پنجمین کنفرانس ملی خلأ ایران
پژوهشکده علوم و صنایع غذایی
مشهد مقدس ۱۰ و ۱۱ اسفند ۹۰
Archive of SID

ساخت بدون کاتالیستی نانوسیم‌های اکسید ایندیوم با استفاده از کوره تبخیر حرارتی

شریعتی، محسن؛ غفوری، وحید؛ بدراقی، جلیل

گروه فیزیک پژوهشکده علوم پایه کاربردی ، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده

ساخت نانوسیم‌های اکسید ایندیوم با استفاده از روش تبخیر حرارتی و بدون استفاده از کاتالیست در یک کوره لوله افقی با موفقیت انجام شد. نانوسیم‌های رشد یافته دارای قطری حدود ۷۵nm الی ۱۵۰nm و طول چند میکرونی می‌باشند. مکانیسم رشد این نانوسیم‌ها از طریق آنالیزهای صورت گرفته مورد بحث قرار گرفت که دریافته شد، مکانیسم VS موجب رشد لبه‌ای نانوسیم‌ها گردید. برای چیره شدن بر مشکل بالا بودن دمای تبخیر اکسید ایندیوم و نیاز به کوره‌های با دمای بسیار بالا، این نانوسیم‌ها در محیطی با خلأ نسبتاً پایین ساخته شدند.

Catalyst free fabrication of Indium Oxide nanowires by thermal evaporation furnace

Shariati, Mohsen; Ghafouri,Vahid; Badraghi, Jalil

Research Institute of Applied Sciences, Academic Center of Education, Culture and Research (ACECR), Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract

Fabrication of indium oxide nanowires by thermal evaporation without any catalyst, in horizontal tubular furnace successfully has been performed. The grown nanowires are 75nm-150nm in diameter and several microns in length. Growth mechanism of these nanowires was discussed by made analysis and it was found out that VS mechanism causes lateral growth of nanowires. For prevailing of indium oxide high evaporation temperature and need to high degree furnaces, these nanowires have been materialized in relatively low vaccum.

PACS No: 81.07; 61.46; 64.70.fm; 82.30.Vy

مقدمه

تکامل پیوسته علوم و فناوری نانو در سالهای اخیر منجر به تولید ساختارهای شبه یک بعدی در گستره‌ای از مورفولوژی‌های متنوع و مختلف مثل نانوسیم‌ها، نانوسیم‌های به شکل پوسته مرکزی، ساختارهای نانولوله‌ای، نانوتسمه‌ها، ساختارهای شاخه شاخه، نانومیله‌ها و نانوحلقه‌ها شده است. در بین موادی که نانوساختارهای مختلف آنها تولید شده اکسیدهای فلزی به طور ویژه بیشتر مورد توجه بوده‌اند. نانوساختارهای اکسیدی بخاطر ویژگی‌های بنیادی و کاربرد وسیعی که در ساخت قطعات الکترونیکی دارند، مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته‌اند. از میان آنها In_2O_3، با داشتن شکاف نوری حدود ۳/٦eV، دارای کاربردهای مهمی در زمینه‌هایی از قبیل گرم‌کننده پنجره‌ها، سلول‌های خورشیدی، سنسورهای گازی، [۱] است. اخیراً، نانوساختارهای In_2O_3 بخاطر خواص نوین و کاربردهای مناسبی که در زمینه حسگری گازها [۳و۲] و نانوترانزیستورها [٤] دارند، توجه چشمگیری را به خود اختصاص داده‌اند. علاقه‌مندی زیادی در سنتز و پژوهش در زمینه نانوساختار In_2O_3 به تازگی بوجود آمده است. نانوساختارهای مختلف In_2O_3 بوسیله روشهای مختلفی بدست آمده‌اند، تعدادی از آنها عبارتند از روش CVD

