

رشد نانوساختارهای اکسید قلع به روش تبخیر کربوترمال

مریم صالحی^۱، بی تا جانفشان^۲، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۳

پژوهشگاه مواد و انرژی

msalehi1385@yahoo.com

چکیده

نانو ساختارهای یک بعدی اکسید قلع (نانوسیم / لوله ها) به روش تبخیر کربوترمال در اتمسفر هوا در درجه حرارت ۹۰۰ درجه سانتی گراد بدست آمد. نانولوله های اکسید قلع سنتز شده در هوا برای اولین بار با استفاده از این روش تولید شد. نانولوله ها و نانو سیم ها روی زیر لایه سیلیکونی (۱۰۰) پوشش داده شده با طلا رشد داده شدند. افزایش فشار جزئی بخار قلع ناشی از تغییر نسبت مواد اولیه، سبب کاهش قطر نانو ساختارها شد. (< ۴۰ نانومتر)

واژه‌های کلیدی: اکسید قلع، نانوسیم / لوله، نیمه هادی، تبخیر کربوترمال، مکانیزم VLS

۱- مقدمه

نانوساختارهای نیمه هادی با باند انرژی وسیع با توجه به کاربردهای بالقوه ای که در وسایل اپتوالکترونیکی از قبیل لیزرها، موجبرها، ... دارد، مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است [۱-۳].

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد - متالورژی استخراجی

۲- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- نانو مواد

۳- استاد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه شریف و پژوهشگاه مواد و انرژی

علاوه بر آن ، آنها به عنوان حسگرهای گاز ، ذخیره کننده / تبدیل کننده انرژی ، سل های خورشیدی به کار برده می شوند [۴-۶]. اکسید قلع یک نیمه هادی باگاف انرژی به بزرگی $3/6$ الکترون ولت (در 300 کلوین) است ، که این خاصیت سبب شده از آن در میدان اپتوالکترونیک و میکروالکترونیک ها شامل سل های خورشیدی ، الکترودهای رسانای شفاف ، حسگر های گازی و ترانزیستورها استفاده شود [۷-۱۰]. نانو ساختارهای یک بعدی اکسید قلع با روش های مختلفی از جمله هیدروترمال ، تبخیر کربوترمال و روش های اکسیداسیون مستقیم سنتز شده است [۱۱-۱۴].

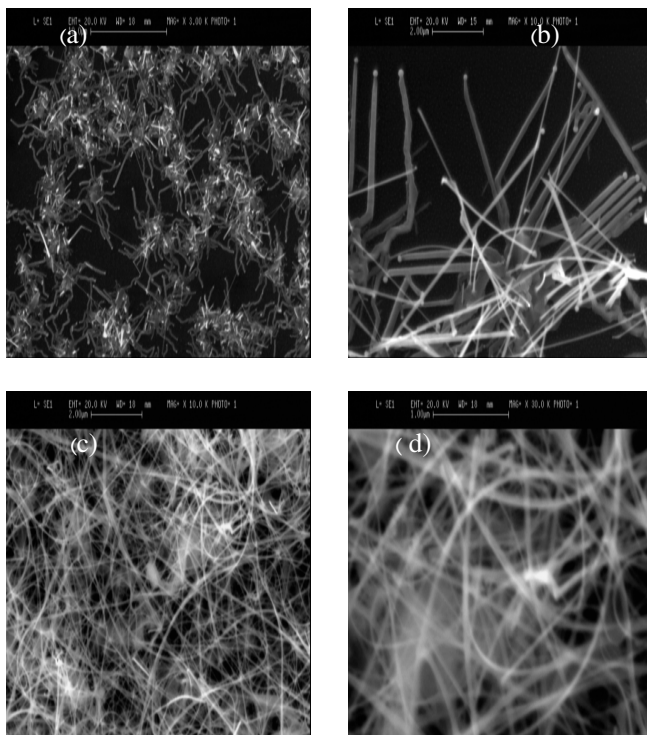
در این تحقیق ، نانو سیم و نانو لوله های اکسید قلع در هوا به روش تبخیر کربوترمال برای اولین بار سنتز شد. این نکته نتیجه شد که نسبت اکسید قلع به کربن (به عنوان مواد اولیه) اثر قابل توجهی روی اندازه قطر نانوساختار دارد. نانو ساختارهای بدست آمده با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه یابی شد.

