен литературный обзор по методам контроля параметров нанообъектов.

Рассмотрена общая классификация методов исследования, приведены известные метод визуализации и анализа веществ. Установлено, что известные методы позволяют при определенных условиях идентифицировать и количественно оценить содержание наноструктурных объектов, однако неудобны для использования при технологическом контроле их

синтеза, так как информация, полученная известными методами, часто бывает недостаточной или избыточной.

Рассмотрены общие свойства гетероструктур и гетеропереходов, приведены их энергетические диаграммы, показано влияние материалов на свойства гетероструктур.

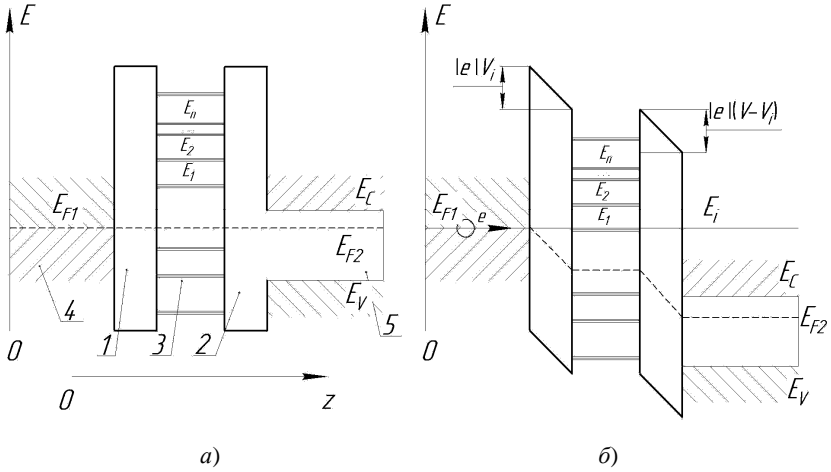
Анализ показал, что НО при определенных условиях могут формироваться в структуры, которые подчиняются законам квантовой физики и обладают эффектом размерного квантования, благодаря которому энергетический спектр НО является дискретным, зависит от состава и структуры и может рассматриваться в качестве параметра идентификации. Также было установлено, что для определения этого энергетического спектра возможно использование многослойных ТРГ, в которых наноразмерный слой НО участвует в формировании квантовой ямы с набором устойчивых энергетических уровней, соответствующих спектру этих НО.

В результате проведенного анализа определены цели и задачи исследования.

Во второй главе описана выбранная многослойная гетероструктура, включающая слои металл–диэлектрик–НО–диэлектрик–полупроводник–металл и представляющая собой ТРГ с квантовой ямой диэлектрик–НО–диэлектрик. Приведена математическая модель, устанавливающая условия резонансного прохождения носителей заряда в зависимости от топологии ТРГ, ее электрофизических параметров и специфики встроенных НО.

Приведенная гетероструктура формируется на полупроводниковой подложке в виде двух слоев диэлектрика, между которыми располагаются нанообъекты из продуктов плазмохимического синтеза. С внешних сторон структуры наносятся слои металла. Энергетическая диаграмма в соответствии с топологией приведена на рис. 1, а. Диэлектрический материал формирует два энергетических барьера (области 1 и 2). Наноструктурные объекты, расположенные между слоями диэлектрика, формируют квантовую яму 3 с набором устойчивых энергетических уровней с энергиями  $E_1$ ,  $E_2$ , ...,  $E_n$ , зависящих от состава и структуры НО. Инжекторные слои формируются металлом 4 и полупроводником 5.

Проанализированы физические процессы, протекающие в гетероструктуре, показанной на рис. 1, б. При приложении внешнего напряжения к ТРГ она находится под действием электрического поля, которое изменяет форму барьера, меняет положение квазиуровней Ферми и энергетических уровней в квантовой яме. Если барьер достаточно высокий, то при расчетах можно пренебречь изменением формы барьера, считая его прямоугольным при всех приложенных напряжениях. Если приложенное напряжение не позволяет повысить энергию электронов в слое 4 до значений устойчивых энергетических уровней  $E_1$ ,  $E_2$ , ...,  $E_n$ , то протекающий через структуру ток будет равен фоновому току (рис. 1, а). В случае совпадения энергии электронов с энергией устойчивого энергетического уровня происходит резонансное туннелирование электронов через этот уровень.



