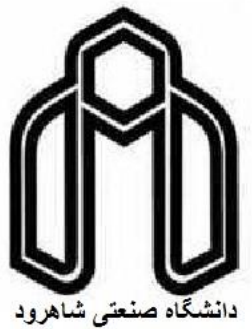


صلى الله عليه وسلم



دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد نانوفیزیک

عنوان

رشد و مشخصه‌یابی نانوساختارهای مبتنی بر سیلیکون

نگارش

نرگس حیدریان

استاد راهنما

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۳۹۱

ب

به همسر، پدرم، مادرم

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانم که از استاد عزیز و ارجمندم، جناب آقای دکتر حسین عشقی به خاطر راهنمایی‌ها و کمک‌های صمیمانه و ارزشمندشان در تمام مراحل انجام این پروژه تقدیر و تشکر نمایم. بی‌شک بدون پیگیری و کمک‌های فراوان ایشان، انجام این تحقیق ممکن نمی‌شد. بر خود لازم می‌دارم که از همراهی‌ها و کمک‌های همیشه جناب آقای دکتر سعید حسامی نهایت تشکر و قدردانی را به جای بیاورم.

همچنین به خاطر راهنمایی‌های جناب آقای دکتر جواد محمودی که در تمام مراحل انجام این پایان‌نامه کمک‌شان را دریغ ننموده‌اند، بایستی نهایت تشکر و قدردانی را به جای بیاورم.

چکیده

در این تحقیق تجربی، مورفولوژی به همراه آنالیز عنصری، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون رشد داده شده به روش جایگذاری بخار شیمیایی (CVD) بر روی ویفر سیلیکون را مورد بررسی قرار داده ایم. در این مطالعه از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی گسیل گرمایونی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و فوتولومینسانس (PL) استفاده کرده ایم. در نمونه های سنتز شده در این روش، نانوساختارهای اکسید سیلیکون با استفاده از پودر SiO_2 با خلوص ۹۹/۸٪ و در حضور گاز آرگون به عنوان گاز حامل، رشد داده شده اند. در بخش نخست، تاثیر فاصله زیرلایه- ویفر $\text{P-Si}(111)$ و $\text{P-Si}(100)$ - تا بوته؛ مدت زمان رشد؛ و همچنین شار گاز حامل بر خواص فیزیکی لایه های رشد داده شده مورد بررسی قرار گرفته اند. دریافتیم سطح نمونه ها از شبکه های درهم تنیده ای از نانوسیم ها با درصد های اتمی Si به O مختلف پوشیده شده و نمونه های نزدیکتر تا بوته ($\sim 4 \text{ cm}$) دارای فاز بس بلوری و در نمونه های دورتر ($\sim 10 \text{ cm}$) غالباً ساختاری آمورف دارند.

در بخش دوم به بررسی اثر کاتالیزور بر رشد نانوساختارهای اکسید سیلیکون پرداخته ایم. در این آزمایش، از پودر $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزور و ترکیبی از گاز اکسیژن و آرگون به عنوان گاز حامل استفاده شده است. در این نمونه، لایه ای متخلخل و بس بلوری بر روی ویفر سیلیکون رشد یافته است.

کلید واژه ها: اکسید سیلیکون، نانوساختار، جایگذاری بخار حرارتی (CVD).

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. **حیدریان، نرگس؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۱)** «تاثیر فاصله زیرلایه تا بوته بر مورفولوژی و خواص ساختاری نانوساختارهای SiO_2 تهیه شده به روش تبخیر حرارتی»، دومین کنفرانس رشد بلور ایران-دانشگاه سمنان.

2. **Heidaryan, Narges; Eshghi, Hosein, (2012)** “An investigation of growth time effect on morphological and structural properties of SiO_2 nanowires deposited by thermal evaporation method”, 15th Iranian Physical Chemistry Conference-Tehran University.

فهرست مطالب

فصل ۱- مروری بر نانوتکنولوژی و مقالات وابسته به اکسید سیلیکون..... ۱

۱-۱- مقیاس نانو ۲

۱-۱-۱- انواع نانوساختارها ۲

۱-۱-۲- نانوسیسم ۳

۱-۲- سیلیکون ۴

۱-۳- اکسید سیلیکون ۵

۱-۴- کاربرد نانوسیسمهای سیلیکون ۸

۱-۵- رشد و مشخصه‌یابی نانوساختارهای مبتنی بر سیلیکون تهیه شده به روش تبخیر

حرارتی شیمیایی (CVD) ۸

۱-۵-۱- سنتز با استفاده از پودر SiO به تنهایی ۸

۱-۵-۲- سنتز با استفاده از پودر SiO به همراه کاتالیزور ۱۱

۱-۵-۳- سنتز با استفاده از کاتالیزور بر روی ویفر سیلیکون ۱۷

فصل ۲- معرفی روش‌های برای مشخصه‌یابی فیزیکی نانوساختارها..... ۴۰

۲-۱- مقدمه ۴۱

۲-۲- ریخت شناسی (مورفولوژی سطح) ۴۱

۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۴۱

۲-۳- مشخصه‌یابی ساختاری ۴۳

۴۳	۱-۳-۲ - طیف پراش پرتو X (XRD).....
۴۵	۴-۲ - آنالیز عنصری.....
۴۸	۵-۲ - طیف سنجی فوتونور تابی (فوتولومی نسانس).....
۵۲	فصل ۳- مراحل آزمایشگاهی نانوساختارهای SiO_2 به روش تبخیر حرارتی.....
۵۳	۱-۳ - مقدمه.....
۵۳	۲-۳ - روشهای رشد نانوساختارها.....
۵۴	۳-۳ - روش رسوب شی می ای از فاز بخار.....
۵۶	۱-۳-۳ - جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی.....
۵۷	۲-۳-۳ - آماده سازی زی رلایه.....
۵۸	۳-۳-۳ - فرایند رشد.....
۵۹	۴-۳-۳ - پارامترهای لایه نشانی.....
	فصل ۴- مطالعه مورفولوژی (ریخت شناسی)، خواص ساختاری، آنالیز عنصری و خواص
۶۱	اپتیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون.....
۶۲	۱-۴ - مقدمه.....
۶۳	۲-۴ - بررسی اثر فاصله زی رلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(111).....
۶۹	۳-۴ - بررسی اثر فاصله زی رلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(100).....
۷۳	۴-۴ - بررسی اثر مدت زمان رشد.....
۸۰	۵-۴ - بررسی اثر شار گاز حامل.....
۸۸	۶-۴ - بررسی اثر کاتالیزور بر نانوساختارهای اکسید سیلیکون.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: چهاروجهی اکسید سیلیکون. ۵
- شکل ۲-۱: شرایط حرارتی تبدیلی پلی‌مورفهای اکسید سیلیکون. ۶
- شکل ۳-۱: ساختار اکسید سیلیکون. ۷
- شکل ۴-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون. ۹
- شکل ۵-۱: تصاویر EDS نانوسی‌مهای سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون. ۹
- شکل ۶-۱: تصاویر TEM نانوسی‌مهای سنتز شده بر روی دی‌واره لوله آلومینا. ۱۰
- شکل ۷-۱: ترتیب قرارگیری مواد در لوله آلومینا. ۱۱
- شکل ۸-۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی دی‌واره لوله آلومینا در حضور پودر SiO, Sn و Ga. ۱۲
- شکل ۹-۱: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در فشار و دمای زیرلایه‌ای متفاوت. نواحی A, B, C و D و تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل مشخص شده است. ۱۳
- شکل ۱۰-۱: تصاویر SEM نانوساختارهای سنتز شده در ناحیه D. ۱۳
- شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در نواحی C (سمت راست) و A (سمت چپ). ۱۴
- شکل ۱۲-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای سنتز شده در ناحیه B. ۱۴
- شکل ۱۳-۱: ترتیب قرارگیری مواد در لوله آلومینا برای رشد نانوسی‌مهای SiO₂. ۱۵
- شکل ۱۴-۱: تصاویر SEM نانوساختارهای رشد یافته در حضور پودر GaN و SiO در بزرگمایی مختلف. ۱۶
- شکل ۱۵-۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید سیلیکون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای

۱۸ ۱۰۰۰°C

شکل ۱۶-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای اکسید سی‌لی‌کون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای

۱۸ ۱۱۰۰°C

شکل ۱۷-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای اکسید سی‌لی‌کون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای

۱۸ ۱۲۰۰°C

شکل ۱۸-۱: مکانیزم رشد نانوسی‌مهای اکسید سی‌لی‌کون..... ۱۹

شکل ۱۹-۱: طیف PL نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون ۲۰

شکل ۲۰-۱: تصویر SEM نمونه‌های رشد یافته در دمای ۱۰۰۰°C بر روی Si/Au(a ، (b

۲۰ Si/Pd-Au

شکل ۲۱-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای رشد یافته در دمای ۱۰۵۰°C بر روی Si/Au (a ، (b

۲۱ Si/Pd-Au

شکل ۲۲-۱: تصاویر EDS نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۰۵۰°C ۲۲

شکل ۲۳-۱: تصاویر SEM نانوسی‌مهای رشد یافته در دمای ۱۱۰۰°C بر روی Si/Au(a ،

۲۲ Si/Pd-Au(b

شکل ۲۴-۱: تصویر EDS نانوسی‌م‌های SiO_x در دمای ۱۱۰۰°C بر روی هر دو زیرلایه ۲۳

شکل ۲۵-۱: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون ۲۴

شکل ۲۶-۱: (a طیف XRD ، (b طیف EDS نانوسی‌م، (c طیف EDS سر نانوسی‌م ۲۵

شکل ۲۷-۱: تصویر TEM نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون در حضور مس ۲۵

شکل ۲۸-۱: تصاویر SEM نانوساختارها در حضور مس با ضخامت راست) ۱۵ nm (وسط) ۳۰ nm

۲۶ ۶۰ nm (چپ)

شکل ۲۹-۱: طیف PL نانوسی‌مهای SiO_x ۲۷

- شکل ۳۰-۱: (a) تصویری SEM کره (b-d) تصاویری SEM سی‌م‌های سوزنی شکل روی قسمت کره مانند (e-f) تصاویری TEM نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون ۲۸
- شکل ۳۱-۱: تصویری EDS (a) نانوسی‌م‌ها (b) ساختار کره مانند ۲۸
- شکل ۳۲-۱: تصویری SEM نانوساختارهای رشد یافته در فاصله ۸ cm از بوته ۲۹
- شکل ۳۳-۱: تصویری EDS ساختار کره‌ای شکل ۳۰
- شکل ۳۴-۱: تصاویری SEM نانوساختارهای سنتز شده در فاصله ۱۰ cm ۳۱
- شکل ۳۵-۱: تصویری EDS ساختار کره مانند ۳۱
- شکل ۳۶-۱: مراحل رشد نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون در حضور نانو ذرات اکسید قلع، اکسید گالی‌م و پودر گرافیت به عنوان کاتالی‌روز ۳۲
- شکل ۳۷-۱: تصاویری SEM ساختارهای سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۳۴
- شکل ۳۸-۱: تصویری EDS ساختار تویی شکل ۳۵
- شکل ۳۹-۱: تصاویری SEM نانوسی‌م‌های رشد یافته در حضور پودر SnCl_2 ۳۵
- شکل ۴۰-۱: تصویری EDS نانوسی‌م‌ها ۳۶
- شکل ۴۱-۱: تصاویری SEM نانوساختارهای اکسید سی‌لی‌کون در حضور کاتالی‌زورهای (a) و (b) پودر اکسید وانادی‌م (c) و (d) طلا و پودر اکسید وانادی‌م (e) و (f) طلا ۳۸
- شکل ۴۲-۱: تصویری TEM نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون رشد یافته در حضور اکسید وانادی‌م به عنوان کاتالی‌زور ۳۸
- شکل ۱-۲: (الف) طرح شماتیک اجزای داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) نمایی از میکروسکوپ الکترونی گسیل گرمایی (SEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی نمونه‌ها در دانشگاه علم و صنعت ایران ۴۲
- شکل ۲-۲: (الف) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه ۴۳

- شکل ۳-۲: شمای شبکه بلوری به منظور نمایش قانون براگ. ۴۴
- شکل ۴-۲: نمونه‌ای از آنالیز عنصری. ۴۵
- شکل ۵-۲: پرتوهای ای‌کس مشخصه و گسسته. ۴۶
- شکل ۶-۲: نامگذاری خطوط پرتو ای‌کس مشخصه. ۴۶
- شکل ۷-۲: پرتوهای ای‌کس گسیلی عناصر مختلف. ۴۸
- شکل ۸-۲: انواع بازترکیب در ترازهای عمیق و کم عمق. ۴۹
- شکل ۹-۲: دستگاه اسپکتروفتومتر فلئورسانس پژوهشگاه مواد و انرژی کرج. ۵۱
- شکل ۱-۳: (a) دستگاه تبخیر حرارتی در دانشگاه شاهرود. (b) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی. ۵۷
- شکل ۱-۴: تصاویر SEM نانوسی‌مهای SiO_2 با دو مقیاس $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) در فاصله 4cm از بوته. ۶۳
- شکل ۲-۴: تصاویر SEM نانوسی‌مهای SiO_2 با دو مقیاس $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) در فاصله 10cm از بوته. ۶۴
- شکل ۳-۴: تصاویر XRD نمونه‌های S1 و S2 سنتز شده در فواصل متفاوت از بوته. ۶۵
- شکل ۴-۴: تصاویر EDS نانوسی‌مهای رشد یافته در فواصل زیرلایه ای متفاوت. ۶۶
- شکل ۵-۴: تصاویر PL مربوط به نمونه‌های رشد یافته در فواصل زیرلایه ای 4cm و 10cm از بوته. ۶۷
- شکل ۶-۴: آنالیزهای گوسی طیف PL مربوط به نمونه رشد یافته در فاصله 4cm از بوته. ۶۸
- شکل ۷-۴: آنالیزهای گوسی طیف PL مربوط به نمونه‌های رشد یافته در فاصله 10cm از بوته. ۶۹
- شکل ۸-۴: تصاویر SEM ساختار رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله 10cm از بوته با بزرگنمایی $5\ \mu\text{m}$. تصاویر SEM با بزرگنمایی $2\ \mu\text{m}$ در سمت راست، ضمیمه شده است. ۷۰

- شکل ۹-۴: تصاویر XRD مربوط به نمونه های سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون با جهت گیری (۱۰۰). ۷۱
- شکل ۱۰-۴: تصویری EDS نمونه رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله ۴cm از بوته. ۷۲
- شکل ۱۱-۴: تصاویری EDS نمونه رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۳
- شکل ۱۲-۴: تصاویری SEM نانوسی‌مهای SiO_2 با دو مقیاس $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) در مدت زمان رشد ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوته. ۷۴
- شکل ۱۳-۴: تصاویری SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۵
- شکل ۱۴-۴: تصاویری SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه های سنتز شده در مدت زمان ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۶
- شکل ۱۵-۴: تصاویری XRD نانوسی‌مهای اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوته. ۷۷
- شکل ۱۶-۴: تصاویری XRD نانوسی‌مهای اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۸
- شکل ۱۷-۴: تصاویری XRD نانوسی‌مهای اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۸
- شکل ۱۸-۴: تصاویری EDS نمونه های سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوته. ۷۹
- شکل ۱۹-۴: تصاویری EDS نمونه های سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ ساعت (S2) در فاصله ۱۰cm از بوته. ۷۹
- شکل ۲۰-۴: تصاویری SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه های سنتز شده در فاصله ۴cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S1) و ۵۰ sccm (S2). ۸۲
- شکل ۲۱-۴: تصاویری SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه سنتز

- شده در شار آرگون ۱۰۰ sccm در فاصله ۱۰ cm از بوته. ۸۳
- شکل ۴-۲۲: تصویری SEM با بزرگنمایی ۱۰ μm نمونه سنتز شده در فاصله ۱۰ cm از بوته در شار آرگون ۵۰ sccm. تصویری SEM با بزرگنمایی ۲ μm ضمیمه شده است. ۸۴
- شکل ۴-۲۳: تصاویری XRD مربوط به نمونه های سنتز شده در فاصله ۴ cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S1) و ۵۰ sccm (S2). ۸۵
- شکل ۴-۲۴: تصاویری XRD مربوط به نمونه های سنتز شده در فاصله ۱۰ cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S3) و ۵۰ sccm (S4). ۸۶
- شکل ۴-۲۵: تصاویری EDS مربوط به نمونه های سنتز شده در فاصله ۴ cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S1) و ۵۰ sccm (S2). ۸۷
- شکل ۴-۲۶: تصاویری EDS مربوط به نمونه های سنتز شده در فاصله ۱۰ cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S3) و ۵۰ sccm (S4). ۸۷
- شکل ۴-۲۷: تصاویری SEM با بزرگنمایی ۱۰ μm لایه های سنتز شده در حضور SnCl_2 ۹۰
- شکل ۴-۲۸: تصاویری SEM با بزرگنمایی ۲۰ و ۱۰ μm مربوط به سطح مقطع نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۹۱
- شکل ۴-۲۹: تصویری XRD مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۹۲
- شکل ۴-۳۰: تصویری EDS مربوط به لایه متخلخل سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۹۳
- شکل ۴-۳۱: تصویری EDS مربوط به نواحی رشد یافته به صورت عمودی در حضور SnCl_2 ۹۳
- شکل ۴-۳۲: طیف PL مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۹۵

فهرست جداول

- جدول ۴-۱: مقدار زاویه ای قله ارجح، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و اندازه بلورکها در نمونه S1..۶۵
- جدول ۴-۲: درصد اتمی سی‌لی‌کون و اکسی‌ژن در نمونه های سنتز شده در فواصل زیرلایه ای مختلف. ۶۶.....
- جدول ۴-۳: مقادیر زاویه ای قله های ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها در نمونه های سنتز شده بر روی P-Si(100). ۷۲.....
- جدول ۴-۴: درصد اتمی سی‌لی‌کون، اکسی‌ژن و آهن در نمونه های سنتز شده بر روی وی‌فر Si با جهت گیری (۱۰۰). ۷۳.....
- جدول ۴-۵: مقادیر زاویه ای قله ترجیحی (۴۰۰)، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و ابعاد بلورکها برای نمونه های تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ ساعت (S2) در فاصله ۴cm از بوته. ۷۸.....
- جدول ۴-۶: درصد اتمی سی‌لی‌کون و اکسی‌ژن نمونه های سنتز شده در مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۴cm از بوته. ۸۰.....
- جدول ۴-۷: درصد اتمی سی‌لی‌کون و اکسی‌ژن نمونه های سنتز شده در مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوته. ۸۰.....
- جدول ۴-۸: مقادیر زاویه ای قله ترجیحی (۴۰۰) و (۶۱۰)، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و ابعاد بلورکها برای نمونه های تهیه شده در فاصله ۴cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰sccm (S1) و ۵۰sccm (S2). ۸۶.....
- جدول ۴-۹: درصد اتمی سی‌لی‌کون و اکسی‌ژن در نمونه های سنتز شده در شار گاز آرگون ۱۰۰sccm و ۵۰ sccm در فاصله ۴cm از بوته. ۸۸.....

جدول ۴-۱۰: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن در نمونه های سنتز شده در شار گاز آرگون
۱۰۰ sccm و ۵۰ sccm در فاصله ۱۰ cm از بوت. ۸۸

جدول ۴-۱۱: مقدار زاویه ای قله ارجح (۰.۲۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکهای نمونه
سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 ۹۲

جدول ۴-۱۲: درصد اتمی عناصر سیلیکون، اکسیژن و قلع در نمونه رشد یافته در حضور SnCl_2 .
..... ۹۴

فصل ۱- مروری بر
نانوتکنولوژی و
مقالات وابسته به
اکسید سیلیکون

۱-۱- مقیاس نانو

از نگاه لغوی کلمه نانو به معنای یک میلیاردم (10^{-9}) است و در اصل از یک واژه یونانی به معنی کوتوله گرفته شده است. کوچک شدن ابعاد، به همان اندازه، می تواند بزرگ شدن و افزایش خواص و قابلیت ها را به همراه داشته باشد. در نظر بگیری که خاصیت ویژه ای از یک ماده چندین میلیون بار تقویت شود، اگر خاصیت مطلوبی با کوچکتر شدن ابعاد بتواند ای نقدر افزون شود، بعید نیست با استفاده از ابعاد کوچک، نیازهای گسترده ای پاسخ داده شود.

معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ nm تا ۱۰۰ nm می باشد. زمانی که اندازه مواد در مقیاس نانو قرار می گیرد، خصوصیات ذاتی آنها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت خوردگی و ... تغییر می یابد.