www.SID.ir

Archive of SID

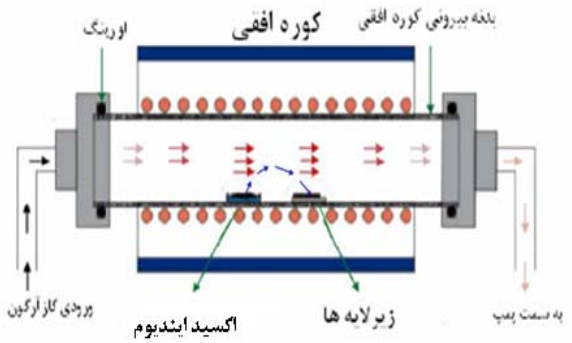
[٦و٥]، لیزر- پالسی [٧]، تبخیر حرارتی ایندیوم و لایه‌نشانی آن بر روی زیرلایه [٨] و روش تبخیر پودر اکسید[٩] .

در سال‌های گذشته، تعداد تکنیک‌های رشد به طور قابل توجهی افزایش یافته‌اند. ما می‌توانیم این مکانیسم‌های متفاوت را به چند رده مختلف طبقه‌بندی کنیم. اول روش‌های همراه با کاتالیست و دوم بدون کاتالیست و سپس می‌توان تفاوتی بین رشد فاز محلول و بخار قائل شد. تا زمانی که اکسیدهای فلزی مورد توجه هستند بهترین روش، فاز بخار است. اما تکنیک‌های رشد فاز محلول، یک فرآیند سنتزی منعطف با قیمت‌های پایین‌تر را مهیا می‌کنند. مکانیسم‌های رشد متفاوتی بر اساس حضور یک کاتالیست مثل VLS (جامد- مایع - بخار)، SLS (جامد- مایع - محلول) و بدون کاتالیست، فرآیند VS (جامد- بخار) وجود دارند.

در این مقاله ساخت نانوسیم‌های اکسید ایندیوم با استفاده از روش تبخیر حرارتی و بدون استفاده از کاتالیست در یک کوره لوله افقی با موفقیت انجام پذیرفت. مکانیسم رشد این نانوسیم‌ها از طریق آنالیزهای صورت گرفته مورد بحث قرار گرفت که دریافته شد، مکانیسم VS موجب رشد لبه‌ای نانوسیم‌ها شده است. برای حل مشکلِ بالا بودن دمای تبخیر اکسید ایندیوم و همچنین نیاز به کوره‌های با دمای بسیار بالا، این نانوسیم‌ها در محیطی با خلأ نسبتاً پایین ساخته شدند.

کار آزمایشگاهی:

در این آزمایش ماده مورد استفاده پودر اکسید ایندیوم است. در این آزمایش از زیرلایه‌هایی استفاده شد که هیچ کاتالیستی بر روی آنها نشانده نشده بود. تعدادی زیرلایه سیلیکون نوع P که به مدت ٢٠ دقیقه در دستگاه سونش در محلول الکل اتانول قرار گرفته، حدود ٢٠ دقیقه در محلول آب دوبار تقطیر گذاشته می‌شوند. در ادامه زیرلایه‌ها در محل‌های ٢٠mm الی ٦٠mm با فواصل ٨ میلیمتری نسبت به بوته آلومینا که ماده اصلی رونشانی در آن قرار دارد، گذاشته می‌شوند. مقدار پودر مورد استفاده حدود ٠/٠٢٥gr در بوته آلومینا در مرکز لوله قرار می‌گیرد. فرآیند کار لایه‌نشانی بدین صورت است که ابتدا محفظه داخلی لوله آلومینا با استفاده از پمپ روتاری تا حدود مجاز، فشار 10^{-3}mbar خلأ می‌شود. وقتی فشار به این حد رسید، دمای کوره تا حدود $900^{o}C$ بالا برده می‌شود. گاز آرگون بعنوان گاز حامل در لوله آلومینا با مقدار شارش ٢٥sccm وارد محفظه شد. مدت زمان لایه‌نشانی حدود ٢ ساعت بود. در نهایت لایه‌ای سفید رنگ بر روی زیرلایه‌ها نشسته بود. ویژگی ساختاری و بلوری نمونه‌ها با استفاده از سیستم آنالیزور XRD توسط دستگاه XRD ساخت شرکت زیمنس مدل D-٥٠٠ ($CuK_{\alpha}\lambda$=٠/١٥٤١٩nm) و خصوصیات سطحی توسط آنالیزور FESEM توسط دستگاه FESEM (FEG٢٠٠) ساخت Hitachi مورد تحلیل قرار گرفت. تصویر شماتیکی این فرآیند لایه‌نشانی در شکل ١ آمده است.