**Рис. 1. Энергетический профиль ТРГ без внешнего напряжения (а) и под напряжением (б):**

1, 2 – барьеры; 3 – потенциальная яма с несколькими локализованными состояниями; 4, 5 – инжекторные слои.

При увеличении внешнего напряжения энергия электронов будет последовательно совпадать с энергией устойчивых энергетических уровней  $E_1, E_2, \dots, E_n$  и будет наблюдаться ряд резонансных значений тока в соответствии с устойчивыми энергетическими уровнями.

Модель, описывающая электрофизические процессы в предложенной структуре, записывается выражениями:

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

$$J_R(U) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{em^*kT}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^W |D|^2 \ln \frac{1 + e^{\frac{\mu - E}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - E - E_i}{kT}}} dE \right]; \quad (2)$$

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

где  $J_S(U)$  – общая плотность тока;  $J_R(U)$  – плотность туннельно-резонансного тока;  $J_0(U)$  – плотность фонового тока;  $e$  – заряд электрона;  $m^*$  – эффективная масса электрона;  $\mu$  – разность между энергиями уровня Ферми в первом  $E_{F1}$  и втором  $E_{F2}$  инжекторном слое;  $E$  – энергия электрона;  $|D|^2$  – коэффициент прозрачности ТРГ;  $W$  – высота потенциальных барьеров ТРГ;  $T$  – температура;  $\beta = 0,3$  – для двухбарьерной гетероструктуры;  $E_i$  – энергия

$i$ -ого локализованного состояния относительно  $E_{F1}$  при  $\mu = 0$ ;  $n$  – количество локализованных состояний в квантовой яме;  $i$  – номер локализованного состояния в квантовой яме.

В предложенной модели устанавливается связь между параметрами ВАХ (потенциалом  $U$  и током  $I_R$ ) и энергетическими состояниями в рассматриваемой структуре (энергии устойчивых уровней  $E_i$ , коэффициент прозрачности  $|D|^2$ , температурой  $T$  и т.д.). Однако аналитические расчеты (рис. 2) по этой модели могут существенно отличаться от экспериментальных данных из-за большого количества факторов технологического характера.

На практике спектр энергий устойчивых состояний  $E_i$  исследуемых НО определяется по выражению (4) с использованием специально созданной тестовой структуры и эти данные используются как параметр идентификации:

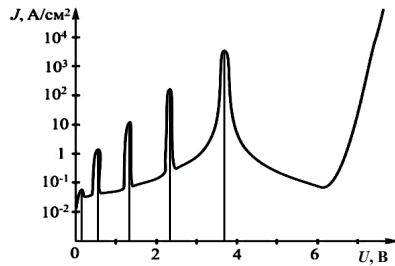
$$E_i = eV_1 = \frac{(U_i - U_k)e}{1 + \sqrt{\frac{\mu_1 \varepsilon_1 L_2^3}{\mu_2 \varepsilon_2 L_1^3}}}, \quad (4)$$

где  $U_i$  – значение напряжения при резонансном прохождении тока через  $i$ -е устойчивое состояние;  $U_k$  – падение напряжения на контактах (в нашем случае  $U_k = 0, 1 \dots 0,2$  В);  $V_1$  – падение напряжения на первом барьере  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  – подвижность электронов в зоне проводимости барьеров (справочные данные);  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала барьера (справочные данные);  $L_1$ ,  $L_2$  – ширина барьеров.

Расчет и анализ для близких по типу НО показал, что значения энергий устойчивых состояний чрезвычайно близки, поэтому можно говорить о существовании в квантовой яме набора минизон, относящихся к разному типу объектов. На ВАХ такое состояние может отразиться в виде размытого пика тока.

Таким образом, набор энергий  $E_1, E_2, \dots, E_n$  будет характеризовать все группы нанобъектов, располагающихся между диэлектрическими слоями ТРГ. Выделение устойчивых энергетических уровней, относящихся к искомой группе наноструктурных объектов, производится с использованием данных по тест-объектам данной группы.