فناوری نانو هنر دستکاری تک تک اتم ها و مولکول ها به منظور تولید ساختاری پیچیده با خصوصیات اتمی متفاوت است. اولین جرقه فناوری نانو (البته در آن زمان هنوز به این نام شناخته نشده بود) در سال ۱۹۵۹ زده شد. در این سال ریچارد فاینمن طی یک سخنرانی با عنوان « فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد » ایده فناوری نانو را مطرح ساخت. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده ای نزدیک می توانیم مولکول ها و اتم ها را به صورت مسقیم دستکاری کنیم. فاینمن ساختمان مدارهایی در مقیاس نانومتری را که می توانند به عنوان عنصری در رایانه های قوی تر مورد استفاده قرار گیرند، تصور کرده بود. او مانند بسیاری از محققان فعلی نانوفناوری، وجود نانو ساختارها را در سامانه های زیستی تشخیص داده بود [۱].

۱-۱-۱ انواع نانو ساختارها

نانو ساختارها در چهار دسته صفر بعدی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی تقسیم بندی می شوند. در یک نقطه کوانتمی الکترون در سه جهت محدود شده است. نانوذرات فلزی با اندازه کمتر از ۱۰ nm سیستم هایی با فعالیت شدیدی شیمیایی ارائه می کنند. در نانوذرات تعداد قابل توجهی از اتم ها در سطح واقع شده و نسبت آن ها با کاهش اندازه ذرات، افزایش می یابد. به همان نسبت، سهم اتم های

سطح در انرژی سیستم افزایش می‌یابد. این امر پی‌آمدهای ترمودینامیکی معی‌نی همچون وابستگی نقطه ذوب نانوذرات به اندازه را به دنبال دارد. اندازه ذرات می‌تواند با فعالیت برهم‌کنشی ذرات مرتبط باشد. نانوذرات در زمینه‌های مختلفی چون حافظه‌های مغناطیسی، نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق (DMS)، تصوی‌برداری‌های پزشکی، حسگرهای نوری و حامل‌های دارویی استفاده می‌شوند.

نانوساختارهای تک بعدی را به می‌توان به سه گروه عمده نانوسی‌م‌ها و نانولوله‌های فلزی و نیم‌رسانا، نانوالی‌اف که عمدتاً پلی‌مری هستند، تقسی‌م‌بندی کرد. در بخش بعد خواص این دسته از نانوساختارها بی‌شتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

در حالت دو بعدی ساختاری را با گسترش بی‌نهایت نسبت به ابعاد اتمی، در دو جهت مانند x, y در نظر می‌گیریم اما در جهت سوم (z) ضخامت تنها چند نانومتر است؛ بنابراین الکترون در صفحه xy به راحتی حرکت می‌کند اما در جهت z تحرک، محدود شده است. در چنین ساختاری، الکترون‌ها رفتار گاز دو بعدی را خواهند داشت. تمامی پی‌شرفت‌های میکروالکترونیکی اعم از ترانزیستورها، حافظه‌ها، حسگرها و صفحات نمایش مدیون لایه‌های نازک است. برای بهبود خواص مرتبط به سطح همچون خستگی، خوردگی و سایش نیز از پوشش‌های نانوساختارها بهره می‌گیرند.

دسته‌ای از نانومواد که خود در شرط مقیاس نانو نمی‌گنجند اما حاوی اجزای نانوساختار هستند نانوساختار سه بعدی یا نانوساختار کپه‌ای نامیده می‌شوند. طبیعتاً این مواد باید خواص متفاوت از حالت معمول را دارا باشند. نانو ساختارهای حجی‌م را به سه گروه کلی مواد نانوبلوری، نانوکامپوزیت‌ها و نانوغشاها تقسی‌م‌بندی می‌کنند.

۱-۱-۲- نانوسی‌م

نانوسی‌م یک نانوساختاری تک بعدی است که دارای خواص فیزیکی منحصربه‌فردی مانند نسبت سطح به حجم بالا، تحرک زیاد حامل‌ها و اثر حبس کوانتومی می‌باشد. اگر یک حبه قند و

همان مقدار قند به صورت دانه‌های شکر با هم مقایسه شود، دانه‌های شکر خیلی سریع‌تر در یک لیوان آب حل می‌شود. این نمودی از سطوح بی‌شتر دانه‌های شکر است. با ری‌زتر شدن مواد حجی‌م، سطوح افزای‌ش می‌ی‌ابند و با افزای‌ش خیلی زی‌اد این سطوح هم‌زمان تغیی‌رات زی‌ادی در خصوصیات فی‌زیکی ماده نمایان می‌شود. از این وی‌ژگی در طراحی حسگرها و سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود. وی‌ژگی دی‌گر نانوسی‌م‌ها تحرک زی‌اد حامل‌هاست. چون حرکت فقط در یک بعد ممکن است، حامل، تحرک بالایی خواهد داشت. تحرک بالا زمان پاسخ دهی را کوتاه می‌کند که می‌توان با استفاده از این وی‌ژگی در طراحی حسگرها یک سی‌ستم هشداردهنده سریعی ایجاد کرد.

۱-۲- سی‌لی‌کون

سی‌لی‌کون عنصری غی‌رفلزی و غالباً درطبیعت به صورت اکسید سی‌لی‌کون (سی‌لی‌س) موجود می‌باشد. این عنصر در سال ۱۸۲۳ توسط Jöns Berzelius، دانشمند سوئدی، کشف گردید. ۲۵/۷ درصد وزنی پوخته زمی‌ن از سی‌لی‌کون تشکی‌ل شده و دومین عنصر از نظر فراوانی پس از اکسی‌ژن است. منابع سی‌لی‌کون در خورشیدی و ستاره‌ها و ترکیب اصلی شهاب سنگ‌ها شناخته شده است. در ماسه، کوارتز، کریستال‌های سنگی، آمتیست، آگات، سنگ چخماق، ژاسپر و اوپال، اکسید سی‌لی‌کون وجود دارد. خالص‌سازی سی‌لی‌کون فرایندی پرهیزی‌نه بوده و محققین در تلاش‌اند تا اکسید سی‌لی‌کون را جای‌گزین آن نمایند.

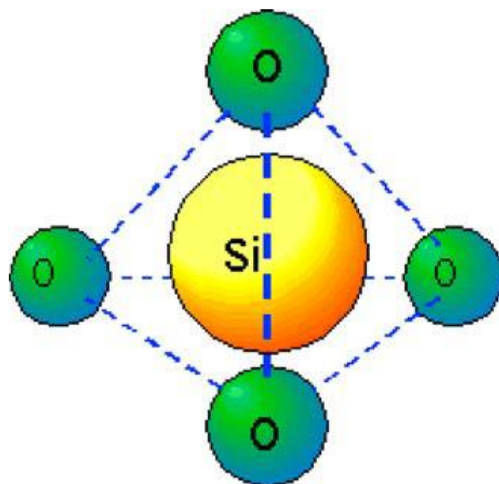
اکسید سی‌لی‌کون یا سی‌لی‌س ماده‌ای بلوری و سفید رنگ با دمای ذوب و جوش نسبتاً زیاد و به علت پیوندهای کوالانت، ماده‌ای سخت است. اکسید سی‌لی‌کون عالی‌قی با گاف نواری $8/9 \text{ eV}$ است و در طبیعت به دو شکل بلوری (کوارتز) و آمورف (ماسه و ماسه سنگ) یافت می‌شود.

کوارتز: این فاز در فشار و درجه حرارت معمولی پایدار است. به همین دلیل سی‌لی‌س آزاد در طبیعت بی‌شتر به صورت کوارتزی یافت می‌شود. کانی کوارتز از سختی بسیار بالایی برخوردار است.

ماسه و ماسه سنگ : ماسه ها و ماسه سنگ ها از انواع کوارتز رسوبی هستند که به صورت طبیعی خرد شده اند. در ماسه سنگ، دانه های ماسه به وسیله ذرات آهک، رس، اکسید آهن یا سایر مواد به یکدیگر چسبیده اند.

۱-۳- اکسید سیلیکون

اکسید سیلیکون از پیوندهای کوالانت قوی تشکیل شده است. چهار اتم اکسیژن در گوشه ها و یک اتم سیلیکون در مرکز یک چهار وجهی قرار دارد. زوایای پیوندی بین O-Si-O زاویه چهاروجهی می باشد (۱۰۹ درجه) و فاصله بین سیلیکون و اکسیژن ۰/۱۶ nm است.



شکل ۱-۱: چهاروجهی اکسید سیلیکون.

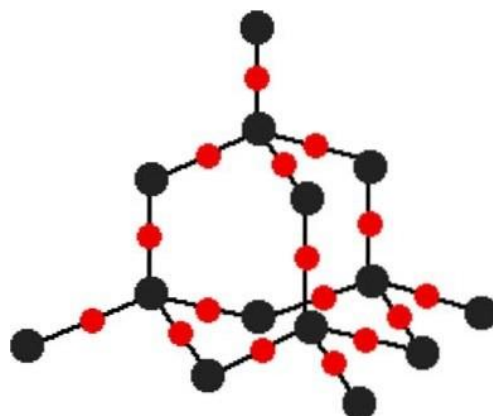
کوارتز، تردیمیت و کریستوبالیت سه پلی مورف اصلی سیلیس هستند که در طبیعت به خوبی شناخته شده اند. هر کدام از این کانی ها در شرایط خاص بوجود آمده و دارای مشخصات فیزیکی و کانی شناسی معینی می باشند. هر یک دارای حوزه پایداری خود است، کوارتز در فشار اتمسفریک تا دمای ۸۶۷ °C پایدار است، تردیمیت بین ۸۶۷ °C و ۱۴۷۰ °C و کریستوبالیت از ۱۴۷۰ °C تا نقطه ذوب یعنی ۱۷۱۳ °C پایدار می باشند. این پلی مورف ها در شرایط حرارتی ذیل به یکدیگر تبدیل می شوند:



شکل ۱-۲: شرایط حرارتی تبدیلی پلی مورف‌های اکسید سیلیکون.

فرآیندهای تبدیل سه پلی مورف فوق که هر کدام در شرایط خاص ترمودینامیکی و شیمیایی انجام می‌شوند، همگی دو طرفه و برگشت‌پذیر می‌باشند. نحوه و شرایط تبدیل پلی مورف‌های سیلیس به یکدیگر، در تمام صنایعی که این ماده معدنی به نحوی در آنها کاربرد دارد، از اهمیت زیادی برخوردار است. در اثر تبدیل این پلی مورف‌ها به یکدیگر، خواص کانی شناسی و فیزیکی آنها نظیر ضریب شکست، سیستم تبلور، چگالی و سختی نیز تغییری می‌نماید. انواع مختلف سیلیس - کوارتز، تری‌دیمیت و کریستوبالیت - سیلیس گداخته و در کوهی (به فرمول شیمیایی Si_2O_7) ساختمان شبکه‌های سه بعدی یا تکتوسیلیکاته متبلور شده‌اند. در این ساختمان هر چهار وجه SiO_4 ، تمام گوشه‌های خود را با سایر چهاروجهی‌ها به اشتراک گذاشته است و نسبت $\text{Si}:\text{O}$ ، ۱:۲ است (شکل ۱-۳). در این ساختمان، اتم سیلیسیم چهار ظرفیتی توسط دو اتم اکسیژن دو ظرفیتی متعادل شده است. در این نوع سیلیکات‌ها بخشی از اتم‌های سیلیسیم توسط آلومینیوم جایگزین شده است و به صورت $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_2$ در می‌آید^۱.

^۱ کوچکترین واحد سازنده سیلیکات‌ها به شکل ی‌ک هرم ۴ وجهی ست که سطوح آن را مثلث‌های متساوی الاضلاع تشکیل می‌دهند. نحوه آرایش این چهار وجهی‌ها اساس تقسیم بندی سیلیکات‌ها هستند که باعث بوجود آمدن ساختمان‌های سیلیکاتی متفاوت در آنها می‌شود.



شکل ۱-۳: ساختار اکسید سیلیکون.

کریستوبالیت و تریدیمیت ساختارهای نسبتاً بازی دارند، در حالی که اتم‌های کوارتز از بسته بندی فشرده‌تری برخوردارند. هر یک از سه پلی‌مورف سیلیس دارای انواع دمای بالا و دمای پائین است. در کوارتز، تغییر از نوع دمای پائین به دمای بالا در فشار یک اتمسفر، در دمای 573°C رخ می‌دهد. تریدیمیت دمای بالا نیز بین 120°C و 160°C به تریدیمیت دمای پایین تبدیل می‌شود و کریستوبالیت دمای بالا هم بین 200°C تا 275°C به کریستوبالیت دمای پائین مبدل می‌شود. تبدیل شکل‌های دمای بالا - دمای پائین با تبدیل هر یک از انواع به نوع دیگر کاملاً تفاوت دارد. چهار وجهی‌های SiO_4 در هر یک از این ۳ کانی با الگوهای متفاوت به یکدیگر متصل شده‌اند و این اتصال باید به طور کامل شکسته و باز آرایشی شود تا یک نوع بتواند به نوع دیگر تبدیل گردد. از طرف دیگر در تغییر انواع دمای بالا به دمای پائین نیازی به تغییر در چگونگی اتصال چهاروجهی‌ها نیست. این تغییر باعث ایجاد یک جا به جایی و چرخش در آن‌ها می‌گردد که بدون شکستن اتصال‌ها باعث تغییر تقارن ساختاری می‌گردد. انواع دمای بالا نسبت به انواع دمای پائین همیشه از تقارن بیشتری برخوردارند. تبدیل گونه‌های دمای بالا به دمای پائین هر یک از این کانی‌ها در دمای تبدیل به سرعت انجام گرفته و برگشت پذیر می‌باشد. تغییر از یک پلی‌مورف به پلی‌مورف دیگر به شدت کند است. وجود تریدیمیت و کریستوبالیت به صورت کانی نشان می‌دهد که این دو پلی‌مورف می‌توانند به طور نامحدود در دمای عادی بدون تغییر باقی بمانند. پس از تشکیل تریدیمیت و کریستوبالیت، اتصال به وجود آمده سخت‌تر از آن است که بتواند به آسانی شکسته شود و به همین دلیل تبدیل انواع دمای

بالا و پایین کریستوبالیت و تریدیمیت را می‌توان در دماهایی مورد مطالعه قرار داد که این دو کانی در واقع در این دماها نیمه پایدارند.

۱-۴- کاربرد نانوسی‌م‌های سی‌لی‌کون

نانوسی‌م‌های سی‌لی‌کون دارای کاربردهای مختلفی چون ترانزیستورهای اثر می‌دان [۲]، سنسورهای شیمی‌ای [۳]، سلول‌های خورشیدی [۴ و ۵] می‌باشند.

۱-۵- رشد و مشخصه‌یابی نانوساختارهای مبتنی بر سی‌لی‌کون تهیه شده به روش

تبخیر حرارتی شیمی‌ای (CVD)

۱-۵-۱- سنتز با استفاده از پودر SiO به تنهایی

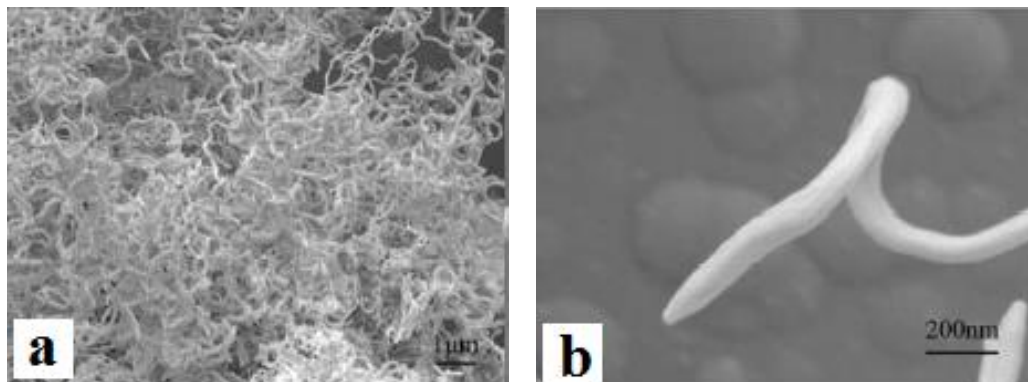
فنگ و همکاران [۶] از پودر SiO برای رشد نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون استفاده کرده‌اند. در این آزمایش، ویفر P-Si(111) به عنوان زیرلایه و گاز آرگون با شار ۱۰۰ sccm به عنوان گاز حامل در نظر گرفته شده است. دمای رشد 1100°C و مدت زمان رشد ۳ ساعت می‌باشد. شکل ۱-۴ تصاویر SEM^۲ نانوسی‌م‌های رشد یافته بر روی زیرلایه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد مقدار زی‌ادی نانوسی‌م با قطری در حدود ۱۰۰ nm، طول چند میکرومتر و سطحی صاف رشد یافته‌اند. در دمای 1100°C ، پودر SiO تصعید شده و توسط گاز آرگون به ناحیه‌ای که دمای کمتری دارد ($900-1000^{\circ}\text{C}$) منتقل می‌شود. در این ناحیه، اتم‌ها بازترکیب شده و طی واکنش زیر بر روی ویفر Si می‌نشینند.

¹ Chemical Vapor Deposition

² Scanning Electron Microscope

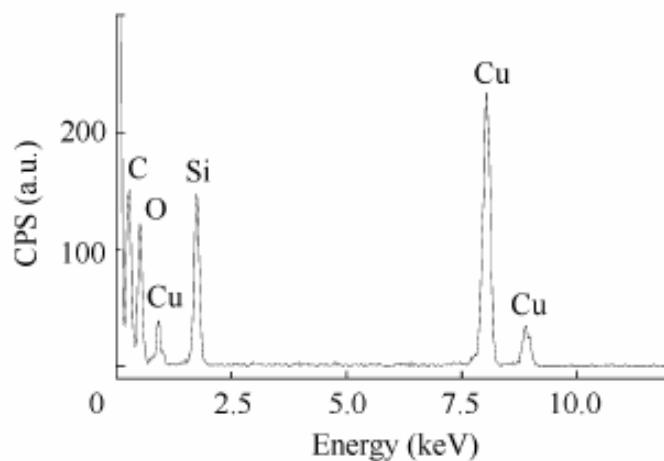


در نتیجه این بازترکیب، نانوذرات اکسید سیلیکون در مکان‌های کم انرژی ویفر سیلیکون مانند نواقص متمرکز می‌شوند. این نانوذرات هسته‌هایی برای شکل‌گیری نانوسی‌م‌ها هستند. با افزایش نانوذرات SiO_2 ، هسته‌ها بزرگ شده و تبدیل به سی‌م می‌شوند.



شکل ۴-۱: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون [۶].

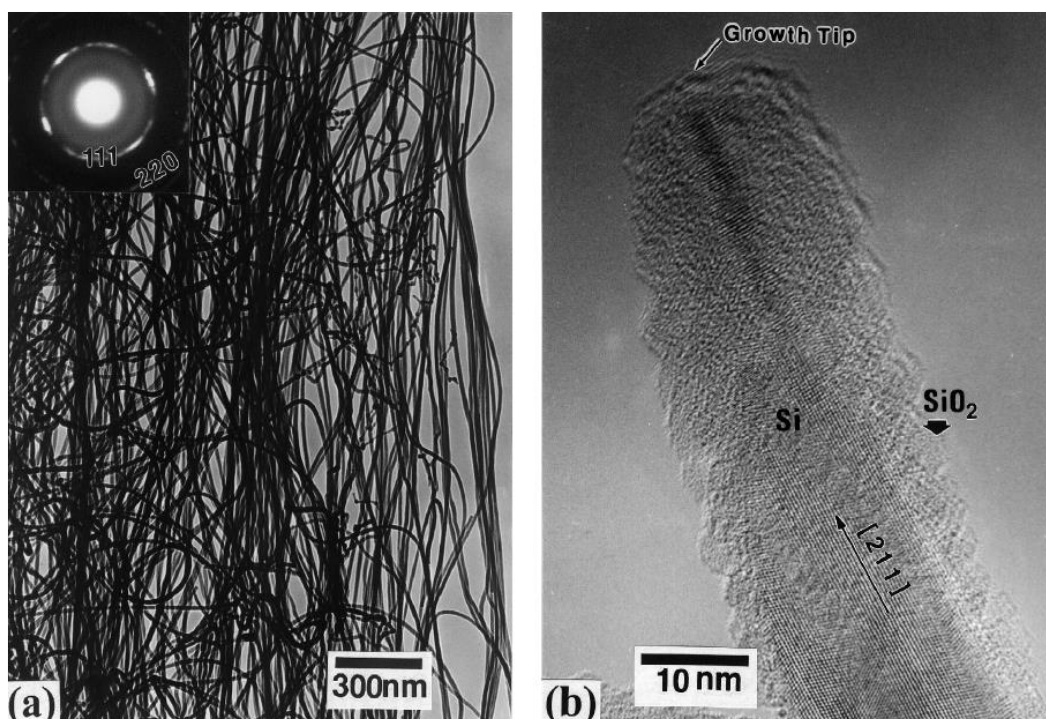
تصویر^۱ EDS (شکل ۵-۱) نشان می‌دهد نانوسی‌م‌ها ترکیبی از سیلیکون و اکسیژن با نسبت اتمی به ترتیب ۱ به ۲ می‌باشند.