شکل١. کوره تبخیر حرارتی. لایه‌نشانی اکسید ایندیوم در حضور گاز آرگون.

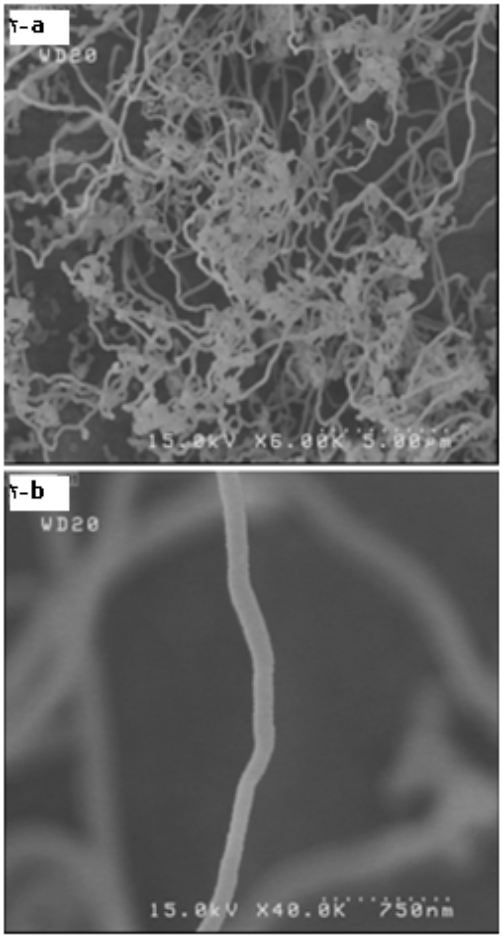
آنالیز ساختاری و سطحی:

در شکل ٢ تصویر FESEM نمونه‌ها دیده می‌شود. در این شکل همچنانکه دیده می‌شود نانوسیم‌هایی با قطر ٧٥nm الی nm ١٥٠ و طولی بیش از چند میکرون وجود دارند. معمولاً در روش‌های این چنینی مکانیسم رشد بنام VS نامیده می‌شود. در روش با حضور کاتالیست واضح و روشن می‌باشد که نانوذره کاتالیستی در سر نانوساختار سوزنی بوضوح قابل رویت است. اما در این نانوسیم‌ها چنین چیزی وجود ندارد. نانوسیم‌ها بعلت عدم وجود کاتالیست در جهتی غیر کنترلی رشد کرده‌اند. دیده می‌شود