Для количественной оценки содержания НО в продуктах синтеза используют метод сравнения ВАХ ТРГ с исследуемой средой и с тест-

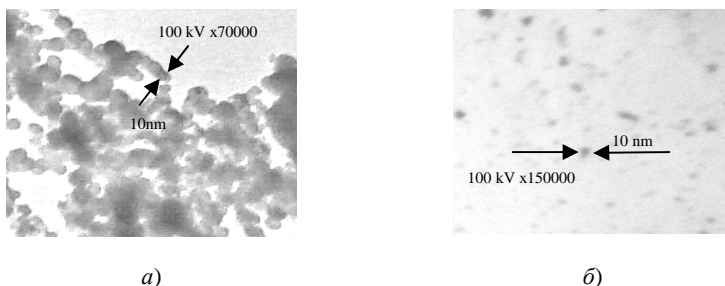


**Рис. 2. Рассчитанная ВАХ для пяти устойчивых уровней**

объектом. На ВАХ ТРГ величина резонансного тока зависит от площади, которую занимают НО в слое квантовой ямы. Используя в качестве эталона тест-объект в виде среды, содержащей очищенные от примесей НО и учитывая, что НО полностью покрывают площадь в слое квантовой ямы принимаем, что значения резонансного тока на ВАХ ТРГ с тест-объектом будет эталонной. Отношение значений резонансного тока исследуемой среды и среды с тест-объектом позволит оценить содержание НО в конечном продукте плазмохимического синтеза.

В третьей главе проведены экспериментальные исследования по созданию предложенной ТРГ, в рамках которой синтезированы и исследованы НО из продуктов плазмохимического синтеза, разработана методика формирования гетероструктуры, на основе которой предложен первичный измерительный преобразователь (ПИП), который подключался к экспериментальной схеме и исследовался.

На первом этапе методом плазмохимического синтеза на установке УПУ-8М получали дисперсный материал для исследования. Для этого технический углерод марки К354 диспергировали в спирте, высушивали и просеивали через сито 63 мкм. Этот порошок с помощью транспортирующего газа аргона подавали в плазму. От полученного на выходе продукта отбирали пробу 100 г, которую взвешивали, растворяли в спирте и пропускали через мембрану типа МФАС-П-1 – отделяли объекты размером менее 50 нм (рис. 3, а). Отфильтрованную среду взвешивали для определения концентрации объектов размером менее 50 нм и исследовали эту среду на наличие НО. Для получения тест-объекта полученную наноразмерную среду отжигали при температуре 690 °С в течение 30 мин, затем остаток растворяли в смеси гексана и толуола в соотношении 95:5, фильтрацией отделяли от остатков сажи и экстрагировали. Полученные объекты (рис. 3, б) принимали как тест-объект и также исследуют на наличие НО.