شکل ۵-۱: تصویر EDS نانوسی‌م‌های سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون [۶].

¹ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

ژانگ و همکاران [۷] نانوسی‌م‌های سی‌لی‌کون را با استفاده از پودر SiO رشد داده‌اند. در این آزمایش، شار گاز آرگون ۵۰ sccm، دمای رشد ۱۲۰۰ °C و مدت زمان رشد ۵ ساعت می‌باشد. نانوسی‌م‌ها بر روی دی‌واره لوله (در ناحیه‌ای با دمای ۹۵۰-۹۲۰ °C) رشد یافته‌اند. شکل ۱-۶ تصویری TEM مربوط به نانوسی‌م‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. چنانچه پیداست نانوسی‌م‌ها از سطحی صاف و قطری بین ۶-۲۸ nm برخوردارند. تصویری ب نشان می‌دهد هر نانوسی‌م شامل یک هسته^۱ بلوری از جنس Si و یک پوسته^۲ آمورف از جنس SiO₂ می‌باشد.



شکل ۱-۶: تصویری TEM نانوسی‌م‌های سنتز شده بر روی دی‌واره لوله آلومینا [۷].

در طی تصعید، مولکول‌های SiO به صورت نانوجزیره‌هایی در فاز بخار با هم ترکیب شده و بر روی دی‌واره لوله آلومینا می‌نشینند. به علت عدم تجانس^۳، ترکیبی از Si و SiO₂ تشکیل شده و در انتها جدایی فاز به صورت هسته بلوری Si و پوسته آمورف SiO₂ اتفاق می‌افتد.

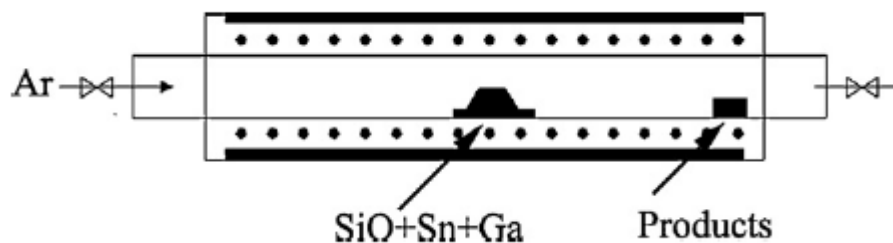
^۱ Core

^۲ Sheat

^۳ Disproportionation

۱-۵-۲- سنتز با استفاده از پودر SiO به همراه کاتالی‌زور

شاو و همکاران [۸] نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون را با استفاده از پودر SiO، Sn و Ga رشد داده‌اند. در این آزمایش، شار گاز آرگون ۱۵۰ sccm، فشار محفظه 10^{-2} torr و دی‌واره لوله آلومینا به عنوان زی‌رلایه در نظر گرفته شده است. ابتدا کوره تا دمای 1350°C با نرخ گرمایش $40 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ گرم شده و بعد از یک ساعت، دما تا 1050°C با نرخ سرمایش $1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ کاهش یافته و به مدت ۱۰ ساعت در این دما باقی می‌ماند. شکل ۷-۱ ترتیب قرارگیری مواد در این آزمایش را نشان می‌دهد.



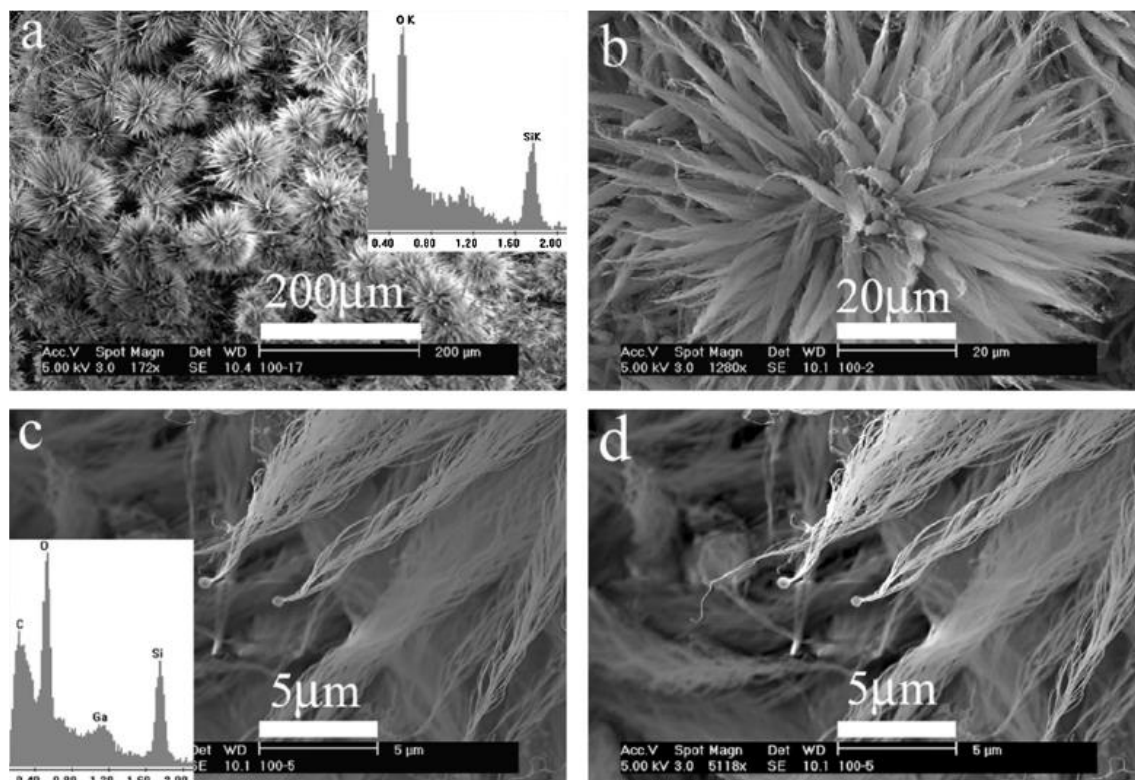
شکل ۷-۱: ترتیب قرارگیری مواد در لوله آلومینا [۸].

شکل ۸-۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. تصاویر حاکی از شکل‌گیری ساختارهای گل‌مانندی^۱ است به طوری که هر گلبه شامل چندین نانوسی‌م با قطر متوسط ۶۰ nm می‌باشد. تصویر EDS مربوط به گلبه‌ها، که در شکل ۸-۱-الف ضمیمه شده است، وجود عناصر Si و O با نسبت اتمی به ترتیب ۳۵ به ۶۵ را نشان می‌دهد. تصویر EDS ساختارهای توپی^۲ شکل، در شکل ۸-۱-پ ضمیمه شده است. این تصویر نشان می‌دهد در این

^۳ Flower like

^۲ Ball

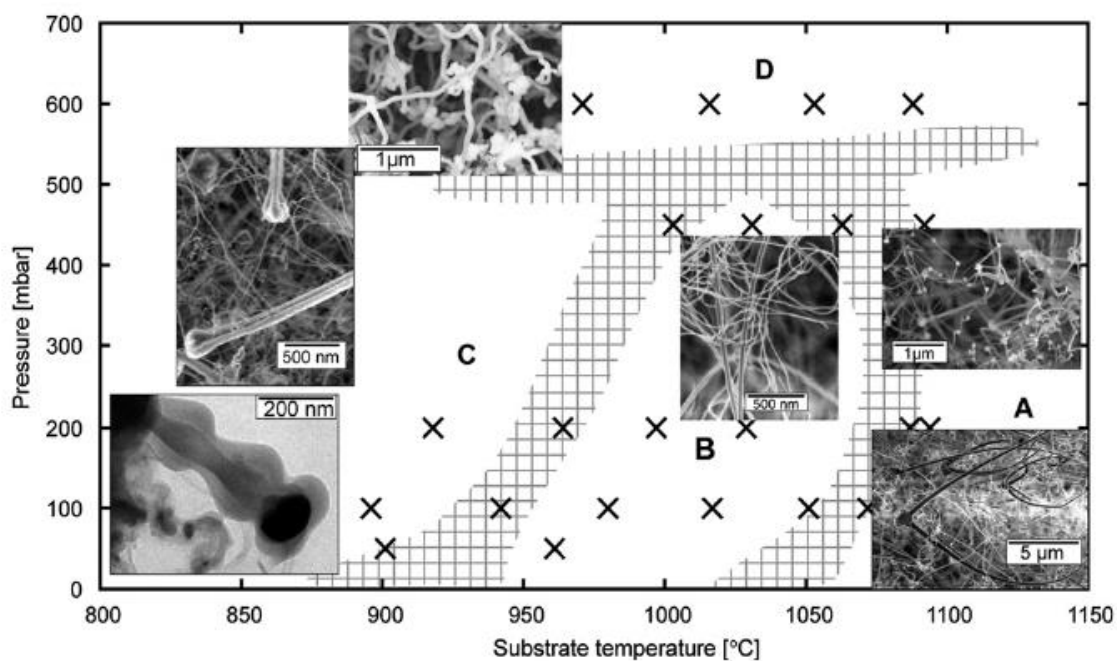
ساختارهای توپی شکل که به انتهای نانوسی‌م‌ها متصل‌اند عناصر Ga، Si و O با نسبت اتمی به ترتیب ۶:۳۳:۶۱ وجود دارند.



شکل ۸-۱: تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی دی‌واره لوله آلومینا در حضور پودر Sn، SiO₂ و Ga [۸].

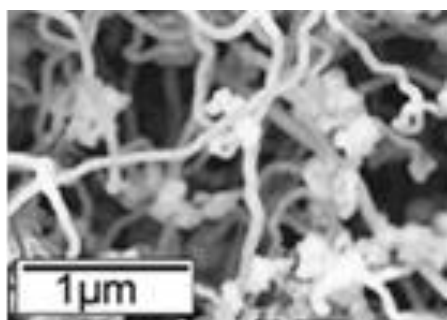
دوالد و همکاران [۹] از پودر مونوکسی‌د سیلیکون به عنوان چشمه سیلیکون استفاده کرده و تأثیر دمای زی‌رلایه را بر روی مورفولوژی و خواص ساختاری نانوسی‌م‌های سیلیکون بررسی کرده‌اند. در این آزمایش روی ویفر سیلیکون لایه‌ای از طلا به ضخامت ۶ nm لایه‌نشانی کرده و از آن به عنوان زی‌رلایه استفاده کرده‌اند. ۹۵٪ گاز آرگون همراه با ۵٪ گاز هیدروژن به عنوان گاز حامل استفاده شده است. هیدروژن فشار جزئی اکسیژن را کاهش داده و از اکسید شدن بیش از حد زی‌رلایه و سی‌م‌ها جلوگیری می‌کند. مدت زمان رشد در تمام آزمایشات ۲ ساعت و دما ۱۲۰۰ °C بوده است. شکل ۹-۱ تصاویر SEM نمونه‌ها در فشار و دمای زی‌رلایه‌ای متفاوت است.

نتایج نشان می‌دهد مورفولوژی سطح نانوسی‌م‌ها به دمای زیرلایه و فشار محیط وابسته می‌باشد.



شکل ۹-۱: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در فشار و دمای زیرلایه‌ای متفاوت. نواحی A, B, C و D و تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل مشخص شده است [۹].

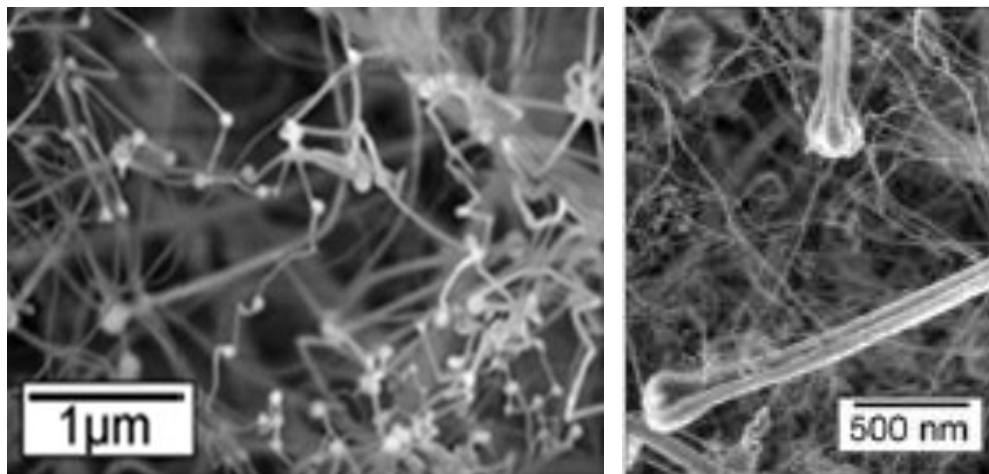
در فشارهای بالا (بیشتر از ۵۰۰ mbar) ساختارهایی مانند آنچه در شکل ۱۰-۱ نشان داده شده است، شکل گرفته‌اند (ناحیه D).



شکل ۱۰-۱: تصاویر SEM نانوساختارهای سنتز شده در ناحیه D [۹].

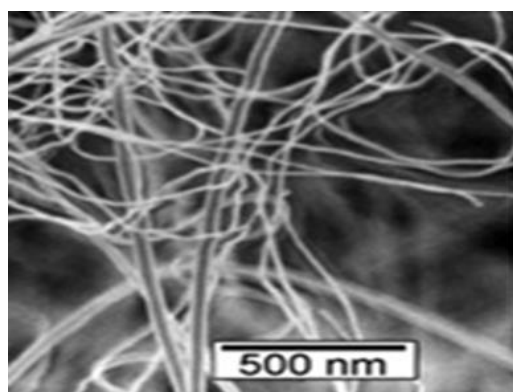
شکل ۱۱-۱ نشان می‌دهد در دمای زیرلایه‌ای کمتر از ۹۵۰°C نانوسی‌م‌های با سطح

مقطع گل^۱ مانند و قطر غیریکنواخت سنتز شده‌اند (ناحیه C). در دماهای بالاتر از 1060°C ساختارهای سنجاق^۲ مانند، شامل نانوسی‌م‌های متصل به کره‌های کوچک شکل گرفته‌اند (ناحیه A).



شکل ۱۱-۱: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در نواحی C (سمت راست) و A (سمت چپ) [۹].

در فشار بی‌شتر از ۴۰۰ mbar و دمای بین ۹۷۵ و 1050°C نانوسی‌م‌های مدنظر این گروه رشد یافته‌اند (ناحیه B). قطر نانوسی‌م‌ها در دو دسته قرار می‌گیرد: قطری یک دسته از نانوسی‌م‌ها بین ۵۰ تا ۲۵۰ nm و گروه دیگری قطری بین ۱۰ تا ۳۰ nm دارند و هر دو گروه دارای سطحی صاف می‌باشند (شکل ۱۲-۱).



شکل ۱۲-۱: تصویر SEM نانوسی‌م‌های سنتز شده در ناحیه B [۹].

^۱Rosette

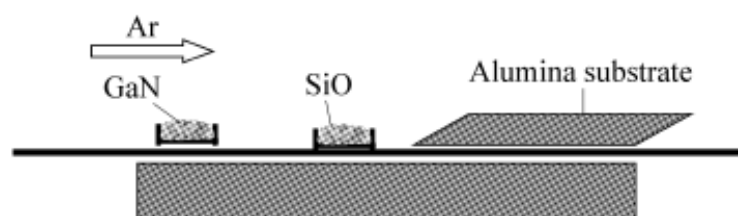
^۲ Pin

مکانی‌زم رشد در این روش به این صورت است که وقتی مولکول‌های SiO بر روی سطح قطرات طلا جذب می‌شوند، Si و SiO₂ طبق رابطه زیر تشکیل می‌شود:



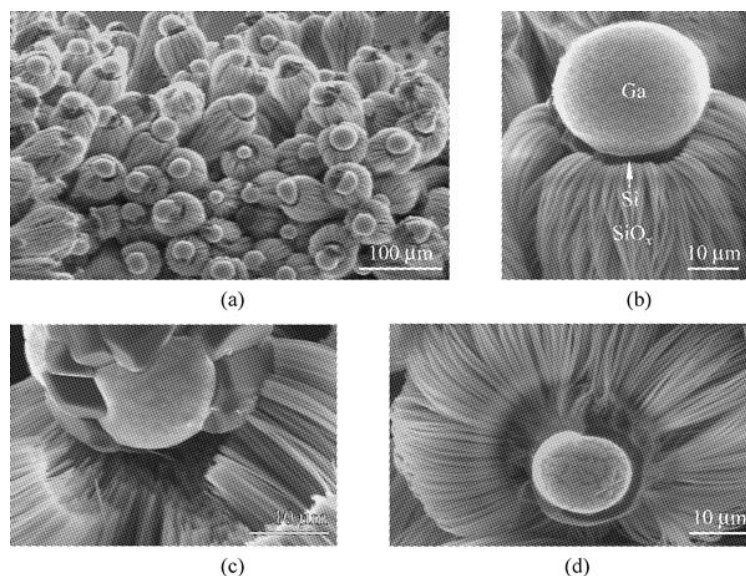
سیلیکون در قطره مایع طلا حل شدنی‌ست در حالی که اکسید سیلیکون حل نمی‌شود و تنها در امتداد سطح قطره حرکت می‌کند. پس از اشباع سیلیکون در قطره طلا، جزی‌ره‌های سیلیکون در محل فصل مشترک طلا و زیرلایه تشکیل شده و نانوسی‌م‌های سیلیکون رشد می‌یابند. مولکول‌های SiO₂ که بر روی سطح قطره طلا هستند، پوسته اکسید سیلیکون را اطراف هسته سیلیکون بلوری تشکیل می‌دهند. این گروه معتقدند به علت مقدار ناچیز SiO در این آزمایش، نانوسی‌م‌هایی با سطح صاف تنها در قسمت‌هایی از زیرلایه که با طلا لایه نشانی شده مشاهده گردیده و در سایر نواحی که کاتالی‌زور طلا حضور نداشته نانوسی‌می نیز رشد نیافته است. همچنین قطر نانوسی‌م‌ها به اندازه قطرات طلا بستگی دارد.

پن و همکاران [۱۰] به منظور رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون از پودر SiO و GaN استفاده کرده‌اند. در این آزمایش، آلومینا به عنوان زیرلایه و شار گاز حامل آرگون ۵۰ sccm بوده و پودر SiO در دمای ۱۳۵۰ °C و پودر GaN در دمای ۱۱۵۰ °C قرار گرفته است. شکل ۱-۱۳ ترتیب قرارگیری مواد در درون لوله را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۳: ترتیب قرارگیری مواد در لوله آلومینا برای رشد نانوسی‌م‌های SiO₂ [۱۰].

شکل ۱-۱۴: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. در بالای این ساختار هویج^۱ مانند، یک قطره گالی‌م مایع با قطر ۱۰ تا ۳۰ μm حضور دارد. زیر قطره گالی‌م یک حلقه بلوری سی‌لی‌کون قرار دارد و بخش انتهایی این ساختار، دسته‌های نانوسی‌م اکسید سی‌لی‌کون آمورف متصل شده‌اند.



شکل ۱-۱۴: تصاویر SEM نانوساختارهای رشد یافته در حضور پودر GaN و SiO در بزرگنمایی مختلف [۱۰].