۲- نحوه انجام آزمایش :

نانو ساختارهای اکسید قلع با روش کربوترمال رشد یافتند . پودر اکسید قلع و پودر کربن به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت . پودرهای اکسید قلع و کربن به نسبت مولی ۱ به ۲ (نمونه ۱) و به نسبت ۱ به ۴ (نمونه ۲) مخلوط شدند. نانو ساختارها ، روی ویفر سیلیکون (100) پوشش داده شده با طلا به عنوان کاتالیست ، رشد داده شد. قبل از مرحله پوشش دهی ویفر سیلیکون با استون چربی زدایی و سپس در محلول اسید فلوریک اچ شد . سپس زیر لایه ها به مدت 30 ثانیه تحت خلا (10^{-3} torr) و با جریان 17 میلی آمپر با طلا پوشش داده شدند. سپس مخلوطی از مواد اولیه در مرکز یک کوره تونلی افقی قرار گرفت . زیر لایه های سیلیکونی در فاصله نزدیکی از مواد اولیه قرار داده شد . دمای کوره تا 900 درجه سانتی گراد افزایش یافت . کوره حاوی مواد اولیه به مدت یک ساعت در این دما قرار گرفت . پس از آن تا دمای اتاق سرد شد . ساختار کریستالی و مورفولوژی فیلم رشد یافته روی ویفر سیلیکونی با کمک XRD ، SEM و TEM بررسی شد.

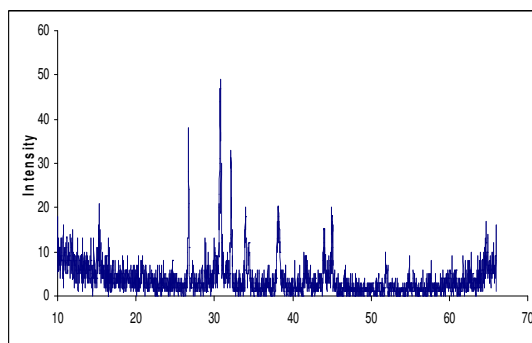
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر SEM نانو ساختار های بدست آمده را نشان می دهد. شکل 1a مورفولوژی نمونه (۱) که با مواد اولیه اکسید قلع و کربن به نسبت مولی ۱ به ۲ سنتز شده را نشان می دهد. ذرات کروی در نوک نانو سیم و نانو لوله ها آلیاژ طلا - قلع می باشد. شکل 1b تصویر SEM نمونه سنتز شده با میزان کربن بیشتر (نمونه ۲) را نشان می دهد. همانطوریکه دیده می شود ، قطر نانو سیم ها و نانولوله ها به کمتر از 40 nm کاهش و طول آنها افزایش یافته است. آنالیز پراش اشعه ایکس برای تعیین ساختار نمونه ها به کار برده می شود.



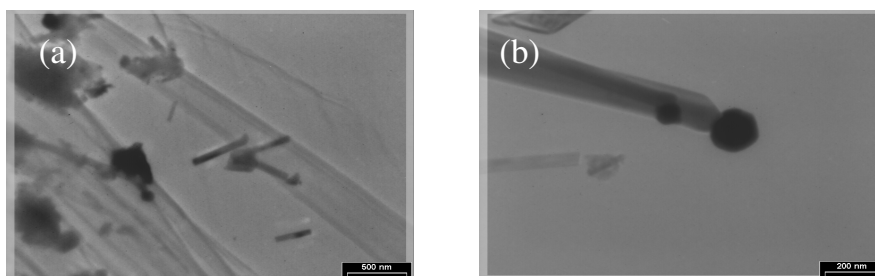
شکل ۱. تصاویر SEM نانوساختار رشد یافته بانسبت های مختلف اکسید قلع به روی (a) و (b) با نسبت ۱ به ۲، (c) و (d) با نسبت ۱ به ۴

طیف XRD نمونه (۱) در شکل ۲ نشان داده شده است که پیک ها بر وجود Au ، AuSn_4 ، SiO_2 ، SnO_2 دلالت می کنند. از آنجا که فلزات دارای انرژی سطحی بالایی هستند، فیلم نازک طلا در اثر حرارت دیدن به صورت ذرات کروی روی سطح ویفر سیلیکونی تشکیل می شوند. بنابراین بخش هایی از زیر لایه سیلیکونی در معرض اتمسفر هوا قرار خواهد گرفت که به صورت فاز SiO_2 در XRD ظاهر می شود.