**Рис. 3. Исследуемые продукты плазмохимического синтеза:**

а – исследуемые наноструктуры; б – наноструктуры, принятые за тест-объект

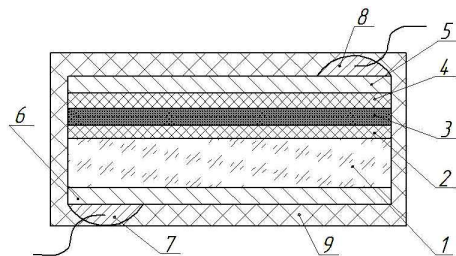


На втором этапе изготавливали опытные образцы ТРГ (рис. 4) путем создания на поверхности полупроводниковой кремниевой заготовки 1 площадью  $50 \text{ мм}^2$  слоя диоксида кремния 2 толщиной  $10 \pm 2 \text{ нм}$  (термическое окисление в реакторе атмосферного давления при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, контроль толщины с использованием усовершенствованного интерферометра МИИ-4); на поверхность диоксида кремния наносили слой предварительно подготовленных исследуемых материалов (отбирали пробу массой  $m_n = 2 \text{ г}$ ; пробу смешивали с этиловым спиртом; полученную смесь диспергировали в закрытом объеме в вакууме и осаждали на поверхность оксида при температуре  $\sim 70^\circ\text{C}$ ; при этом время осаждения подбирали экспериментально и выбирали таким, чтобы в результате сформировался квантово-размерный слой из исследуемой среды 3; толщину контролировали несколькими методами: на электронном микроскопе методом снятия нанесенной на кристалл соли реплики слоя исследуемой среды, а также на усовершенствованном интерферометре МИИ-4). В результате для формирования слоя толщиной около 10 нм время осаждения составило 20 с. После этого проводили сушку при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

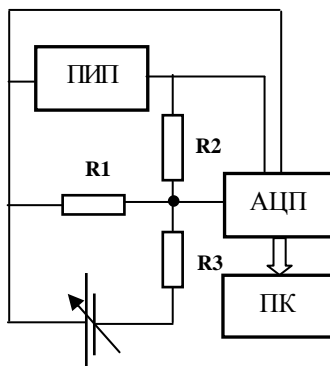
На сформированный слой исследуемой среды наносили диэлектрический слой монооксида кремния 4 (толщина  $10 \pm 2 \text{ нм}$ ) и контактные слои 5, 6 (установка УВН-71П, молибденовый резистивный испаритель, испаряемые материалы Cu и SiO); к медным контактам паяли проводники 7 и 8; поверхность ячейки покрывали герметиком 9.

На третьем этапе исследовали созданную ТРГ с использованием установки, схема которой представлена на рис. 5.

Измерение тока в цепи осуществляли при постоянной температуре, фиксацией падения напряжения на резисторе R2. Перестраиваемый блок питания осуществляли 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, обеспечивая перестройку напряжения смещения с шагом  $< 0,03 \text{ В}$ .



**Рис. 4. Структура туннельно-резонансного преобразователя**



**Рис. 5. Схема экспериментальной установки**

Значения напряжения смещения и падения напряжения на резисторе R2, вводились в АЦП и поступали в персональный компьютер (ПК), на котором установлена управляющая программа. Экспериментальные данные сохраняли для последующей обработки в среде базы данных. Строили ВАХ с набором резонансных пиков тока. Величина фоновых токов соответствует касательной к локальным минимумам ВАХ характеристике туннельно-резонансной гетероструктуры.

Таким образом, для любого пика возможно из общего тока выделить фоновый и рассчитать резонансный ток.

Приняв площадь, которую занимают нанобъекты в ТРГ как площадь всей поверхности структуры, вычисляли значение плотности тока, а по ней делали количественную оценку содержания НО в продуктах плазмохимического синтеза.

Блок-схема, представленная на рис. 6, и приведенная последовательность действий в рамках разработанной методики отражает основные этапы достижения поставленной цели.

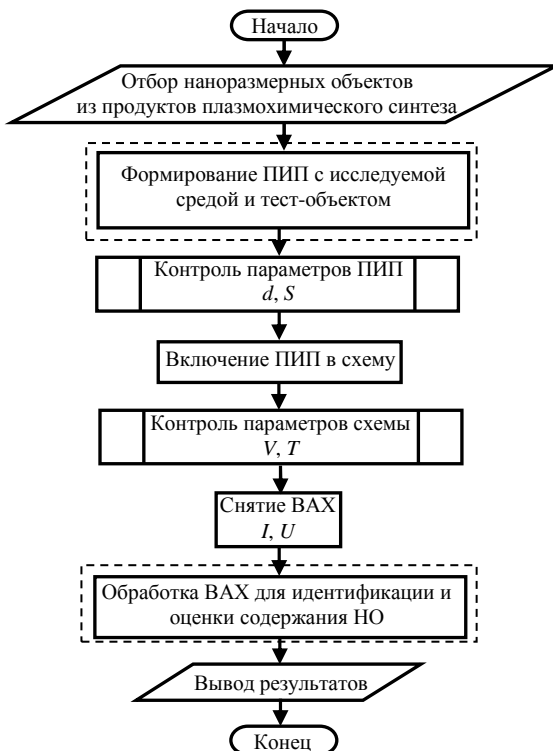
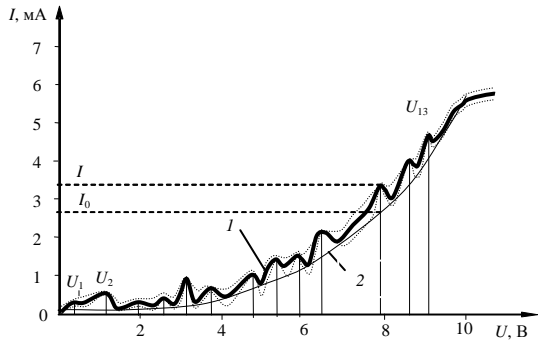