گالی‌م فلزی است با دمای ذوب پایینی که نقش مؤثری در رشد نانوسی‌م‌های متراکم اکسید سی‌لی‌کون دارد. در دمای بالا، پودر GaN به صورت بخار داغ N_2 و Ga تجزیه شده و بخار گالی‌م به سرعت به صورت خوشه‌های کوچک متراکم می‌شود. خوشه‌های Ga با اتم‌های Si حاصل از تصعید پودر SiO برخورد کرده و مخلوط اتم‌های Si و خوشه‌های Ga توسط گاز حامل به انتهای لوله سوق داده می‌شوند. در این مرحله بخار درون لوله، شامل اکسیژن، گالی‌م و سی‌لی‌کون است. قطره گالی‌م، سی‌لی‌کون موجود را جذب کرده و هنگامی که غلظت Si و O در قطره گالی‌م به اندازه کافی باشد، اکسیژن با سی‌لی‌کون واکنش خواهد داد و نانوذرات اکسید سی‌لی‌کون بر روی قطره Ga

¹ Carrot

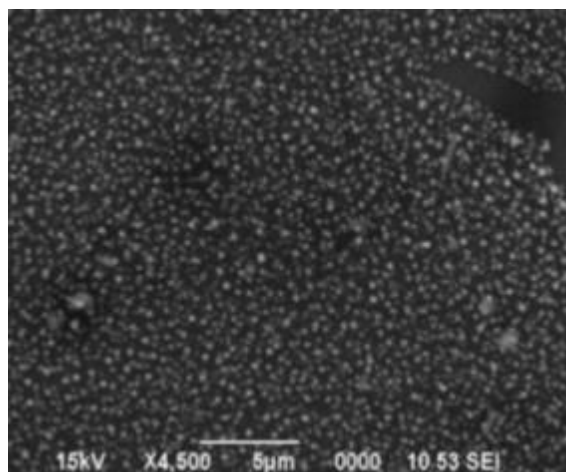
تشکیل خواهد شد. واکنش اکسیژن با سیلیکون ناشی از قوی‌تر بودن پیوند Si-O (kJ/mol) (۱۸۵) در مقایسه با پیوند Ga-O (kJ/mol) (۵۹) می‌باشد. این نانوذرات، مکانی برای رشد نانوسی‌م‌ها هستند. قطره گالی‌م با جذب سیلیکون از بخار موجود در محفظه، بزرگ و بزرگتر می‌شود و در ضمن رشد نانوسی‌م‌ها، این قطره از سطح زی‌رلایه دور می‌شود.

۱-۵-۳- سنتز با استفاده از کاتالی‌زور بر روی وی‌فر سیلیکون

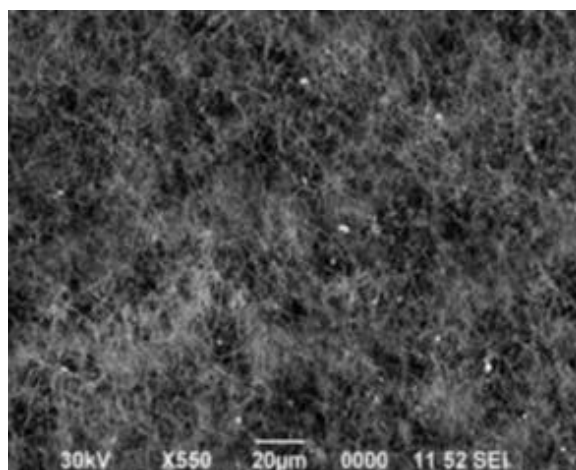
برای رشد نانوسی‌م اکسید سیلیکون از کاتالی‌زورهای مختلفی مانند نی‌کل [۱۱-۱۲]، طلا [۱۳]، پالادی‌م-طلا [۱۴]، مس [۱۵]، اکسید گالی‌م و اکسید قلع [۱۶]، کلرید قلع [۱۷]، اکسید وانادی‌م [۱۸]، آهن [۱۹-۲۰-۲۱]، گالی‌م - ایندیموم [۲۲] و قلع [۲۳] استفاده شده است که در ادامه به شرح بعضی خواهی‌م پرداخت.

الف - کاتالی‌زور نی‌کل و طلا و بررسی اثر دمای رشد

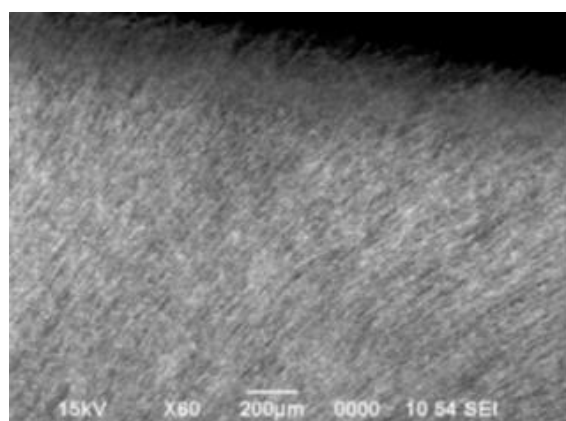
دوری و همکاران [۱۱] اثر تغییری‌ر دما را بر مورفولوژی سطح نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون بررسی کردند. این گروه در آزمایش خود از عنصر نی‌کل به عنوان کاتالی‌زور استفاده کردند؛ به این صورت که روی وی‌فر سیلیکون نوع p را به ضخامت ۴۰ nm نی‌کل لایه‌نشانی کردند. این گروه، مورفولوژی سطح نانوسی‌م‌ها را در سه دمای 1000°C ، 1100°C ، 1200°C بررسی کردند. برای گاز حامل، از آرگون همراه با ۳ درصد اکسیژن استفاده شده است. شکل ۱-۱۵ و ۱-۱۶ و ۱-۱۷ تصاویر SEM نانو ساختارهای سنتز شده در دماهای یاد شده است که در همه موارد زمان رشد یک ساعت بوده است. در دمای 1000°C (شکل ۱-۱۵) نانوسی‌می شکل نگرفته در حالی‌که در دمای 1100°C (شکل ۱-۱۶) نانوسی‌م‌ها شروع به شکل‌گیری نموده‌اند، سرانجام در دمای 1200°C (شکل ۱-۱۷) نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون به طور یکنواخت رشد یافته‌اند.



شکل ۱-۱۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید سیلیکون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای ۱۰۰۰°C [۱۱].



شکل ۱-۱۶: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای ۱۱۰۰°C [۱۱].

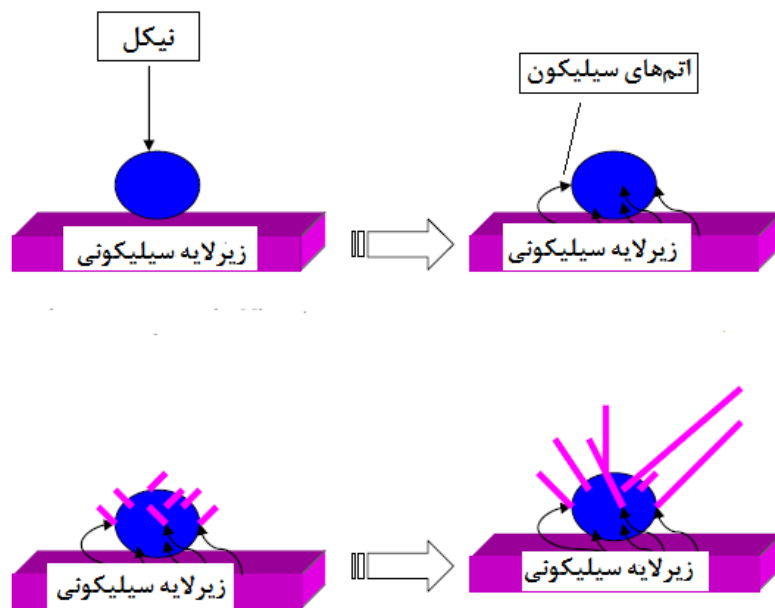


شکل ۱-۱۷: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون بر روی زیرلایه Si/Ni در دمای ۱۲۰۰°C [۱۱].

شکل ۱-۱۸ مراحل رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون را با حضور جزی‌ره‌هایی از فلز

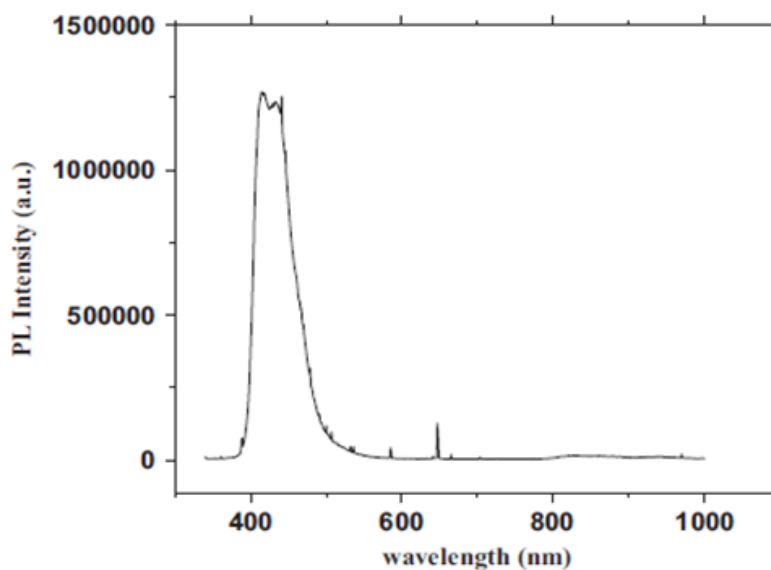
نی‌کل نشان می‌دهد: ابتدا در دمای بالا قطرات مایع نی‌کل بر روی زیرلایه سیلیکون تشکیل

می‌شوند. سپس اتم‌های سیلیکون در قطرات مایع نیکل پخش شده و به سطح قطره می‌رسند. در پای‌ان تعداد زیادی اتم سیلیکون روی هم انباشته و قطره به حالت اشباع رسی‌ده و سی‌م‌ها شکل می‌گیرند. سی‌م‌ها به طور مستقیم رشد یافته و ناگهان تغییری در جهت داده و دوباره در مسیر مستقیم رشد پیدا کردند و ذرات کاتالیست، تنها در انتهای سی‌م‌ها حضور دارند.



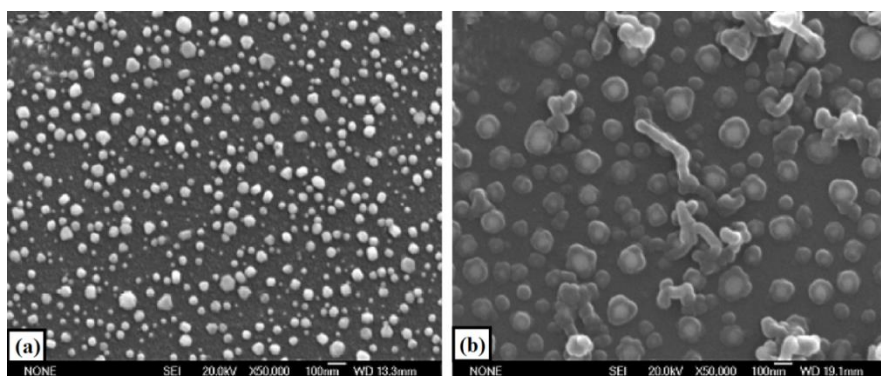
شکل ۱۸-۱: مکانیسم رشد نانوسیم‌های اکسید سیلیکون [۱۲].

طیف فوتولومینسانس نمونه سنتز شده در دمای 1200°C (شکل ۱۷-۱) در دمای اتاق با طول موج برانگیزش 325 nm اندازه‌گیری و دو قله در ناحیه مرئی مشاهده شده است، یک قله در 412 nm (3 eV) و دیگری در 438 nm (2.7 eV). این دو قله، بسیاری از باریک بوده و به علت هم‌پوشی، یک قله قوی ایجاد کرده‌اند (شکل ۱۹-۱).



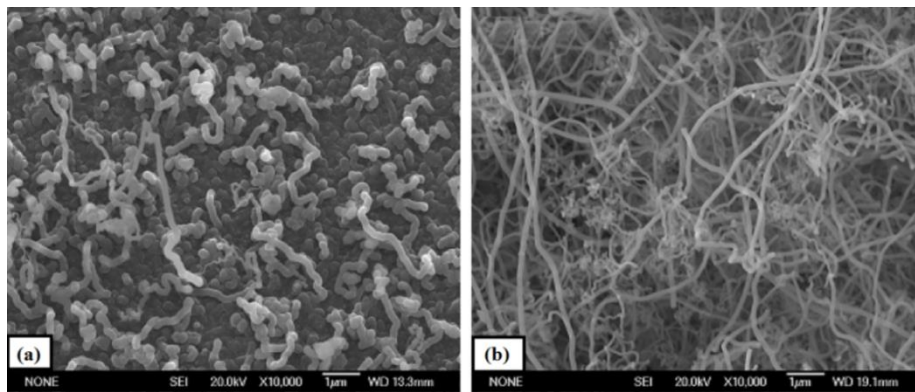
شکل ۱-۱۹: طیف PL نانوسیم‌های اکسید سیلیکون [۱۲].

پارک و همکاران [۱۴] برای رشد نانوسیم‌های اکسید سیلیکون از سه دمای 1000°C ، 1050°C و 1100°C استفاده کردند. در این آزمایش‌ها بر روی ویفر سیلیکون، لایه‌ای از طلا و آلیاژ پالادی-طلا به ضخامت ۳ nm لایه نشانی شده، مدت زمان رشد ۹۰ min و فشار ۷۶۰ torr (فشار جو) بوده و گاز آرگون با شار ۵۰ sccm به عنوان گاز حامل استفاده شده است. شکل زیر مورفولوژی سطح نمونه‌ها در دمای رشد 1000°C می‌باشد. بر روی ویفر Si/Au نانوجزی‌ره‌های طلا با ضخامت ۱۰ تا ۸۰ nm و روی ویفر Si/Pd-Au نانوجزی‌ره‌های طلا-پالادی-سیلیکونواختی با ضخامت ۱۰۰ nm شکل گرفته‌اند.

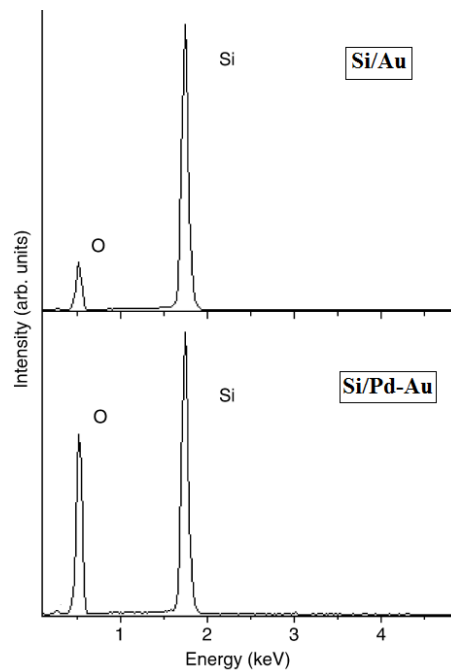


شکل ۱-۲۰: تصویری SEM نمونه‌های رشد یافته در دمای 1000°C بر روی (a) Si/Au، (b) Si/Pd-Au [۱۴].

در دمای 1050°C ، تصاویر SEM (شکل ۱-۲۱) نشان می‌دهند نانوسیم‌های SiO_x با قطر حدود 100 nm بر روی زیرلایه Pd-Au/Si تشکیل شده‌اند، در حالی که بر روی زیرلایه Au/Si نانوسیم‌های کمی به طول چند میکرومتر مشاهده می‌شود. نتایج طیف EDS نمونه (شکل ۱-۲۲) نشان می‌دهد در نانوسیم‌های رشد یافته بر روی زیرلایه Si/Au نسبت اتمی سیلیکون به اکسیژن بیشتر از $\frac{1}{2}$ و در نانوسیم‌های سنتز شده بر روی زیرلایه Si/Pd-Au این نسبت نزدیک به $\frac{1}{2}$ است که نشان دهنده رشد نانوسیم‌های اکسید سیلیکون بر روی این زیرلایه می‌باشد.

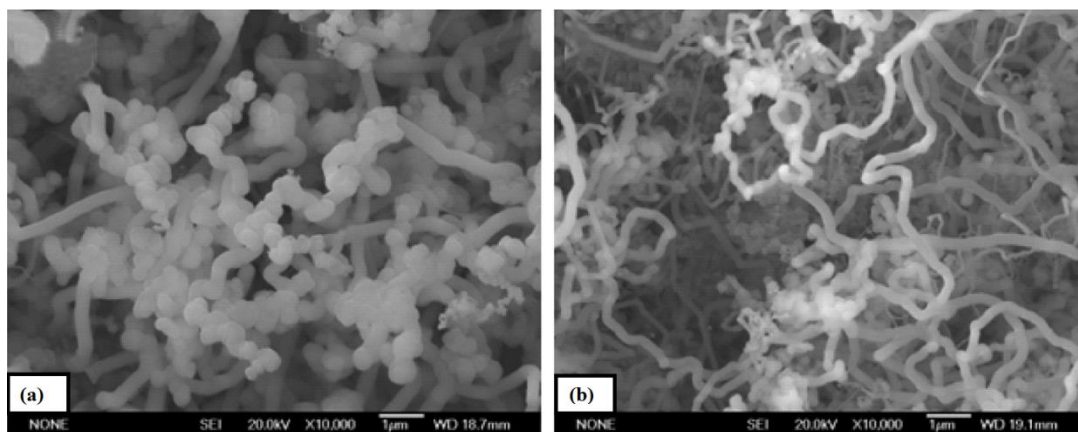


شکل ۱-۲۱: تصاویر SEM نانوسیم‌های رشد یافته در دمای 1050°C بر روی (a) Si/Au ، (b) Si/Pd-Au . [۱۴]

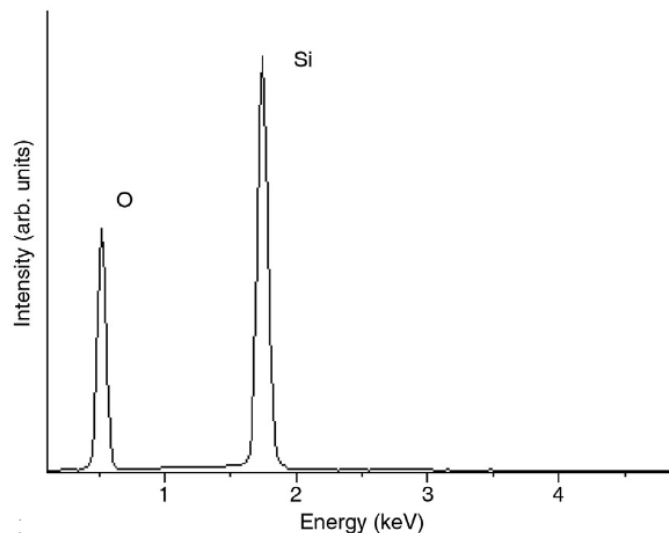


شکل ۲۲-۱: تصاویر EDS نمونه‌های سنتز شده در دمای 1050°C [۱۴].

وقتی دمای رشد برابر 1100°C بوده نانوسی‌م‌های SiO_x به خوبی روی هر دو زیرلایه تشکیل شده است. قطر نانوسی‌م‌های رشد یافته بر روی زیرلایه Si/Au کمتر از ۴۰۰ nm و قطر نانوسی‌م‌های سنتز شده بر روی زیرلایه Si/Pd-Au کمتر از ۲۰۰ nm بوده است (شکل ۲۳-۱). تصاویر EDS مؤید آن است که در هر دو نمونه نسبت اتمی سیلیکون به اکسیژن ۱ به ۲ می‌باشد.



شکل ۲۳-۱: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های رشد یافته در دمای 1100°C بر روی (a) Si/Au، (b) Si/Pd-Au [۱۴].

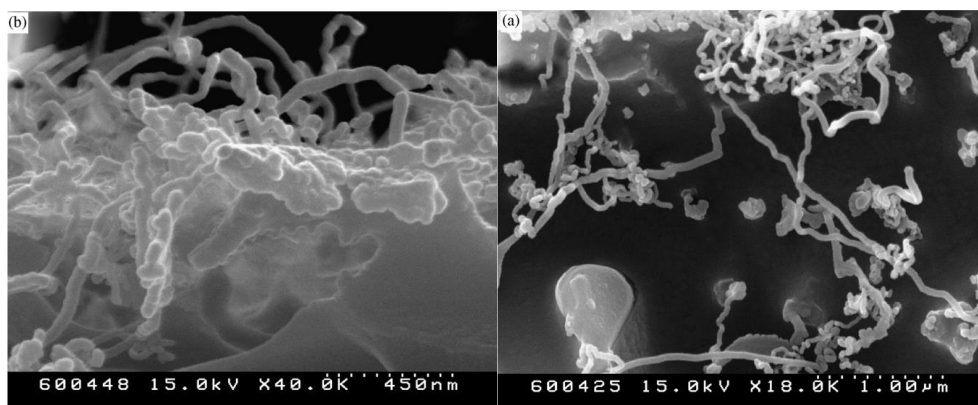


شکل ۱-۲۴: تصویری EDS نانوسی‌م‌های SiO_x در دمای 1100°C بر روی هر دو زیرلایه [۱۴].