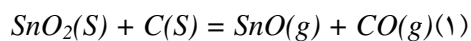
شکل ۲. طیف XRD نمونه (۱)

تصاویر TEM نمونه (۱) در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که ساختارهای یک بعدی رشد یافته مخلوطی از نانو سیم و نانولوله ها هستند. نانولوله های اکسید قلع به روش کربوترمال تحت شرایط اتمسفر برای اولین بار سنتز شده است. نانو لوله ها ساختارهای مهمی برای ساخت حسگرهای گازی به علت نسبت سطح به حجم بالا می باشند. ضخامت نانو لوله های رشد یافته در حدود ۸۰-۳۰ nm است. میکروگراف های SEM و TEM نمونه (۱) وجود نانو لوله و نانو سیم با قطری در حدود ۲۰۰-۵۰ nm و طول چندین میکرومتر را نشان می دهد.



شکل ۳. تصاویر TEM نمونه (۱). (a) نانولوله های اکسید قلع (b) نانو سیم اکسید قلع با ذرات آلیاژی طلا- قلع روی آن

وجود ذرات گویای این مطلب می باشد که مکانیزم رشد نانو ساختار، مکانیزم (بخار - جامد - مایع) می باشد [۱۵]. در ابتدا گاز SnO طبق واکنش مواد اولیه (SnO₂ و پود کربن) تولید می شود [۱۶]. SnO تولید شده به قلع و دی اکسید قلع در منطقه ای با دمای کمتر در کوره تجزیه می شود [۱۲].



سپس اتم های بخار قلع روی ذرات طلا جذب می شود [۱۷]. در حقیقت ذرات طلا به عنوان کاتالیست یا سایت های مناسب برای رسوب اتم های قلع عمل می کند. جذب پیوسته و انحلال قلع یک محلول فوق اشباع را نتیجه

می دهد. بنابراین اتم های قلع از آلیاژ قلع - طلا رسوب می کند و از طریق اکسید شدن به نانو سیم ها و نانو لوله های اکسید قلع تبدیل می شوند. شرایطی که رشد نانوسیم ها را سبب می شود، از روابط گیبس - تامسون بدست می آید.

اگر پتانسیل شیمیایی فاز جامد، بخار و سیم به ترتیب به صورت μ_{bulk} ، μ_{vapor} ، μ_{wire} نشان داده شود. اختلاف پتانسیل شیمیایی به صورت زیر خواهد بود.

$$\Delta \mu_{\text{wire}} = \mu_{\text{wire}} - \mu_{\text{vapor}} \quad (3)$$

$$\Delta \mu_{\text{bulk}} = \mu_{\text{vapor}} - \mu_{\text{bulk}} \quad (4)$$

این اختلاف پتانسیل شیمیایی مشخص می کند که آیا رشد نانوسیم ها می تواند اتفاق بیفتد ($\Delta \mu_{\text{wire}} < 0$) یا خیر ($\Delta \mu_{\text{wire}} > 0$).

که $\Delta \mu_{\text{wire}} = \Delta \mu_{\text{bulk}} + 4\Omega\alpha/d$ ، Ω ، α و d به ترتیب به حجم اتمی، انرژی سطحی ویژه و قطر نانو کلاستر اشاره دارند. دو اثر باید مورد توجه قرار گیرد:

(۱) در ازای یک میزان منفی ثابت $\Delta \mu_{\text{bulk}}$ یک حداقل مقداری برای d به منظور تأمین شرایط برای رشد وجود دارد.

(۲) این حداقل مقدار d با افزایش فشار جزئی فاز بخار در طی مرحله رشد می تواند تغییر یابد که سبب منفی تر شدن مقدار $\Delta \mu_{\text{bulk}}$ می شود [۱۸].