Рис. 6. Блок-схема метода

В четвертой главе приведены результаты экспериментально-аналитического исследования метода и созданы базы данных для нескольких групп углеродных НО. Предложена микропроцессорная система для автоматизации идентификации и количественной оценки содержания НО на основе математической модели.

Для проверки метода по предложенной блок-схеме проводили экспериментальные исследования. Методом плазмохимического синтеза из технического углерода получали дисперсную среду для исследования. Из полученного продукта отбирали пробу  $m_0 = 100$  г, из которой с помощью мембранного фильтра выделяли объекты размером не более 50 нм (рис. 3, а). Взвешивали полученную среду ( $m_{15} = 12,7$  г) и вычисляли массовую долю наноразмерных объектов ( $C = (m_{15}/m_0) \cdot 100\% = 12,7\%$ ). Затем по предложенной методике получали тест-объекты, формировали ТРГ с выделенной средой и тест-объектом и снимали их ВАХ. Для уменьшения влияния шумовой составляющей на одной и той же ТРГ проводили серию опытов (не менее 10 – 15 раз) и выделяли напряжения, при которых каждый раз возникали локальные максимумы тока. В результате получили кривую 1 (рис. 7) без учета случайных составляющих и шумов в координатах напряжение–ток.

Рис. 7. ВАХ туннельно-резонансной гетероструктуры со слоем из смеси нанообъектов (1); ВАХ ТРГ без нанообъектов (2)

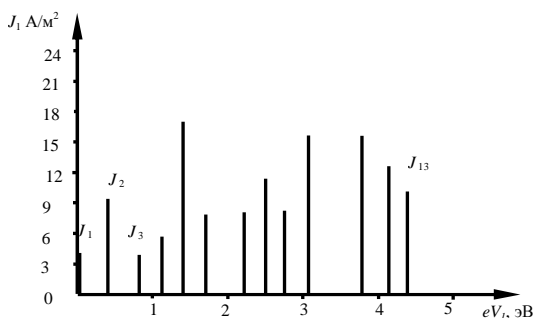


**1. Значения резонансных напряжений и соответствующие им энергии на первом барьере для исследуемой среды**

$U, \text{ В}$	0,39	1,14	1,95	2,56	3,11	3,71	4,72	5,29	5,81	6,44	7,89	8,60	9,09
$eV_1, \text{ эВ}$	0,04	0,42	0,82	1,13	1,40	1,70	2,21	2,49	2,75	3,07	3,79	4,15	4,39

По полученной ВАХ определяли значения напряжений  $U_1, U_2, \dots, U_{13}$  при резонансном прохождении тока. Для исследуемой среды по формуле (4) определяли значения падения напряжения на первом барьере  $V_1$  для каждого  $U$ , вычисляли энергию устойчивых уровней в квантовой яме  $eV_1$  (табл. 1).

Вычисляли значения плотности тока  $J_1$  (табл. 2) для каждого резонансного пика, принимая, что площадь, занимаемая НО, равна площади ТРГ (рис. 8).