در دمای بالاتر از نقطه ذوب طلای خالص قطرات آلی‌اژی Au-Si بی‌شتی تولید می‌شود. به علت حلالیت بالای سیلیکون در قطره آلی‌اژی Au-Si مقدار زیادی اتم‌های سیلیکون از طریق فصل مشترک در قطره پخش می‌شوند. اشباع سیلیکون در قطره آلی‌اژی مایع باعث رشد نانوسی‌م‌های SiO_x در دمای بالاتر می‌شود.

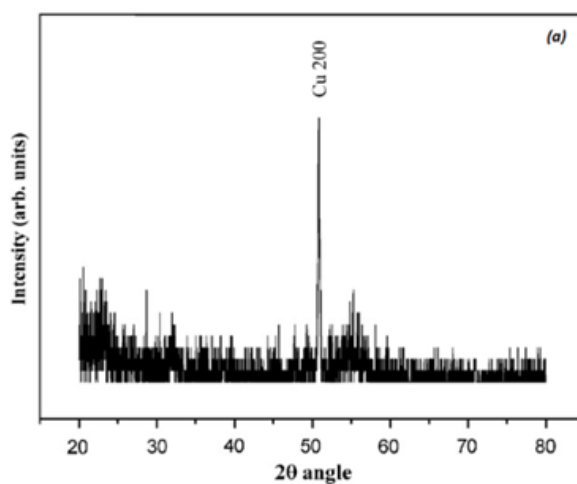
ب- کاتالی‌زور مس و بررسی اثر ضخامت

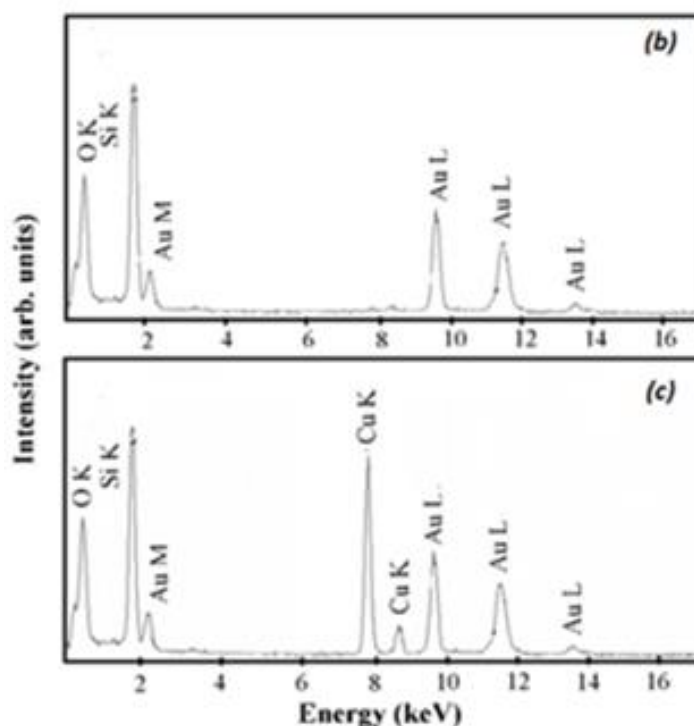
کی‌م و همکاران [۱۵] از فلز مس برای رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون استفاده کردند. به این صورت که روی ویفر سیلیکون را به ضخامت ۱۵ تا ۶۰ nm مس لایه‌نشانی کردند. این آزمایش در فشار ۳۰۰ mtorr، دمای 1000°C ، گاز حامل آرگون همراه با ۳/۱ درصد اکسیژن و مدت زمان رشد ۲ ساعت انجام شده است. شکل ۱-۲۵ (سمت راست) تصویری SEM نانوسی‌م‌های رشد یافته را نشان می‌دهد. قطر نانوسی‌م‌ها بین ۲۰ تا ۸۰ nm است. تصویری سمت چپ فصل مشترک زیرلایه و نانوسی‌م‌هاست که نشان می‌دهد نانوسی‌م‌ها از زیرلایه سرچشمه گرفته‌اند.



شکل ۱-۲۵: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون [۱۵].

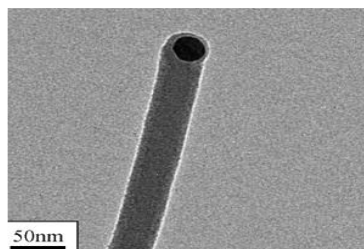
شکل ۱-۲۶ تصاویر طیف‌های XRD و EDS نمونه‌ها را نشان می‌دهد. قله موجود در تصویر XRD مربوط به مس لایه نشانی شده بر روی زی‌رلایه است؛ این تصویر نشان دهنده طبیعت آمورف نمونه‌ها است. اندازه‌گیری EDS وجود Si و O در نانوسی‌م‌ها و Si و O در Cu در سر نانوسی‌م‌ها را نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به طلا در تصویر EDS ناشی از توری طلا در دستگاه می‌باشد.





شکل ۱-۲۶: (a) طیف XRD، (b) طیف EDS نانوسی، (c) طیف EDS سر نانوسی [۱۵].

تصویر TEM (شکل ۱-۲۷)، ذرات مس در سر نانوسی و همچنین سطح صاف آن‌ها را نشان می‌دهد.

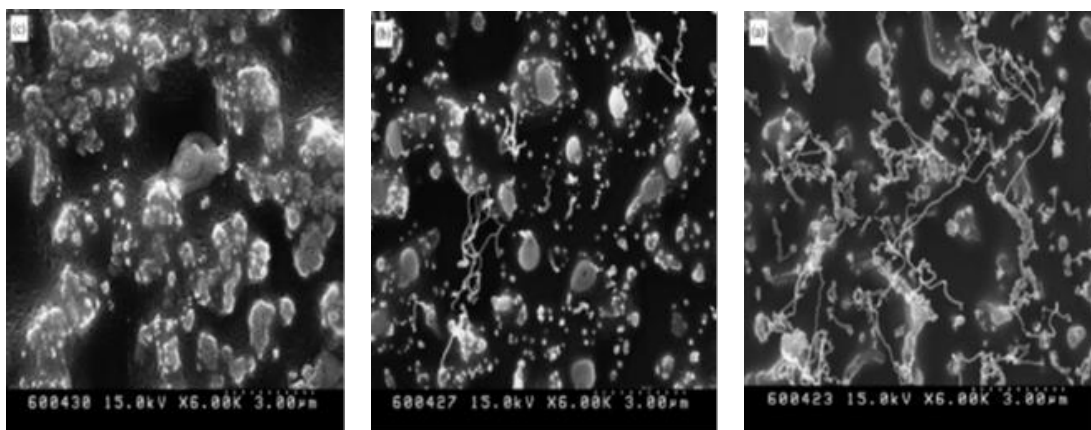


شکل ۱-۲۷: تصویر TEM نانوسی های اکسید سیلیکون در حضور مس [۱۵].

مراحل تشکیل نانوسی عبارت است از: ۱- در اثر حرارت، بر روی سطح زیرلایه قطرات مایع Si/Cu تشکیل می‌شوند. ۲- این قطرات مکانی مناسب برای هسته‌بندی می‌باشند و به راحتی اکسیژن را جذب می‌کنند. همچنان که قطره‌ها اشباع می‌شوند، نانوسی‌های آمورف SiO_x از طریق واکنش بین سیلیکون و اکسیژن تشکیل می‌شوند. ۳- با حل شدن پیوسته Si و O درون این نانوذرات، تراکم نانوسی‌های SiO_x افزایش می‌یابد.

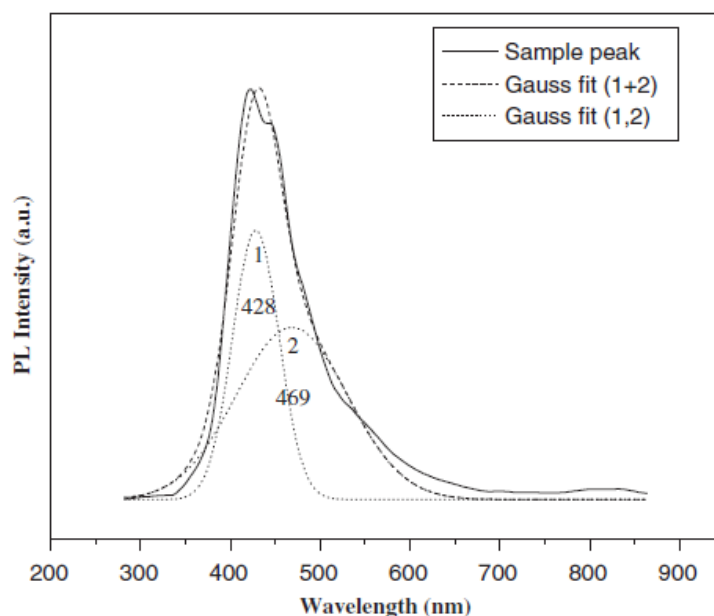
به منظور مطالعه نقش مس در رشد نانوسی‌ها ضخامت مس از ۱۵ تا ۶۰ nm تغیری داده

شده که نتایج در تصاویر ۱-۲۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۲۸: تصاویر SEM نانوساختارها در حضور مس با ضخامت راست (۱۵ nm وسط) ۳۰ nm (چپ) ۶۰ nm [۱۵].

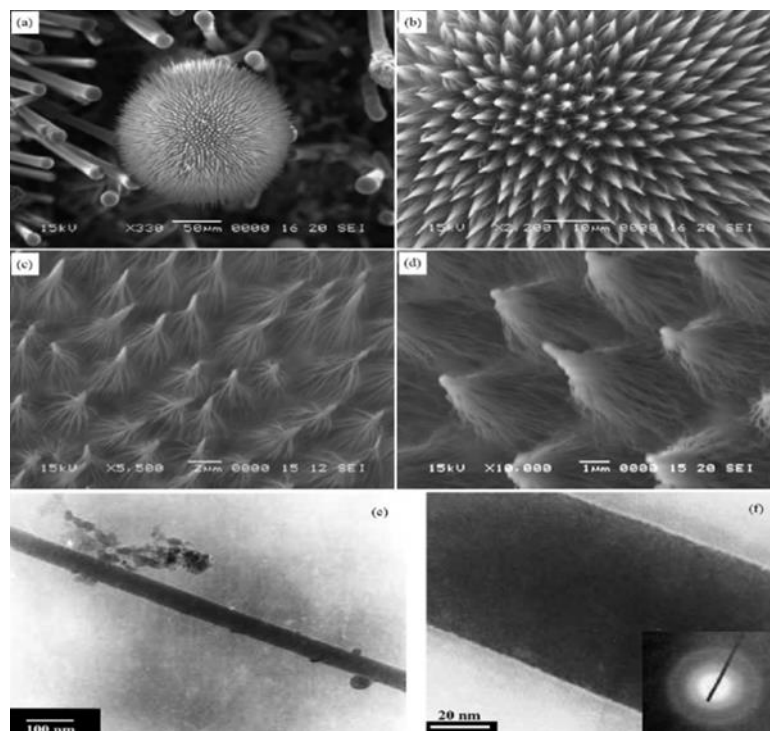
به ازای ضخامت ۱۵ nm مس، دسته‌هایی از نانوسیم‌ها حضور دارند در حالی که به ازای ۶۰ جزیره‌های بزرگی تشکیل شده است و در ضخامت ۳۰ نانومتری لایه مس، نانوسیم‌های ناچیزی شروع به رشد کرده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت مس نانوسیم‌های کمتری رشد یافته‌اند. در ضخامت کمتر، وقتی مس تا 1000°C گرم می‌شود جزیره‌هایی با فواصل زیاد از هم شکل می‌گیرند که محل مناسبی برای رشد نانوسیم‌ها هستند اما در ضخامت‌های بیشتر، چگالی جزیره‌ها افزایش یافته و ساختارهای خوشه مانند تشکیل می‌شود. شکل ۱-۲۹ طیف PL نمونه‌های رشد یافته در دمای اتاق است که دو قله اصلی در ناحیه مرئی (۴۲۸ nm و ۴۶۹ nm) مشاهده می‌شود. گسیل آبی مشابهی که مکان قله آن در بازه ۴۱۴ nm تا ۴۷۰ nm می‌باشد توسط گروه‌های تحقیقاتی دیگری گزارش شده است که آن را ناشی از تهی‌جای اکسیژن دانسته‌اند [۲۱ و ۲۴]. این گروه نیز گسیل آبی نانوسیم‌های SiO_x در این آزمایش را مربوط به ناکاملی‌های اکسیژن گزارش کرده‌اند.



شکل ۱-۲۹: طیف PL نانوسی‌م‌های SiO_x [۱۵].

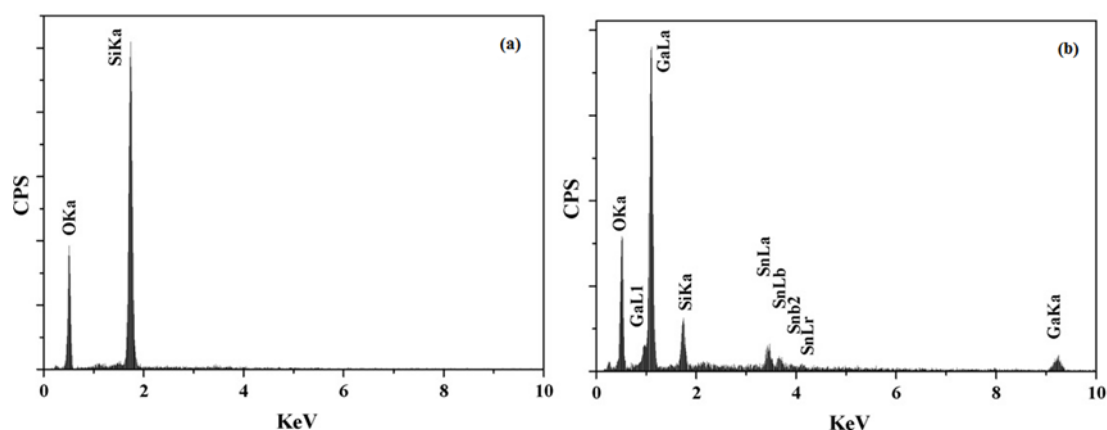
ج- کاتالی‌زور اکسید قلع و اکسید گالی‌م و بررسی اثر فاصله

ژانگ و همکاران [۱۶] نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون را در سه فاصله ۵، ۸ و ۱۰ cm با استفاده از نانو ذرات اکسید قلع، اکسید گالی‌م و پودر گرافیت رشد داده‌اند. در این آزمایش، زی‌رلایه: وی‌فر سیلیکون نوع p، گاز حامل: آرگون/اکسیژن با نسبت ۴ به ۱ (شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm)، دمای رشد: 1200°C و زمان رشد: ۲ ساعت می‌باشد. روی زی‌رلایه‌ای که در فاصله ۵ cm از مرکز تیوپ قرار گرفته است کره‌های سفید رنگی که قطر آن‌ها نزدیک به $200\text{ }\mu\text{m}$ است شکل گرفته‌اند. شکل ۱-۳۰ تصاویر SEM به همراه تصاویر TEM (با بزرگنمایی بی‌شتر) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون به طور منظم و دسته‌ای روی این کره رشد یافته‌اند. با توجه به تصاویر TEM ملاحظه می‌شود که قطر می‌انگین نانوسی‌م‌ها در حدود ۶۰ nm است.



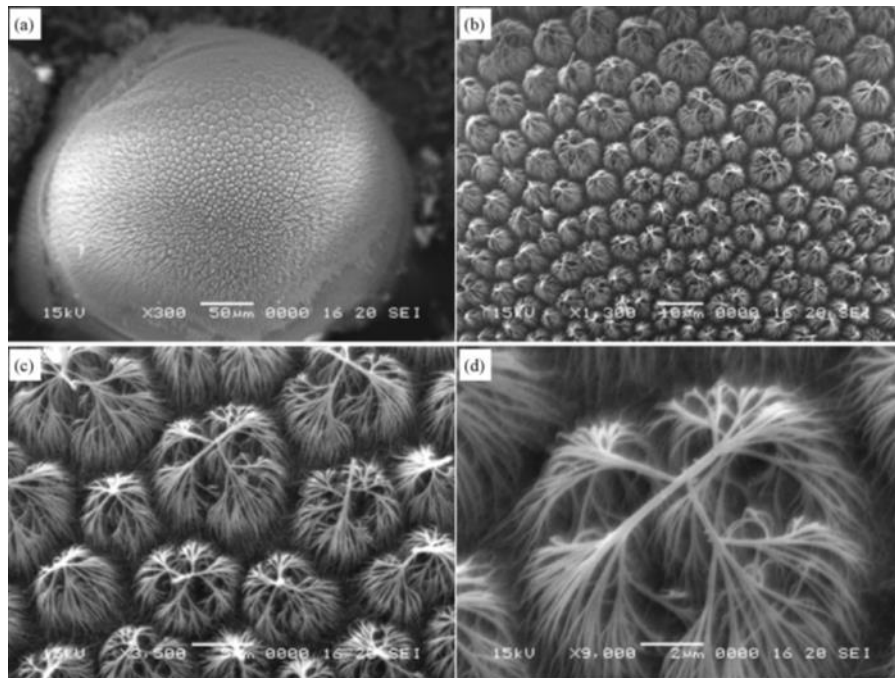
شکل ۱-۳۰: (a) تصویری SEM کره (b-d) تصاویری SEM سی‌م‌های سوزنی شکل روی قسمت کره مانند (e-f) تصاویری TEM نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون [۱۶].

تصویری EDS نمونه‌ها نشانگر آن است که نانوسی‌م‌ها شامل اکسیژن و سی‌لی‌کون و نواحی کره مانند شامل عناصر اکسیژن، سی‌لی‌کون، گالی‌م و قلع به ترتیب با نسبت ۳۸/۶: ۱۲/۱: ۴۴/۵: ۴/۸ می‌باشد که مشاهده می‌شود نسبت Ga به Sn ۹/۲۷ به ۱ است که مقدار ناچیز قلع در کره را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳۱: (a) تصویری EDS (b) ساختار کره مانند [۱۶].

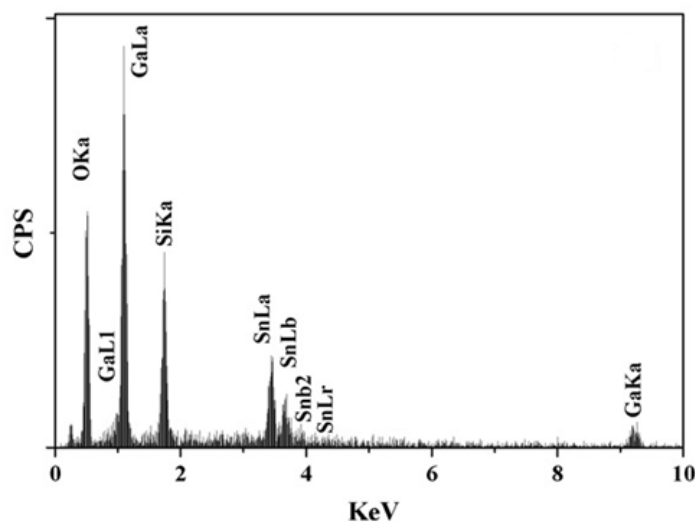
در فاصله ۸ cm از مرکز لوله ساختارهای جالبی تشکیل شده‌اند (شکل ۱-۳۲). نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون از کره Ga-Sn به صورت دسته‌ای شروع به رشد کرده‌اند.



شکل ۱-۳۲: تصویر SEM نانوساختارهای رشد یافته در فاصله ۸ cm از بوته [۱۶].