www.SID.ir

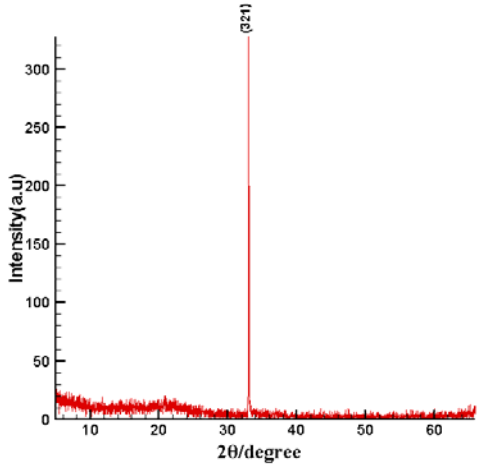
Archive of SID

که ساختارها سوزنی شدیداً از هر نقطه‌ای شروع به رشد کردند که این علت باعث می‌گردد که چنین ساختار درهم فرورفته و در هم تنیده‌ای حاصل شود. در این روش محل‌های هسته‌سازی به علت استفاده از مکانیسم VS توسط خود ذرات بخار اکسید ایندیوم ایجاد شدند. در این شیوه نیاز به کاتالیست خارجی نیست. خود اتم‌های اکسید ایندیوم به شکل کاملاً جالبی این محل‌های هسته‌سازی را تأمین کرده و باعث تشکیل این ساختارها می‌شوند. در شکل ۲-b بعنوان نوعی، مقیاس برای قطر نانوسیم داده شده حدود ۱٤۰nm می‌باشد. شکل درهم‌تنیده و کلاف‌گونه در این روش کاملاً طبیعی به نظر می‌رسد.



شکل ۲- تصویر FESEM از نمونه‌های اکسید ایندیوم. مقیاس برای تصویر a ۵ میکرون و برای تصویر b، ۷۵۰nm می‌باشد.

شکل ۳ تصویر آنالیز XRD صورت گرفته را نشان می‌دهد. نکته جالب توجه اینجاست که، تشکیل نانوساختارهای شدیداً بلوری در جهتی اتفاق افتاده که عمدتاً تشکیل ساختارهای اکسید ایندیوم در این راستا ضعیف می‌باشد. میتوان عدم وجود کاتالیست را باعث ایجاد ساختارها در راستایی غیر کنترلی مرتبط دانست. نانوساختارهای ایجاد شده در این آزمایش در امتدادی بلوری شده‌اند که کاملاً دلخواه و تصادفی است. با توجه به مرجع [۸] ثابت سلولی این نانوساختارهای ایجاد شده a=۱/۰۱۲nm مطابق (JCPDS No.۰٤۱٦-٦) می‌باشد.



شکل ۳. طیف نانوسیم‌های اکسید ایندیوم توسط آنالیز XRD

مکانیسم رشد:

دو مدل برای توصیف مکانیسم رشد مواد یک بعدی وجود دارد. مدلی که مرتبط با این بخش است، مکانیسم رشد پیچشی متداول است که بر وجود یک دررفتگی چرخشی، که امتدادش موازی محور سیم یا میله است، تأکید دارد. در این مدل صفحه چرخش عمود بر خط دررفتگی باعث بوجود آمدن گام رشد شده و به عنوان محلی که دارای انرژی پایین است، عمل می‌کند. وقتی که رشد نانوسیم‌ها از طریق چگالش مستقیم فاز بخار بدون استفاده از کاتالیست محقق شود، روش رشد مورد استفاده بنام VS خوانده می‌شود. این روش را گاهاً خودکاتالیست هم می‌نامند. در گذشته

www.SID.ir

Archive of SID

تصور می‌شد این فرآیند رشد به علت وجود نقص‌های شبکه‌ای است، اما موقعی که نانوسیم بدون نقیصه مشاهده شد، این توضیح دیگر قابل قبول نبود. اثر شگفت‌انگیز دیگری که در این روش ثبت شده، آهنگ رشد نانوسیمی بالاتر از چگالش محاسباتی فاز بخار است. این قضیه را می‌توان بدین صورت تعبیر کرد که صفحات موجود در ساختار نانوسیم، مولکول‌هایی که بعداً روی سطوح رشد اصلی سیم پخش می‌شوند، را جذب می‌کنند.

فرآیند VS در خیلی از فرآیندهای رشد بدون کاتالیستی اتفاق می‌افتد. طبق اطلاعاتی که از یک‌سری کارهای نظری و تجربی نسبتاً کاملی بدست آمده، نشان می‌دهد که در آنها حداقل‌سازی انرژی آزاد سطحی باعث ایجاد رشد VS می‌شود، [۱]. در دماهای بالا، مواد اصلی، تبخیر شده و سپس مستقیماً بر روی زیرلایه‌ای که در ناحیه دمایی پایین قرار گرفته، چگالیده می‌شوند. وقتی فرآیند چگالش اتفاق می‌افتد، مولکول‌هایی که در ابتدا چگالیده شدند، دانه‌های کاتالیستی را تشکیل می‌دهند، که نقش محل‌های هسته‌سازی را بر عهده دارند. در نتیجه، آنها رشد مستقیمی را برای حداقل‌سازی انرژی سطحی که در این فرآیند رشد حکم‌فرماست را ممکن می‌سازند.