**Рис. 8. Зависимость плотности тока для исследуемой наноразмерной среды от энергии устойчивых уровней на первом барьере**

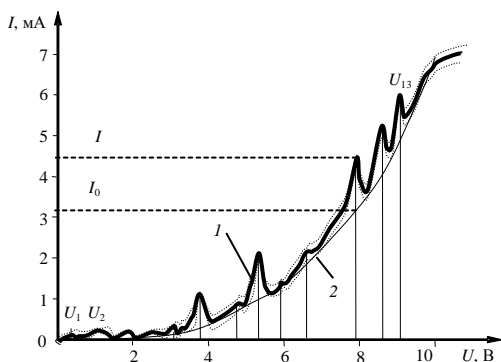
## 2. Значения плотности тока $J_1$ для каждого пика исследуемой среды

$eV_1$	0,04	0,42	0,82	1,13	1,40	1,70	2,21	2,49	2,75	3,07	3,79	4,15	4,39
$J_1, \text{A/m}^2$	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

Аналогичным образом исследовали тест-объект. Из тест-объектов формировали слой в ТРГ, многократно снимали ВАХ, которую затем обрабатывали (рис. 9).

На ВАХ тест-объекта значения тока большей части пиков уменьшилась, а значения тока нескольких пиков наоборот увеличились. Это говорит о том, что в тест-объекте удалось выделить определенную группу НО, которые растворяются в смеси гексана и толуола, по которой будем определять содержание НО в исследуемом продукте синтеза.

Определяли значения напряжения  $U'_1, U'_2, \dots, U'_{13}$  при резонансном прохождении тока. Для тест-объекта по формуле (4) вычисляли значения падения напряжения на первом барьере  $V'_1$  для каждого  $U'$ , вычисляли энергию устойчивых уровней в квантовой яме  $eV'_1$  (табл. 3).

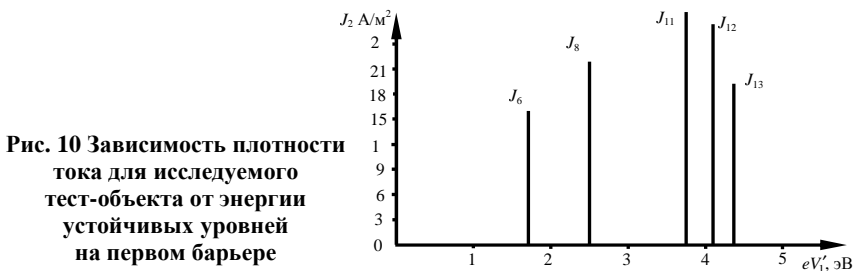


**Рис. 9. ВАХ туннельно-резонансной гетероструктуры со слоем из тест-объектов (1); ВАХ ТРГ без нанообъектов (2)**

### 3. Значения резонансных напряжений и соответствующие им энергии на первом барьере для тест-объекта

$U'$ , В	0,40	1,15	1,98	2,59	3,15	3,75	4,77	5,31	5,85	6,45	7,92	8,63	9,11
$eV_1'$ , эВ	0,04	0,43	0,80	1,15	1,44	1,72	2,24	2,52	2,76	3,08	3,80	4,17	4,40

Вычисляли значения плотности тока  $J_2$  (табл. 4) для резонансных пиков с максимальной амплитудой, также принимая, что площадь, занимаемая НО тест-объекта равна площади ТРГ (рис. 10).



#### 4. Значения плотности тока $J_2$ для максимальных пиков

$eV_1$	1,72	2,52	3,80	4,17	4,40
$J_2$ , А/м <sup>2</sup>	15,4	23,0	28,4	26,0	20,2

Значения  $eV_1'$  с максимальными значениями  $J_2$  соответствуют устойчивым уровням для НО растворяемых в смеси гексана и толуола. По совпадениям значений  $eV_1$  и  $eV_1'$  можно идентифицировать группу НО, в продукте плазмохимического синтеза, соответствующих тест-объекту. Наличие других резонансных пиков рис. 7, 8 указывает на присутствие в исследуемом продукте других типов НО. Имея базу данных тест-объектов для различных типов НО, можно их идентифицировать в продукте синтеза.

Величина плотности тока зависит от площади, которую занимают нанообъекты в ТРГ. Сравнивая максимальные значения плотности тока для исследуемого образца и тест-объекта, получили количественную оценку содержания НО в исследуемом продукте (табл. 5).