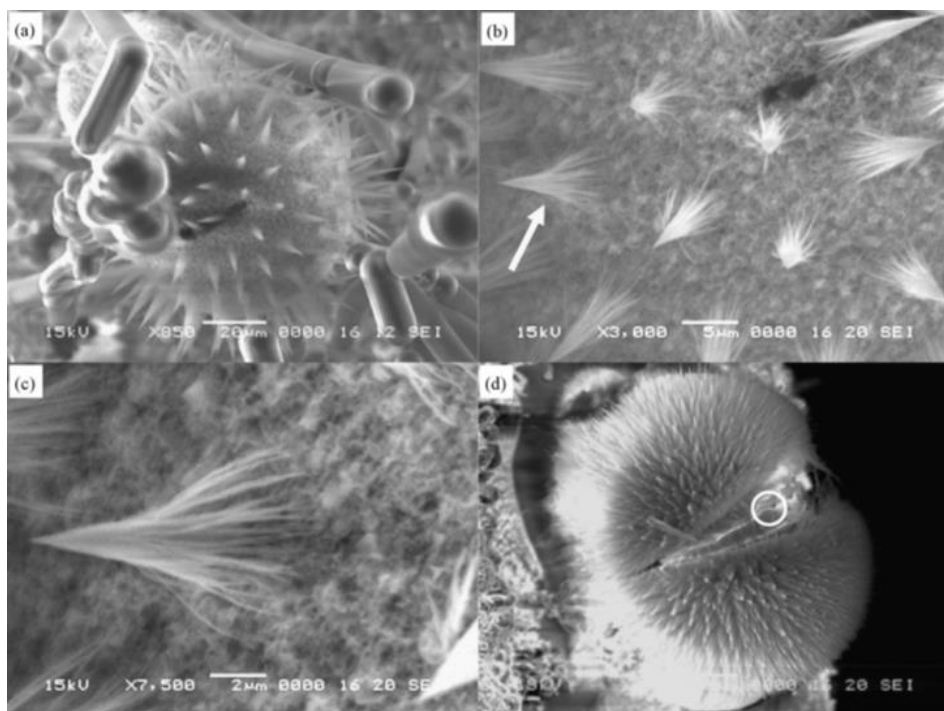
با توجه به طیف EDS نمونه‌ها (شکل ۱-۳۳) نانوساختارهای قاصدک مانند تنها شامل عناصر اکسیژن و سی‌لی‌کون هستند. قسمت‌های کره‌ای شکل شامل عناصر اکسیژن، سی‌لی‌کون، گالی‌م و قلع با نسبت به ترتیب ۳۷/۵۸، ۱۴/۲، ۳۷/۶۳ و ۱۰/۵۹ می‌باشد. نسبت گالی‌م و قلع ۳/۵۵ به ۱ است که بیان می‌کند مقدار قلع افزایش یافته است. این نتایج نشان می‌دهند آلیاژ گالی‌م-قلع نقش مهمی در شکل‌گیری نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون با ساختاری متفاوت دارد. تصویر HRTEM^۱ نمونه‌ها نشانگر آمورف بودن نانوسی‌م‌های اکسید سی‌لی‌کون بوده است.

^۱ High Resolution Transmission Electron Microscope

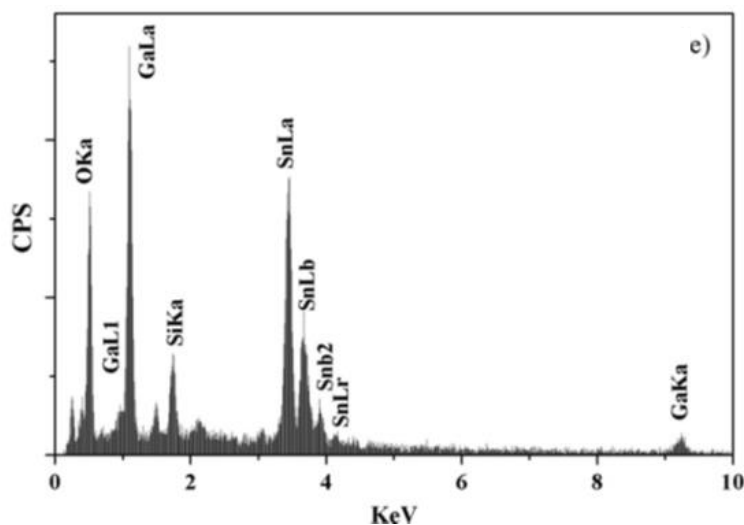


شکل ۱-۳۳: تصویری EDS ساختار کره‌ای شکل [۱۶].

در فاصله دورتری یعنی ۱۰ cm، نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون روی بخشی از کره شروع به رشد کرده‌اند. در نتیجه چگالی شبکه نانوسی‌م‌ها کمتر شده است (شکل ۱-۳۴). آنالیز عنصری کره نشان می‌دهد عناصر اکسیژن، سیلیکون، گالیوم و قلع با نسبت ۳۲/۵۲، ۵/۵۶، ۳۳/۵۱ و ۲۸/۴۱ حضور دارند. نسبت گالیوم به قلع ۱/۱۸ به ۱ است که تقریباً مقدار Sn با Ga برابر می‌باشد (شکل ۱-۳۵).



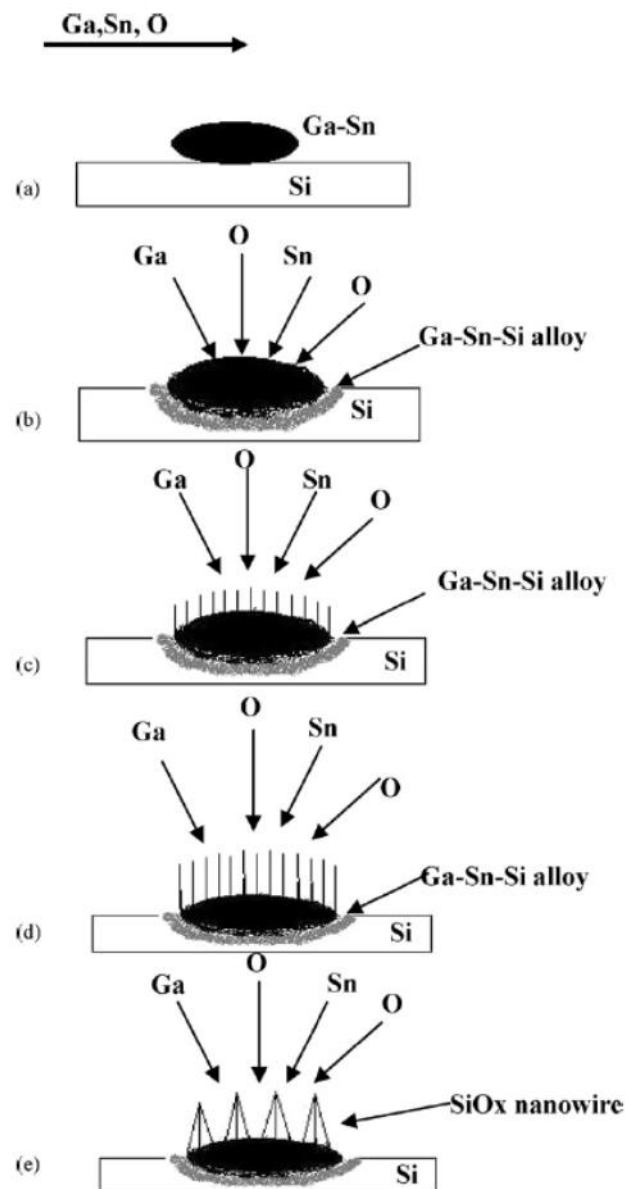
شکل ۱-۳۴: تصاویر SEM نانوساختارهای سنتز شده در فاصله ۱۰ cm [۱۶].



شکل ۱-۳۵: تصویر EDS ساختار کره مانند [۱۶].

مکانی‌زم رشد در این مورد به این صورت است که ابتدا Ga_2O_3 و SnO_2 توسط پودر گرافیت تجزیه شده و در دمای بالا بخار Ga و Sn تولید می‌کنند. سپس این بخار گالیوم و قلع به سرعت چگالی‌ده شده و خوشه‌های قطرات آلیاژی Ga-Sn مایع ایجاد می‌شود. این خوشه Ga-Sn بر روی ویفر سیلیکون می‌نشیند و کره‌هایی از Ga-Sn بر روی زیرلایه شکل می‌گیرد. ویفر

سیلیکون در آلیاژ Ga-Sn حل شده و از طریق واکنش با اکسیژن اکسید تولید می‌کند. از آنجایی که اکسید سیلیکون در قطره داغ آلیاژی گالیوم-قلع غی‌ر قابل حل است، SiO_2 خارج از محلول رسوب می‌کند. هنگامی که چگالی اکسید سیلیکون به اندازه کافی باشد، بر روی قطره Ga-Sn نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون شکل می‌گیرند. شکل ۱-۳۶ این مراحل را به تصوی‌ر کشیده است.



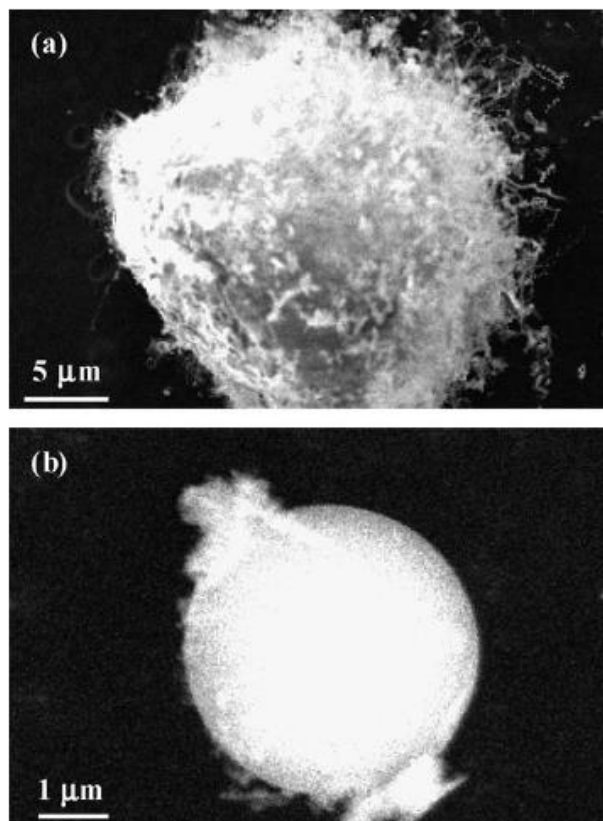
شکل ۱-۳۶: مراحل رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون در حضور نانو ذرات اکسید قلع، اکسید گالیوم و پودر گرافیت به عنوان کاتالی‌روز [۱۶].

د- کاتالی‌زور کلری د قلع

ژانگ و همکاران [۱۷] از پودر SnCl_2 برای رشد نانوسی‌م‌های SiO_2 استفاده کرده‌اند. در این آزمایش، زی‌رلایه: وی‌فر سی‌لی‌کون نوع P، مدت زمان رشد: ۲ ساعت، دما: 950°C و گاز حامل ترکیبی از آرگون و اکسیژن با نسبت به ترتیب ۴ به ۱ (شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm) در نظر گرفته شده است.

همچنین پودر SnCl_2 در مرکز لوله و فاصله زی‌رلایه تا پودر ۵ cm می‌باشد. شکل ۱-۳۷ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده می‌باشد. قسمت الف ساختار توپی شکل سفید رنگی با قطر چند میکرومتر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد بعد از این که لایه کرک^۱ مانند برداشته شده، مرکز ساختار توپی شکل با کره جامدی اشغال شده است.

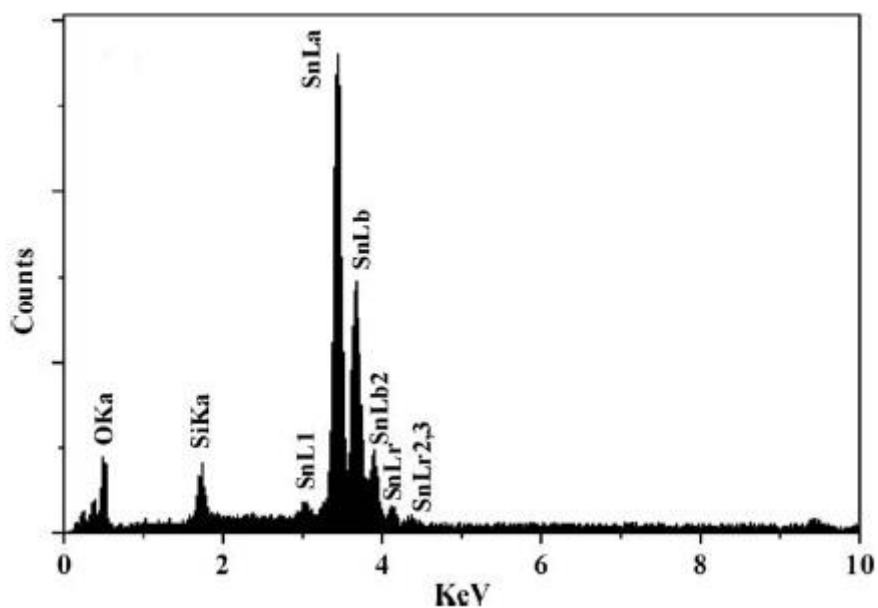
^۱ Hair-like



شکل ۱-۳۷: تصاویر SEM ساختارهای سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 [۱۷].

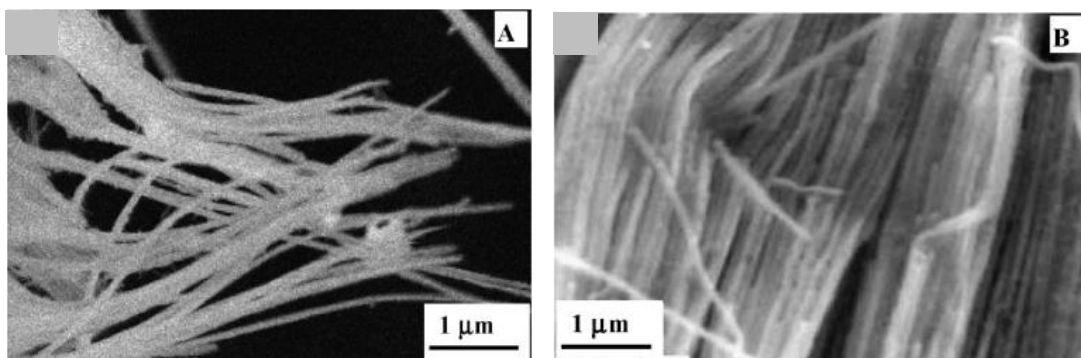
طیف EDS این ساختار توپی شکل، حضور عناصر قلع، سیلیکون و اکسیژن با نسبت اتمی

۷۷/۰۳ : ۵/۵۹ : ۱۷/۳۸ را نشان می‌دهد (شکل ۱-۳۸).

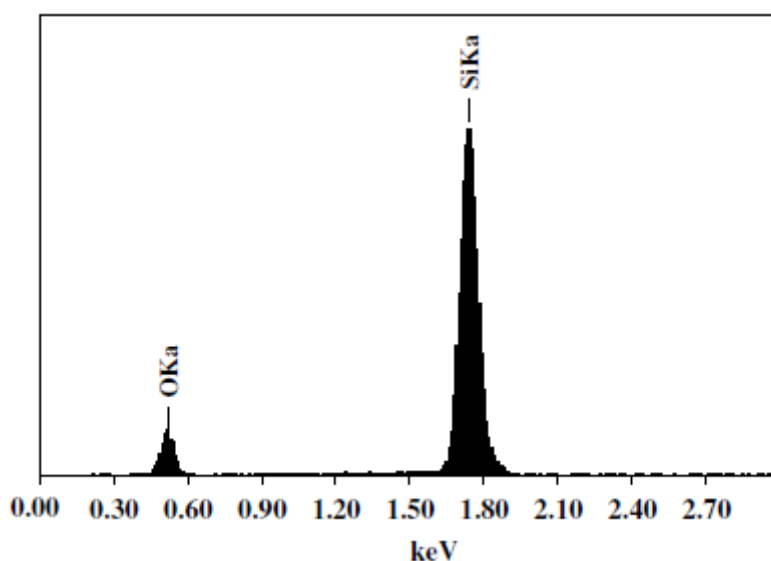


شکل ۱-۳۸: تصویری EDS ساختار توپی شکل [۱۷].

شکل ۱-۳۹ تصاویری SEM مربوط به ساختارهای کرک-مانند در تصویری ۱-۳۷-الف را نشان می‌دهد. این تصاویری نشان می‌دهند نانوسی‌م‌ها از سطحی صاف و قطری در حدود ۶۰ nm برخوردارند. شکل ۱-۴۰ آنالیز عنصری مربوط به این نانوسی‌م‌ها می‌باشد که نشان‌دهنده حضور عناصر Si و O با نسبت اتمی ۱ به ۱/۳ در نانوسی‌م می‌باشد.



شکل ۱-۳۹: تصاویری SEM نانوسی‌م‌های رشد یافته در حضور پودر SnCl_2 [۱۷].



شکل ۱-۴۰: تصویری EDS نانوسی‌م‌ها [۱۷].

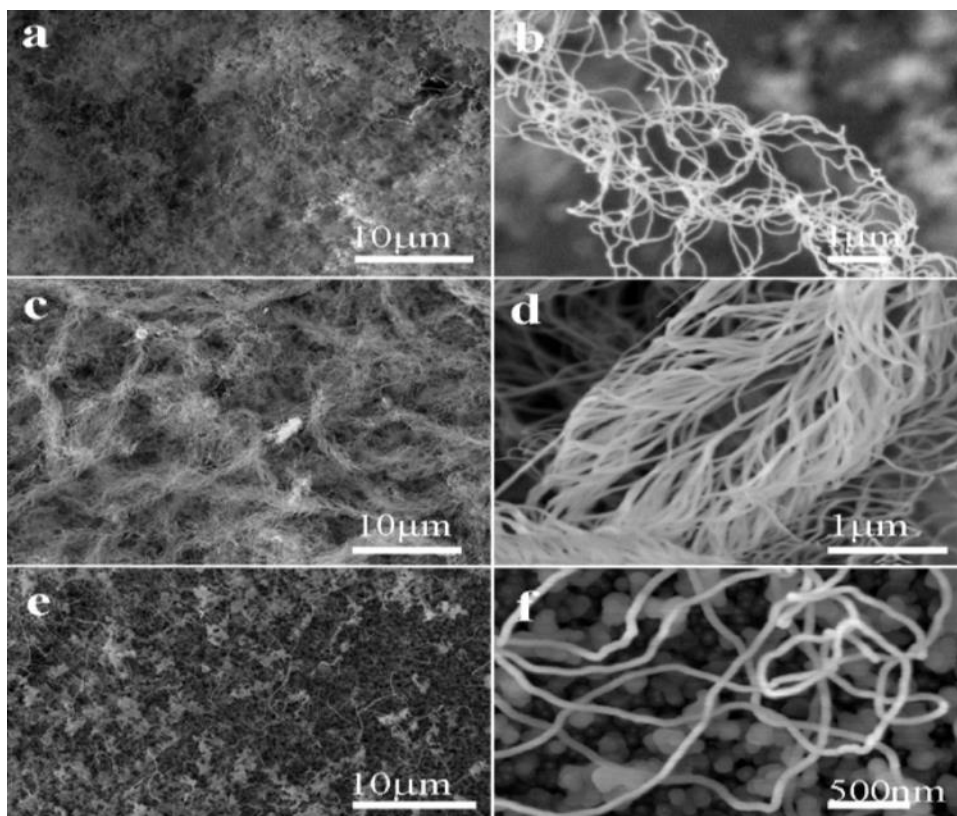
در این شرایط، در دمای بالا، کلرید قلع تجزیه شده و مقداری از قلع بر روی وی‌فر سیلیکون می‌نشیند. اتم‌های سیلیکون در قلع مذاب، حل شده و قطرات آلیاژی Sn-Si تشکیل می‌شود. سپس، در حضور گاز اکسیژن، اتم‌های سیلیکون به اکسید سیلیکون تبدیل می‌شوند. به دلیل این‌که اکسید سیلیکون در قلع، قابل حل نمی‌باشد، از قطره آلیاژی خارج شده و ساختار شکل می‌گیرد.