با آزمایشاتی که توسط گروه ما انجام گردید، افزایش نسبت کربن منجر به افزایش گاز قلع تولید شده از واکنش کربوترمال گردید. بنابراین فشار جزئی فاز بخار افزایش یافت، که سبب کوچک تر شدن قطر نانوساختارهای سنتز شده شد.

۴- نتیجه گیری:

نانو سیم ها / لوله های اکسید قلع به روش تبخیر کربوترمال رشد یافت. در مقایسه با گزارشات قبلی، در این پژوهش رشد بدون گاز حامل و در اتمسفر هوا انجام گرفت. نانو لوله های اکسید قلع برای اولین بار به این روش سنتز شد. افزایش نسبت کربن منجر به افزایش فشار جزئی گاز قلع تولید شده در طی تبخیر کربوترمال شد، که منجر به رشد نانو سیم / نانو لوله هایی با قطری کوچک تر از ۴۰ nm گردید. ذرات آلیاژ طلا/ قلع در نوک نانوساختار نشان می دهد که مکانیزم رشد مکانیزم بخار - مایع - جامد می باشد.

مراجع

- 2- Zhao,Q.X., Kalson ,P. and Willander,M., " Growth of ZnO nanostructures by vapor–liquid–solid method", Appl.Phys.A 88, 27 ,2007
- 3 –Duan,. X. and Lieber,C.M., J.Am.Chem.Soc. 122, 188 ,2000
- 4- Nguyen, P. S.,Vaddiraju and Meyyappan,M., J. of Electronic Materials 35, 200 ,2006
- 5- McBreen,J., Srivasan, S., Khandkar, A.C. and Tilak, B.V., Electronic materials and process for Energy Conversions and Storage (Pennington, NJ: Electrochemical Society ,1997
- 6- Chigrinov,V.G., Liquid Crystal Devices: Physics and Applications(London: Artech House, 1999
- 7 -G.S.Veglier, Sens.Actuator B, Chem.6, 239 ,1992
- 8- Dieguez,A., Rodirgues,A.R., J.R.Morante, Sens.Actuator B, Chem.31, 1,1996
- 9- Ferrere-A.Zaban,S. , Gregg, B., J.Phys.Chem.B101, 4490 ,1997
- 10- He, Y.S., Campbell, J.C., Murphy,R.C., J.Mater.Res.8, 3131 , 1993
- 11- Wang,Y.L., Jiang,X.C., Xia ,Y.N., J. Am. Chem. Soc. 125, 16176 ,2003
- 12- Kong,X.H., Sun ,X.M., Li,Y.D. ,Chem. Lett. 32, 546 ,2003
- 13 J.Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, Chem. Phys. Lett. 372, 758 ,2003
- 14- He,Y.S., Campbell, J.C., Murphy, R.C., J. Mater. Res. 8, 3131 ,1993
- 15 - Comini, E., Bianchi,S., Faglia,G., Ferroni, M., Vomiero, A. and Sberveglieri ,G., "Functional nanowires of tin oxide",Appl. Phys. A 89, 73 ,2007
- 16 - Wang, B., Yang,Y.H., Wang, C.X. and Yang,G.W., " Growth and photoluminescence of SnO2 nanostructures synthesized by Au–Ag alloying catalyst assisted carbothermal evaporation", Chem.Phys.Lett. 407, 347 (2005)
- 17 - Salhi,B., " Controlled growth of silicon nanowires on silicon surfaces", J.Electroceram.16, 15 , 2006
- 18 - Gogotsi,Y., Nanotubes and Nanofibers, Taylor & Francis Group, Boca Raton ,2006

Growth of Tin Oxide nanowires/tubes by carbothermal evaporation in air atmosphere

M. Salehi , B. Janfeshan and s.kh. Sadrnezhad

Corresponding Author Address: Materials and Energy Research Center

Corresponding Author E-mail: msalehi1385@yahoo.com

Abstract

One-dimensional nanostructures of tin oxide (wires/tubes) were fabricated by carbothermal evaporation in air atmosphere at 900°C. The nanostructures were grown on Au-coated (100) Si substrates. Increasing partial pressure of reacting gas by changing source material ratios resulted in nanowires/tubes with smaller diameters (<40 nm).

Keywords: Tin oxide, nanowire/tube, semiconductor, carbothermal evaporation, VLS Mechanism