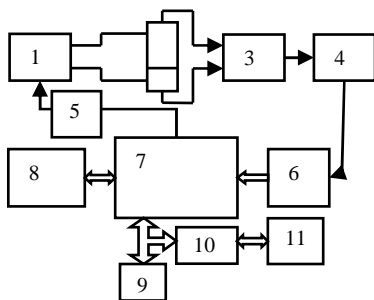
#### 5. Сравнение значений плотности тока для исследуемого образца и тест-объекта

$J_1$ , А/м <sup>2</sup>	8,2	11,8	16,4	13,2	10,6
$J_2$ , А/м <sup>2</sup>	15,4	23,0	28,4	26,0	20,2
$J_1/J_2$	0,53	0,51	0,58	0,51	0,52

Сделали вывод о том, что в исследуемом продукте содержится около 50% НО, растворяемых в смеси гексана и толуола. Учитывая, что при отделении наноразмерных объектов менее 50 нм от продукта плазмохимического синтеза было получено 12,7% массовой доли сделали вывод, что в продукте плазмохимического синтеза содержится около 6% наноструктурных объектов, соответствующих тест-объекту.

Структурная схема микропроцессорной системы идентификации и определения содержания группы однотипных НО в дисперсных средах представлена на рис. 11.

Основным блоком данной системы является созданная ТРГ. Микропроцессор позволяет осуществлять балансировку питания, линейаризацию и изменение диапазона выходного сигнала, проводить диагностику состояния системы. Энергонезависимая память предназначена для хранения банка данных характеристик нанообъектов и коррекции параметров системы. Наличие двух последовательных интерфейсов позволяет передавать информацию как непосредственно на персональный компьютер, так и на удаленные расстояния. С целью повышения помехоустойчивости системы подключение каждой ТРГ выполняется по 6-проводной схеме. При этом одна пара проводов служит для питания моста, другая пара необходима для измерения подаваемого напряжения, третья пара – для измерения выходного сигнала.



**Рис. 11. Структурная схема микропроцессорной системы идентификации и определения содержания НО в дисперсных средах:**

- 1 – источник постоянного напряжения; 2 – туннельно-резонансная гетероструктура;
- 3 – усилитель; 4 – АЦП; 5 – ЦАП;
- 6 – порт ввода-вывода;
- 7 – микропроцессор; 8 – ППЗУ;
- 9 – RS-485; 10 – RS-232;
- 11 – персональный компьютер

Система может находиться в одном из следующих режимов:

- начальная диагностика: тест процессора, тест АЦП и ЦАП, контроль ППЗУ;
- режим «измерение»: измерение входных сигналов и передача информации по последовательным интерфейсам, постоянный контроль АЦП и ЦАП;
- режим «настройка»: настройка на используемый входной диапазон.

Полученную ТРГ используют для повышения количества НО в конечных продуктах предложенного метода плазмохимического синтеза. Для этого на область реакции воздействуют внешним электромагнитным полем модулированным при помощи созданной ТРГ. Происходит селективное стимулирование устойчивости образовавшихся в плазме НО, которые по структуре соответствуют НО в

созданной ТРГ. Эксперименты, проведенные на углероде и на оксиде марганца, позволили увеличить содержание НО в конечных продуктах на 40...50% по сравнению с экспериментом без применения ТРГ.

В **приложении** приведено решение уравнения (2), выполненное в программе Maple 13 без допущения об идентичности барьеров в ТРГ, теоретически рассчитанные энергетические параметры нескольких типов НО, фотографии исследуемых нанообъектов и параметров, при которых они идентифицировались.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. В ходе выполнения диссертации было проанализировано множество как отечественной, так и зарубежной литературы. Рассмотрены существующие методы идентификации и определения концентрации нанообъектов с целью выявления их недостатков и выбора нового подхода к исследованию.

2. Предложена полупроводниковая туннельно-резонансная гетероструктура, в которой впервые для формирования ее квантовой ямы используется наноразмерный слой НО, расположенный между двумя слоями диэлектрика, и разработана методика формирования этой ТРГ.