و- کاتالی‌زور طلا و اکسید وانادیوم

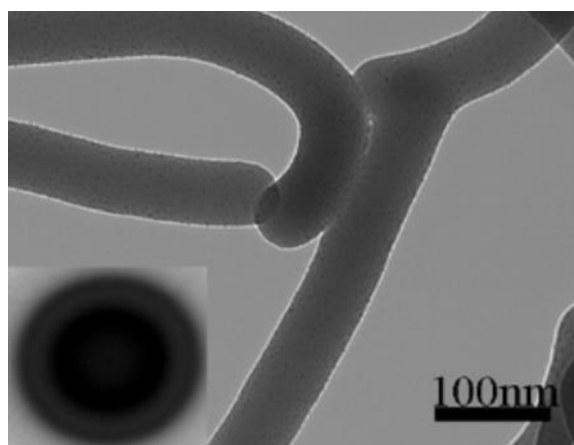
بانیس و همکاران [۱۸] از طلا و اکسید وانادیوم به عنوان کاتالی‌زور استفاده کردند. رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون در حضور گاز هیدروژن با شار ۲۰ sccm و گاز آرگون با شار ۲۰۰ sccm، با مدت زمان رشد ۵ ساعت و دمای ۱۰۰۰°C بر روی وی‌فر سیلیکون (۱۰۰) انجام شده است. شکل ۱-۴۱ قسمت الف و ب نانوسی‌م‌های رشد یافته در حضور پودر اکسید وانادیوم را نشان می‌دهد. نانوسی‌م‌ها جهت‌گیری‌های متفاوتی دارند و شبکه‌های نامنظمی را ایجاد کرده‌اند. تصویری پ و ت نانوسی‌م‌های رشد یافته در حضور دو کاتالی‌زور طلا و پودر اکسید وانادیوم است. روی

وی فر سی‌لی‌کون ۵ nm طلا لایه‌نشانی کرده و پودر اکسید وانادیوم را درون لوله قرار داده شده است. نانوسی‌م‌های ی‌کنواخت با چگالی بالا شکل گرفته‌اند که قطر آنها بین ۳۰ تا ۷۰ nm و طولشان چندین میکرومتر است. تصویر رت و ج نانوسی‌م‌های سنتز شده در حضور طلا هستند. دسته نانوسی‌م‌های ضعیف و باریک کنار هم قرار گرفته‌اند. قطر نانوسی‌م‌ها بین ۲۰ تا ۲۰۰ nm است. نسبت به نمونه‌هایی که در حضور دو کاتالی‌زور سنتز شده‌اند این نانوسی‌م‌ها طول کمتری دارند. شکل ۱-۴۲ تصویر TEM نانوسی‌م‌هایی است که در حضور پودر اکسید وانادیوم با سطحی صاف شکل گرفته‌اند. تصویر الحاق شده (تصویر^۱ SAED) طبیعت آمورف نانوسی‌م‌ها را نشان می‌دهد.

^۱ Selected Area Electronical Diffraction



شکل ۱-۴۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید سیلیکون در حضور کاتالی‌زورهای (a) و (b) پودر اکسید واندیوم (c) و (d) طلا و پودر اکسید واندیوم (e) و (f) طلا [۱۸].



شکل ۱-۴۲: تصویر TEM نانوسی‌م اکسید سیلیکون رشد یافته در حضور اکسید واندیوم به عنوان کاتالی‌زور [۱۸].

مکانی‌زم رشد در حضور طلا به این صورت است که اتم‌های سیلیکون در فاز بخار درون قطرات آلی‌اژی مایع حل می‌شوند. بعد از اشباع قطرات، نانوسی‌م‌های SiO_x شکل می‌گیرند. وقتی تنها از پودر اکسید واندیوم به عنوان کاتالی‌زور استفاده می‌شود، مقدار کمی از پودر VO_2 اکسید و

تبخیر شده و به VO_x کاهش یافته و به صورت نانوذراتی بر روی ویفر سیلیکون قرار می‌گیرد. این نانوذرات به عنوان کاتالیزوری برای رشد نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون عمل می‌کنند. این مکانی‌زم رشد برای سنتز نانوسی‌م‌ها در حضور Au و VO_2 نیز تعمی‌م داده می‌شود. قطره آلی‌اژی Si/Au چندی‌ن نانوذره VO_x جذب می‌کند. بنابراین احتمال رشد چندی‌ن نانوسی‌م اکسید سیلیکون از یک قطره طلا افزایش می‌یابد.

فصل ۲- معرفی روش های برای مشخصه- یابی فیزیکی نانوساختارها

۲-۱- مقدمه

به دنبال رشد نانو ساختارها لازم است نمونه‌ها از نظر مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی، مشخصه‌های ساختاری مورد بررسی قرار گیرند. بدین منظور لازم است از روش‌هایی با دقت بالا استفاده کرد. در این بخش به معرفی برخی از این روش‌ها می‌پردازیم.

۲-۲- ریخت شناسی (مورفولوژی سطح)

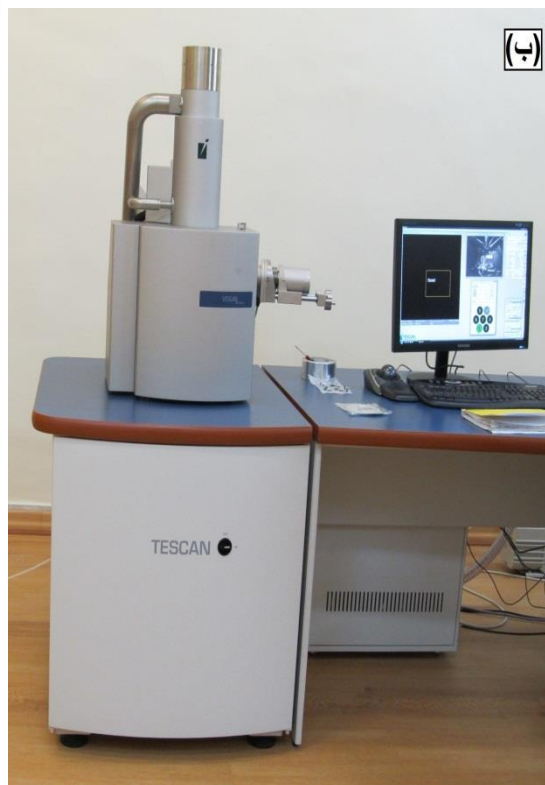
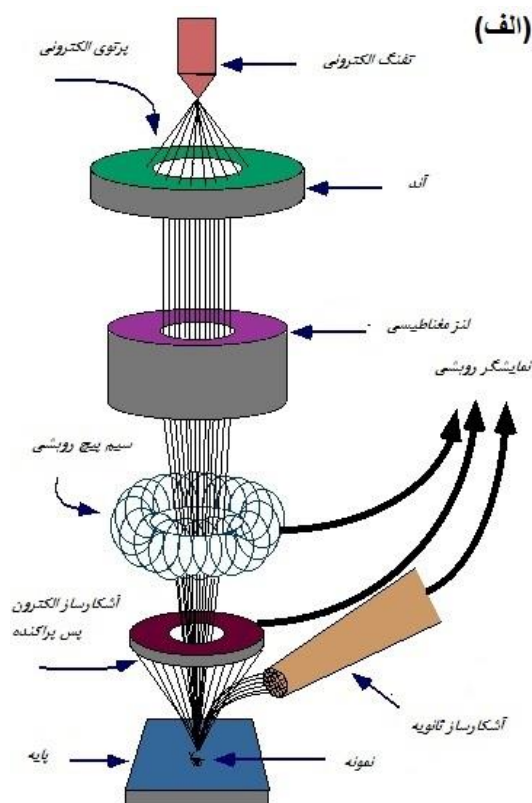
۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترون روبشی در دو نوع گسیل گرمایی (SEM^۱) و گسیل می‌دانی (FESEM^۲) موجود می‌باشد. در نوع اول، منبع باریکه بر اثر گسیل گرمایی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود. در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی گسیل می‌دانی از یک می‌دان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود. اعمال یک می‌دان قوی بر سطح فلز، سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون‌ها ایجاد می‌گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی می‌دان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکترونی، لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک می‌دان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های بازگشتی نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی

¹ Scanning Electron Microscopy

² Field Emission Scanning Electron Microscopy

سطح ساطع می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند. در آماده سازی نمونه، مواد غیر رسانا معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلایژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ری‌ز نظیر پودرها باید روی یک فیلم رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی مانده باشند. شکل ۱-۲ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان داده است.

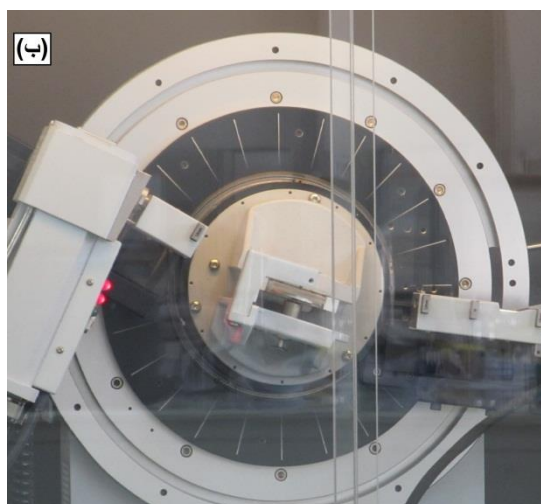


شکل ۱-۲: (الف) طرح شماتیکی اجزای داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) نمایی از میکروسکوپ الکترونی گسیل گرمایی (SEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی نمونه‌ها در دانشگاه علم و صنعت ایران.

۳-۲- مشخصه‌یابی ساختاری

۳-۲-۱- طیف پراش پرتو X (XRD^1)

طیف پراش پرتو X روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانوساختارها استفاده می‌شود. شکل ۲-۲ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $CuK\alpha$ با طول موج 1.54 آنگستروم به سطح فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است، تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند.



شکل ۲-۲: (الف) دورنمایی از دستگاه پراش پرتوایکس مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

پارامترهای مهمی از نانوساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۲ JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را می‌توان از طرح پراش بدست آورد. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورک‌ها داده مورد نظر را به شرح ذیل

¹ X-Ray Diffraction

² Joint Committee of Powder Diffraction Society

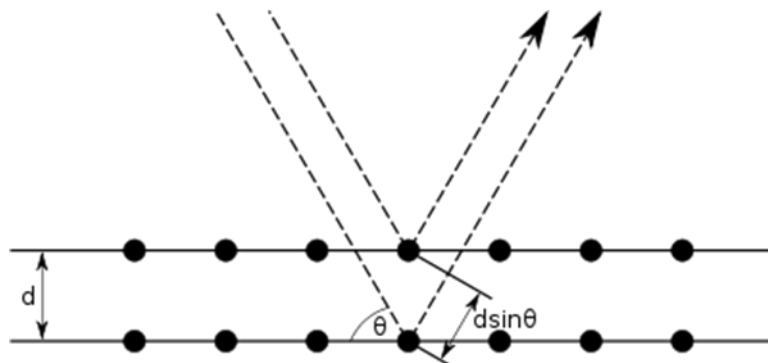
محاسبه کرد. به منظور ثابت‌های شبکه‌ای یک بلور یا بسیلور لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می‌توان از قانون براگ به صورت:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (۱-۲)$$

استفاده کرد (شکل ۳-۲). در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl ، θ زاویه پراش و λ طول موج پرتو X است. علاوه بر ثابت‌های شبکه‌ای می‌توان به کمک فرمول شرر:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲-۲)$$

اندازه می‌انگین ابعاد بلورک‌ها را نیز یافت. در این فرمول λ طول موج پرتو X و β تمام پهنای در نیمه بیشینه ($FWHM^1$) قله پراش در زاویه 2θ است.



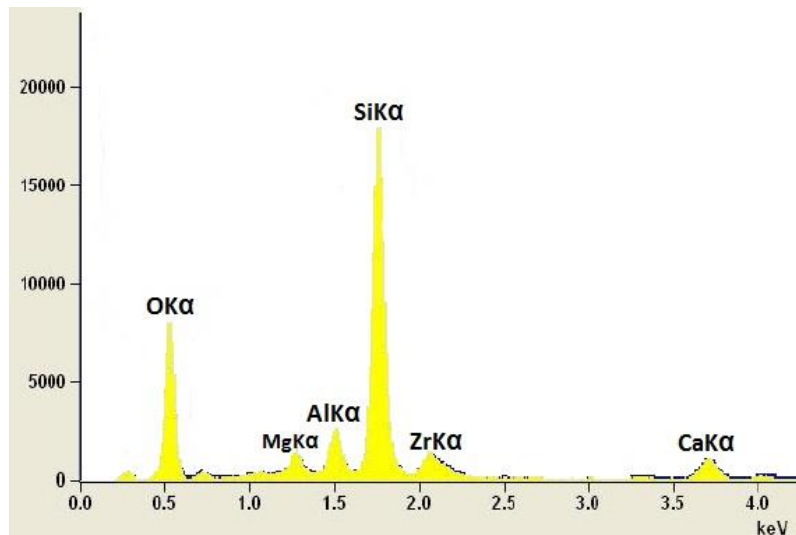
شکل ۳-۲: شمای شبکه بلوری به منظور نمایش قانون براگ.

در این تحقیق، خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، توسط دستگاه مدل Bruker AXS دانشگاه دامغان با طول موج $CuK\alpha (\lambda = 1.5405 \text{ \AA})$ در بازه زاویه‌ای $2\theta = 10 - 80$ مورد بررسی قرار گرفته است.

¹ Full Width of Half Maximum

۴-۲- آنالیز عنصری

اسپکتروسکوپی پراکندگی انرژی (EDS^۱) مقایسه ترکیبات عناصر را نشان می‌دهد که ناشی از عدد اتمی و توزیع متفاوت عناصر است. شکل ۴-۲ تصویری از یک نمونه آنالیز EDS است.



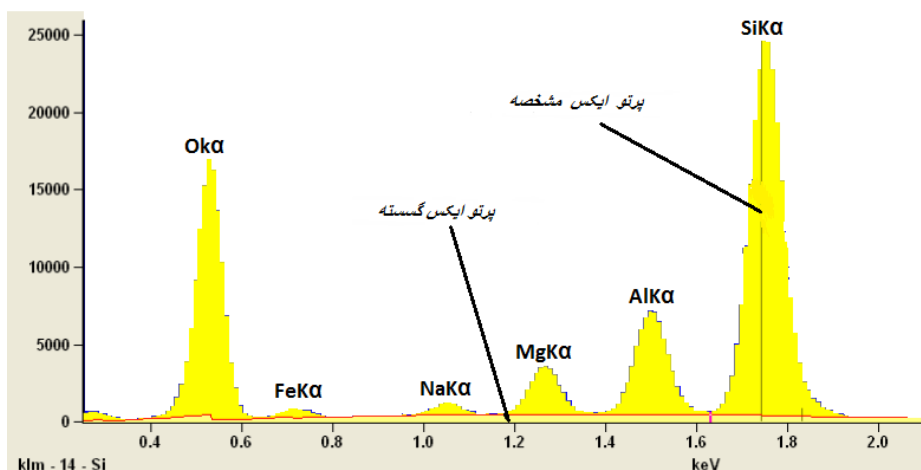
شکل ۴-۲: نمونه‌ای از آنالیز عنصری [۲۵].

محور عمودی شمارش‌ها (تعداد پرتوهای X رسی‌ده به آشکارساز) و محور افقی، سطح انرژی این شمارش‌ها را نشان می‌دهد. آنالیز می‌می‌ای نمونه را می‌توان در یک نقطه خاص یا در راستای یک خط بدست آورد. در برخورد ناکشسان الکترون‌ها با نمونه دو نوع پرتو X تولید می‌شود:

- ۱- وقتی پرتو الکترون به الکترون‌های داخلی برخورد می‌کند پرتوهای ای‌کس مشخصه تولید می‌شوند.

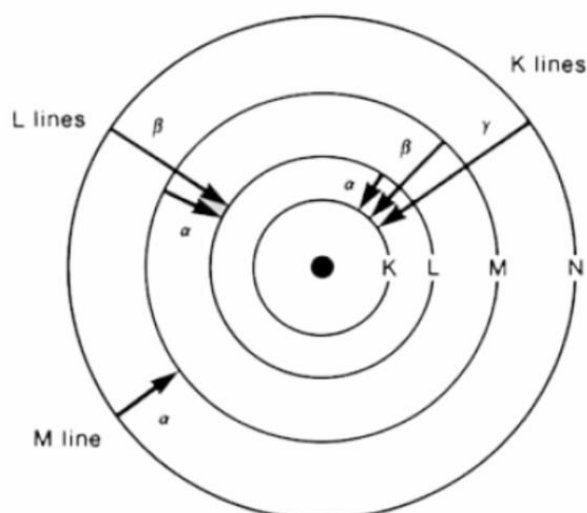
- ۲- زمانی که پرتو الکترون به هسته اتم‌های نمونه برخورد می‌کند پرتوهای ای‌کس پی‌وسته تولید می‌شوند.

¹ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۲-۵: پرتوهای ای کس مشخصه و گسترده [۲۵].

برای آنالیز عنصری، پرتوهای ای کس مشخصه مورد نیاز می‌باشند. خطوط پرتو ای کس مشخصه بر اساس پوسته‌ای که در آن تهی‌جا اتفاق می‌افتد، نام‌گذاری می‌شود (شکل ۲-۶). به طور مثال اگر تهی‌جا در پوسته K ای‌جاد می‌شود و الکترونی از پوسته L ای‌ن تهی‌جا را پر می‌کند یک پرتو ای کس $K\alpha$ و اگر الکترونی از پوسته M ای‌ن تهی‌جا را اشغال کند یک پرتو ای کس $K\beta$ گسیل می‌شود. به طور مشابه اگر الکترون از پوسته L خارج شود و الکترونی از پوسته M ای‌ن جای خالی را پر کند پرتو ای کس $L\alpha$ تولید می‌شود.



شکل ۲-۶: نامگذاری خطوط پرتو ای کس مشخصه [۲۵].

برای یونی‌زه کردن یک اتم، انرژی الکترون برخوردکننده باید به اندازه انرژی باند ممنوعه الکترون پوسته داخلی که مقدار مشخصی است، باشد. به طور مثال، انرژی نواری الکترون پوسته K بیشتر از انرژی الکترون پوسته L است، زیرا الکترون پوسته K به هسته نزدیکتر و در نتیجه محکمتر است. بنابراین، اگر در پرتو برخوردی انرژی کافی برای برانگیخته کردن پرتوهای ای‌کس K وجود داشته باشد، پرتوهای ای‌کس L و M نیز برانگیخته خواهند شد.

قانون موزلی^۱

انرژی تابش‌های مشخصه در یک سری خطوط داده شده، به طور یکنواخت، با عدد اتمی تغیری می‌کند. قانون موزلی نحوه این تغیری را مشخص می‌کند.

$$E = C_1(Z - C_2)^2 \quad (3-2)$$

E: انرژی قله گسیلی برای یک سری پرتو X داده شده است (مثلاً $K\alpha$).

Z: عدد اتمی

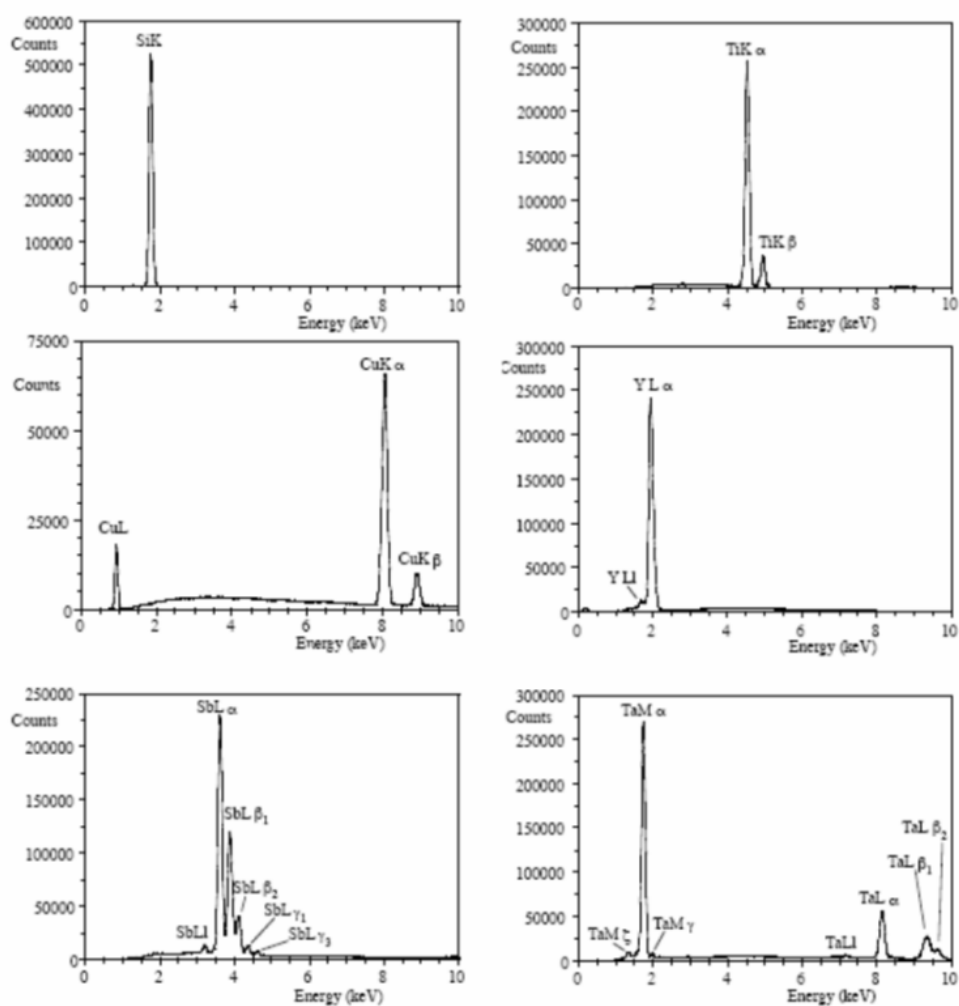
C_1 و C_2 ضرایب ثابت هستند.