به بیان دیگر، هنگامی‌که ذرات بخار اکسید ایندیوم در شرایط گفته شده که در ناحیه بسیار داغ ایجاد می‌شوند، توسط گاز حامل که اینجا گاز آرگون است، انتقال داده شده و بر روی زیرلایه سیلیکون جایی که دمای پایین‌تری دارد فرود می‌آیند. این ذرات خود باعث ایجاد فرآیند هسته‌سازی، جذب و رشد نانوسیم‌ها با استفاده از فرآیند رشد پیچشی می‌شوند. در این نوع رشد سر نانوسیم‌ها خمیده شده و به شکل پیچشی در می‌آیند و آن به طور مفیدی محل مناسبی برای جذب مولکول‌ها یا خوشه‌هایی از بخار می‌باشد که نهایتاً منجر به رشد یک بعدی نانوسیم‌های اکسید ایندیوم می‌گردد.

نتیجه‌گیری:

در این آزمایش نانوسیم‌های اکسید ایندیوم با استفاده از روش تبخیر حرارتی و بدون استفاده از کاتالیست در یک کوره لوله افقی با موفقیت انجام گردید. این نانوسیم‌ها دارای قطری حدود ۷۵nm الی ۱۵۰nm و طول چند میکرونی می‌باشند. مکانیسم رشد این نانوسیم‌ها از طریق آنالیزهای صورت گرفته ، مکانیسم VS است. برای حل کردن مشکلِ بالا بودن دمای تبخیر اکسید ایندیوم و نیاز به کوره‌های با دمای بسیار بالا، این نانوسیم‌ها در محیطی با خلأ نسبتاً پایین ساخته شدند.

دیده می‌شود که ساختارهای یک بعدی شدیداً از هر نقطه‌ای شروع به رشد کردند. این علت باعث می‌گردد که چنین ساختار درهم فرورفته‌ای حاصل گردد. در این روش محل‌های هسته‌سازی به علت استفاده از مکانیسم VS توسط خود ذرات بخار اکسید ایندیوم حاصل گردید. در این شیوه کاتالیست خارجی نقشی ندارد. خود اتم‌های اکسید ایندیوم به شکل کاملاً جالبی این محل‌های هسته‌سازی را تأمین کرده و باعث تشکیل این ساختارها شده‌اند.

مراجع:

[۱] J. G. Lu, P. Chang and Z. Fan; "Quasi-one-dimensional metal oxide materials.Synthesis,properties and applications"; *Materials Science and Engineering R* **52** (2006) 49.

[۲] J. Y. Lao, J. Y . Huang, D. Z. Wang and Z. F. Ren; "Self-assembled In_2O_3 nanocrystal chains and nanowire networks"; *Adv. Mater* **16** (2004) 65.

[۳] Z. L. Zhan, J. Q. Xu and D. G. Jiang; "State of In_2O_3-based gas sensor"; *Chin. J. Trans. Technol* **22** (2003) 1.

[٤] J. T. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber; " Chemistry and Physics in One-Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes" *Acc.Chem. Res* **32** (1999) 435.

[٥] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang; " Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers"**;** *Science* **292** (2001) 1897.

[٦] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C.M. Lieber "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors"; *Nature* **441** (2006) 489.

[۷] O. Hayden, A.B. Greytak, D.C. Bell; "Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diodes"; *Adv. Mater* **17** (2005) 701.

[۸] X. S. Peng, Y. W. Wang, X. F. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng and L. D. Zhang; "Large-Scale synthesis of In_2O_3 nanowires"; *Appl. Phys. A* **74** (2002) 437.

[۹] X. Y. Kong and Z. L. Wang; "Structures of indium oxide nanobelts"; *Solid state communications* **128** (2003) 1

www.SID.ir