3. Разработано математическое описание квантово-физических процессов в созданной ТРГ, которое позволило смоделировать механизм воздействия НО на изменение ВАХ ТРГ, идентифицировать и количественно оценить содержание группы НО в продуктах плазмохимического синтеза.

4. Разработан новый туннельно-резонансный метод идентификации и определения содержания группы НО в продуктах плазмохимического синтеза с использованием туннельно-резонансного эффекта в гетероструктурах.

5. Разработана микропроцессорная система, основным блоком которой является созданная ТРГ, реализующая туннельно-резонансный метод идентификации и определения содержания группы НО в продуктах плазмохимического синтеза и позволяющая проводить контроль в автоматическом режиме.

6. Предложен новый метод плазмохимического синтеза НО, в котором использование созданной ТРГ со слоем НО позволило через электромагнитное воздействие управлять процессами в области плазмохимического синтеза и повысить процент выхода НО в продуктах синтеза.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Метод обнаружения и оценки концентрации углеродных наноструктурных объектов в продуктах плазмохимического синтеза / А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин, В.Н. Чернышов, В.П. Шелохвостов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2011. – № 3. – С. 399 – 404.

2. Платёнкин, А.В. Разработка устройства воздействия электромагнитными полями на процесс плазмохимического синтеза нанобъектов // А.В. Платёнкин, В.П. Шелохвостов, С.Н. Баршутин // Вестник ТГУ.– Тамбов, 2010. – Т. 15, вып. 1. – С. 240–241.

3. Синтез оксид-марганцевых нанобъектов в низкотемпературной плазме / Д.В. Образцов, А.В. Платёнкин, В.П. Шелохвостов, С.Н. Баршутин // Вопросы современной науки и практики / Университет им. В.И. Вернадского. – 2007. – № 2(8). – С. 187 – 192.

*Публикации в других изданиях:*

4. Пат. 2411513, С1 Российская Федерация, МПК G01N 27/48, В 82 В 3/00. Способ идентификации и контроля концентрации нанобъектов 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 ; заявл. 14.12.2009 ; опубл. 10.02.2011.

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

6. Платёнкин, А.В. Метод контроля нанобъектов в дисперсных средах / А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития : сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2011. – Вып. II. – С. 181– 184.

7. Платёнкин, А.В. Метод обнаружения и количественной оценки содержания наноструктурных объектов в конечных продуктах их синтеза / А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин, В.Н. Чернышов, В.П. Шелохвостов // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники : тез. докл. Всерос. науч. школы. Тамбов, 7–8 июля 2011 г. – Тамбов, 2011. – С. 122–123.

8. Платёнкин, А.В. Метод контроля нанобъектов в электродисперсных материалах / А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин // Энергетика и энергоэффективные технологий : сб. науч. ст. 4 Междунар. науч.-практ. конф. Липецк, 28 – 30 окт. 2010 г. – Липецк, 2010. – С. 156 – 158.

9. Методы контроля и обнаружения нанобъектов, в процессе синтеза / С.В. Головлев, С.Н. Баршутин, А.В. Платёнкин и др. // Магистратура ТГТУ : сб. науч. ст. – Тамбов : Пролетарский светоч. – 2010. – Вып. 18. – С. 202 – 207.

10. Платёнкин, А.В. Повышение эффективности плазмохимического синтеза нанобъектов воздействием внешнего электромагнитного поля / А.В. Платёнкин, С.Н. Баршутин, В.П. Шелохвостов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы Всерос. науч.-практ. конф. Тамбов, 27 – 29 окт. 2009 г. – Тамбов, 2009. – С. 213 – 216.

11. Платёнкин, А.В. Нанотехнология. Нанотрубки и способы их образования / А.В. Платёнкин, В.П. Шелохвостов // Сборник статей магистрантов ТГТУ. – Тамбов, 2006. – Вып. 4. – С. 204 – 207.

12. Платёнкин, А.В. Способ получения наноматериалов плазменным методом и способ их контроля / А.В. Платёнкин // Сборник статей магистрантов ТГТУ. – Тамбов, 2006. – Вып. 8. – С. 164–165.