بنابراین اگر انرژی خطوط M، L و K اندازه‌گیری شود، عدد اتمی مشخص خواهد شد. وقتی که ولتاژی بین ۱۵ تا ۲۰ KeV به منظور شتاب دادن الکترون‌ها، در آنالیز EDS استفاده شود:

- ۱- عناصر سبک تنها پرتوهای ای‌کس سری K گسیل می‌کنند.
- ۲- عناصری با وزن متوسط پرتوهای ای‌کس سری L یا سری K و L ساطع می‌کنند.
- ۳- عناصر سنگین نیز گسیل‌کننده پرتوهای ای‌کس سری M یا سری M و L می‌باشند.

شکل ۲-۷ این نتایج را نشان می‌دهد [۲۵].

¹ Moseley's Law



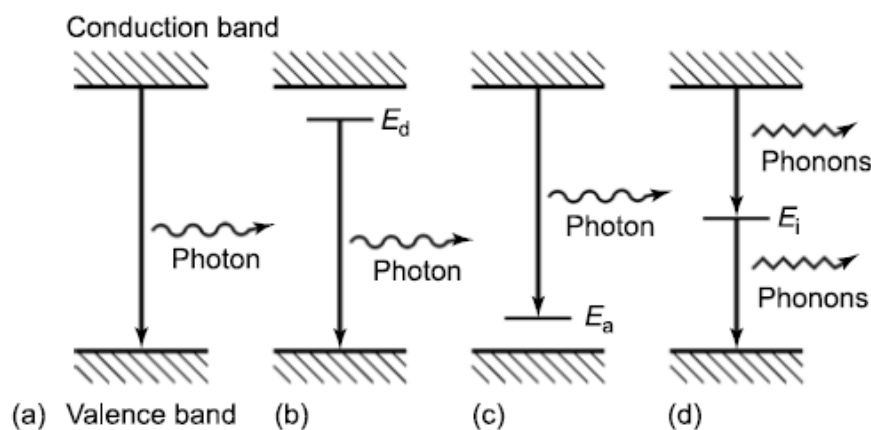
شکل ۲-۷: پرتوهای ایکس گسیلی عناصر مختلف [۲۵].

۲-۵- طیف سنجی فوتونور تابی (فوتولومینسانس)^۱

تابش نوری که از باز ترکیب یی الکترون-حفره در نیمرسانا حاصل می شود را فوتولومینسانس می گویند. نور حاصل از این تابش اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار ترازهای انرژی در ماده بدست می دهد. طیف به دست آمده از این روش طیفی از نظر انرژی و شدت بررسی می شود:

^۱ Photoluminescence

- **انرژی :** در مواد بلوری، نظم و تقارن شبکه‌ای باعث ایجاد نظم در ساختار نواری می‌شود که وجود ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها این نظم را در ساختار نواری برهم می‌زند. در اثر این پدیده ترازهای گسسته‌ای از انرژی در گاف انرژی ماده به وجود می‌آیند و برحسب نوع ناخالصی، این ترازها دهنده یا گیرنده هستند. ترازهای به وجود آمده، به دو دسته عمیق^۱ و کم عمق^۲ تقسیم می‌شوند. ترازهای کم عمق نزدیکی به نوار رسانش یا نوار ظرفیت و ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف نواری قرار دارند. از آنجایی که طبق شکل ۲-۸ ترازهای عمیق معمولاً بازترکیب‌های غیرنوری و ترازهای کم عمق بازترکیب‌های نوری را شامل می‌شوند، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می‌توان موقعیت ترازهای انرژی کم عمق یا گسیل‌های مربوط به گذار الکترون‌ها از ترازهای کم عمق به عمیق را شناسایی نمود.



شکل ۲-۸: انواع بازترکیب در ترازهای عمیق و کم عمق [۲۶].

- **شدت:** شدت طیف فوتولومینسانس وابسته به می‌زان باز ترکیب‌های نوری و غیرنوری می‌باشد.

از طیف فوتولومینسانس اطلاعاتی چون تعیی‌ن گاف انرژی ماده و تعیی‌ن ترازهای ایجاد شده

¹ Deep Level

² Shallow Level

توسط ناخالصی‌ها و ناکاملی‌ها را می‌توان بدست آورد.

انواع روش‌های فوتولومینسانس:

- ۱- PL : در این روش طیف گسیلی را ثبت می‌کنیم.
- ۲- PLE^1 : در این روش طیف جذبی را بررسی می‌کنیم.
- ۳- SPL^2 : در طول موج‌های خاصی صورت می‌گیرد.
- ۴- $TRPL^3$: نشان می‌دهد طیف فوتولومینسانس با گذشت زمان چه تغییری می‌کند. در واقع دی‌نامیک بازترکیب را نشان می‌دهد.
- ۵- μPL^4 : در این روش از یک باریکه نوری با پهنای کم استفاده می‌شود که این روش مطالعه برای نقاط کوانتومی مناسب است.

مزایای طیف سنجی فوتولومینسانس:

- به دلیل اینکه این نوع آنالیز بر مبنای آشکارسازی الکترونی نیست نمونه‌ها آماده سازی خاصی نیازی ندارند؛ بنابراین نمونه‌های آنالیز شده دوباره قابل استفاده هستند.
- به دلیل اینکه فوتولومینسانس برای مطالعه هر سطحی در هر محیطی استفاده می‌شود می‌توان با استفاده از آن تغییری در ماده را نسبت به زمان بررسی کرد. زیرا این سیستم برخلاف بسیاری از سیستم‌های مطالعه سطحی به فشار محفظه نگهداری بستگی ندارد.
- به دلیل ذکر شده در بالا این روش برای مطالعه ساختار نیمه رساناهایی که در محفظه های فشار بالا رشد داده می‌شوند نیز مناسب است. با وجود اینکه فوتولومینسانس به طور محسوس به دما بستگی دارد، اما مطالعات فوتولومینسانس در دمای اتاق برای اکثر تحقیقات کافی می‌باشد.

¹ Photoluminescence Excitation

² Selected Photoluminescence

³ Time Resolved Photoluminescence

⁴ Micro Photoluminescence

- با وجود اینکه در آنالیز به این روش نور باید به سطح نمونه برسد اما این روش در مقایسه با سایر روش‌های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و با صاف بودن سطح نمونه دارد.

معایب طیف سنجی فوتونورتابی:

- ضعف اساسی این روش اتکا بر فرآیندهای تابش نوری می باشد. موادی با خاصیت تابش نوری ضعیف مانند نیمه رساناهای با گاف انرژی غیرمستقیم به راحتی با این روش مورد مطالعه قرار نمی گیرند. زیرا این مواد ذاتاً دارای شدت PL کمی هستند و بسیاری از فرآیندهای باز ترکیب در آن‌ها غیرنوری است. البته در این مواد، آثار این باز ترکیب‌های غیرنوری از طریق PL قابل بررسی است ولی طیف، نسبتاً پیچیده می باشد.
 - با توجه به طیف PL می توان درصد حضور ناخالصی‌ها را تعیین نمود اما تعیین چگالی دقیق این ناخالصی‌ها با این روش امکان پذیری نیست.
 - تعیین ترازهای عمیق انرژی درون گاف نواری به راحتی امکان پذیری نیست زیرا این ترازها باز ترکیب‌های غیرنوری ایجاد می کنند.
- ما در طیف سنجی فوتولومینسانس نمونه‌های خود از دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس مدل LS-5 پژوهشگاه مواد و انرژی کرج استفاده کرده ایم. اندازه گیری‌ها در دمای اتاق و با طول موج برانگیزش 241 nm انجام شده است (شکل ۲-۹).



شکل ۲-۹: دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس پژوهشگاه مواد و انرژی کرج.

فصل ۳ - مراحل
آزمایشگاهی
نانوساختارهای SiO_2
به روش تبخیر
حرارتی

روش‌های رشد متفاوت، باعث سنتز نانوساختارهایی با خواص فیزیکی متفاوت می‌شوند. حتی در صورت استفاده از روش لایه نشانی مشابه، تغییری در پارامترهای رشد مانند دمای رشد، نوع زیرلایه و جهت‌گیری بلوری آن، مدت زمان رشد و شار گاز حامل امکان‌پذیر می‌باشد. در این میان روش‌هایی چون سل-ژل، انباشت بخار شیمیایی و تبخیر حرارتی به دلیل ایجاد ساختارهای جدید مورد توجه بوده‌اند.

۳-۲- روش‌های رشد نانوساختارها

به طور کلی برای رشد نانوساختارها روش‌های متفاوتی وجود دارد که در دو دسته روش‌های شیمیایی و روش‌های فیزیکی قرار می‌گیرند. در روش شیمیایی، در حضور پیش‌ماده، بعد از انجام واکنش شیمیایی، نانوساختار روی زیرلایه جامد تشکیل می‌شود. روش‌های فیزیکی از مکانیک، الکتروشمی و ترمودینامیک استفاده می‌کنند. برای سنتز نانوساختارها روش‌هایی همچون سل ژل^۱، تبخیر حرارتی^۲، روش رسوب شیمیایی از فاز بخار^۳، روش شیمیایی حالت جامد^۴، رشد با استفاده از لیزر^۵ بکار می‌رود [۲۷].

فرایند سل ژل از مزایای بسیاری از جمله سنتز در دمای پایینی، کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، خلوص بالا و ... برخوردار می‌باشد. سه گام اصلی در هر فرایند تبخیر حرارتی تولید بخار از ماده منبع، انتقال بخار از منبع به زیرلایه و انباشته شدن بخار بر روی زیرلایه برای تشکیل یک لایه نازک می‌باشد. از این روش به منظور دستیابی به خلوص شیمیایی بالا،

¹ Sol-Gel

² Thermal Evaporation

³ Chemical Vapor Deposition (CVD)

⁴ Solid State Reaction

⁵ Laser Ablation

ساخت لایه‌های بسیار نازک و چندلایه‌ای از مواد مختلف استفاده می‌شود. روش واکنش شیمیایی حالت جامد، یک روش شیمیایی مقرون به صرفه است که بعد از انجام واکنش شیمیایی، محصولات از درون حلال باقی مانده خارج می‌شوند.

۳-۳- روش رسوب شیمیایی از فاز بخار

رسوب گذاری از فاز بخار (CVD) فرآیندی شیمیایی است که برای تولید مواد جامد با خلوص و کارایی بالا استفاده می‌شود. این فرآیند اغلب در صنعت نیمه هادی‌ها برای تهیه فیلم‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش رسوب گذاری از فاز بخار اتم‌ها به طور یکنواخت و در تمام زوایا و قسمت‌های مختلف زیر لایه، به طور یکنواخت می‌نشینند. در فرآیند رایج رسوب گذاری از فاز بخار، زمینه در معرض یک یا چند پیش ساخت فرار، قرار می‌گیرد که این مواد روی سطح زمینه واکنش داده و یا تجزیه می‌شوند تا رسوب دلخواه به دست آید. اغلب، محصولات جانبی فرار نیز تولید می‌شوند که با جریان گاز عبوری از داخل اتاقک خارج می‌شوند. محصولاتی که عموماً از طریق این فرآیند تولید می‌شوند، به قرار زیرند: سیلیکون، الیاف کربنی، نانوالیاف کربنی، نانوتیوپ‌های کربنی، SiO_2 ، سیلیکون-ژرمانیوم، سیلیکون نیترید، سیلیکون کربید، تیتانیوم نیترید و دی‌الکتریک‌های گوناگون با ثابت دی‌الکتریک بالا. روش رسوب شیمیایی از فاز بخار مستلزم رسوب گذاری ماده شامل نانوذرات از فاز گازی است. ماده آنقدر گرم می‌شود تا به صورت گاز درآید و سپس به صورت یک ماده جامد بر روی سطح، معمولاً تحت خلاء رسوب گذاری می‌گردد. ممکن است رسوب گذاری مستقیم یا رسوب گذاری از طریق واکنش شیمیایی، محصول تازه‌ای را به وجود آورد که با ماده تبخیر شده تفاوت زیادی داشته باشد. این فرآیند به آسانی نانوپودرهای از اکسیدها و کربیدهای فلزات را پدید می‌آورد، مشروط بر اینکه بخارات کربن یا اکسیژن همراه با فلز در محیط وجود داشته باشد. رسوب گذاری شیمیایی از فاز بخار را، همچنین می‌توان برای رشد سطوح، مورد استفاده قرار داد. جسمی که قرار

است پوشش داده شود در مجاورت با بخار شیمیایی قرار داده می‌شود. نخستین لایه از مولکول‌ها یا اتم‌ها ممکن است با سطح واکنش دهد یا واکنش ندهد. در هر صورت، این گونه‌های در حال رسوب‌گذاری که برای اولین بار تشکیل شده‌اند، به عنوان بستری که ماده بر روی آن می‌تواند رشد کند، عمل می‌کنند. ساختارهای پدید آمده از این مواد، اغلب در یک ردیف در کنار هم به خط می‌شوند، زیرا مسیری که اتم‌ها و مولکول‌ها در طی آن رسوب‌گذاری کرده‌اند، تحت تأثیر مولکول‌ها یا اتم‌های همسایه آن‌ها قرار می‌گیرد. اگر بستر یا سطح پایه می‌زبان که رسوب‌گذاری بر روی آن انجام شده است، فوق‌العاده مسطح باشد، رشد سطحی به بهتری و وجه انجام می‌شود. در حین رسوب‌گذاری، مکانی برای بلوری شدن در امتداد محور رسوب‌گذاری ممکن است تشکیل شود، به طوری که ساختار منظم شده و به خط شده به شکل عمودی رشد می‌کند.

مراحل اساسی که در فرایند های CVD اتفاق می‌افتد شامل :

- ۱- انتقال گرما به سمت منطقه واکنش
- ۲- انجام واکنش‌های شیمیایی در فاز گاز برای تولید نمونه‌های واکنش پذیر جدی
- ۳- انتقال واکنش گرمای اولیه و فراورده‌ها به سمت سطح زیر لایه
- ۴- جذب فی‌زیکی یا شیمیایی و نفوذ این نمونه‌ها روی سطح زیر لایه
- ۵- واکنش‌های غیری همگن به وسیله سطح که منجر به شکل‌گیری لایه می‌شود

مزایای استفاده از فرایند CVD :

- ۱- توزیع یکنواخت رسوب در سطح وسیع و مطلوب
- ۲- ایجاد نشدن گرادینان ترکیبی در لایه
- ۳- نیاز نداشتن به شکست خلاء برای رسوب لایه‌های مختلف
- ۴- رسوب فلزات دیرگداز در دمای بسیاری پایین‌تر از نقطه ذوب آنها
- ۵- امکان رشد هم محور دانه‌ها

مهم‌ترین مزیت استفاده از فرایند CVD رسوب انتخابی لایه‌ها است. با این روش می‌توان لایه‌های نازک را به طور انتخابی در ناحیه‌های مطلوب رسوب داد. انتخاب بر اساس تفاوت در واکنش‌های شیمیایی بین مواد سطح و واکنش‌گرها است.

معایب استفاده از فرایند CVD :

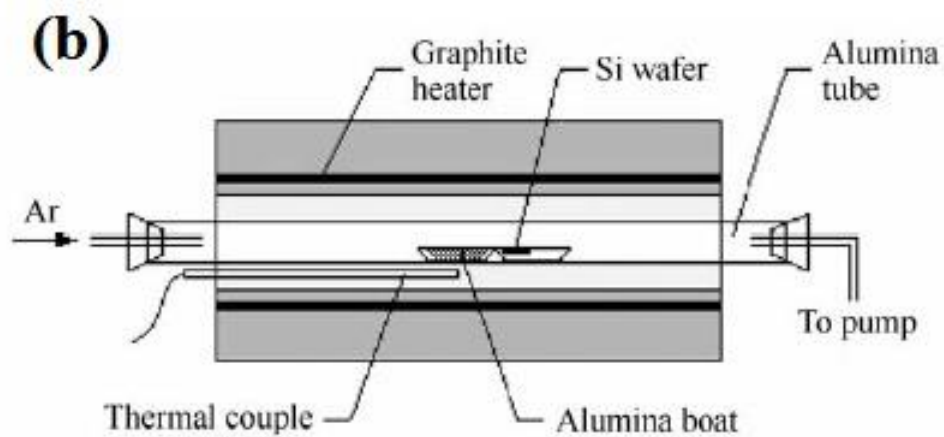
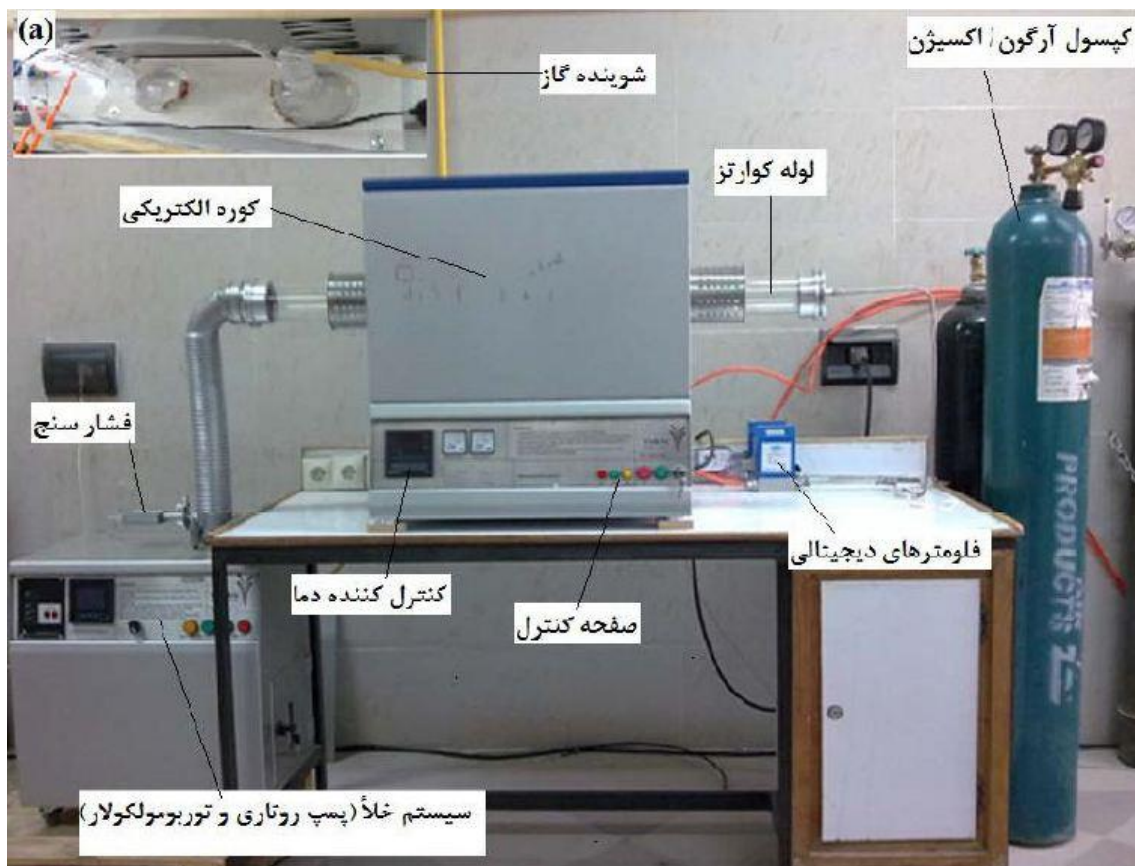
- ۱- این روش بدون ایمنی و آلوده است.
- ۲- هی‌دراتها و کربونیل‌ها سمی هستند.
- ۳- مواد آلی فلزی در تماس با هوا آتشگیری هستند.
- ۴- تولید لایه‌های با خلوص بالا، نیازمند هزینۀ بالایی است.

۳-۱-۳- جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی

شکل ۳-۱ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق که شامل یک کوره الکتریکی با لوله ای از جنس کوارتز که فشار درون آن توسط سیستم خلاء کنترل می‌شود را نشان می‌دهد. این دستگاه مشتمل بر یک لوله کوارتز، سیستم‌های کنترل دما، فلومتر دی‌جی‌تالی (مشخص کننده شار گازهای ورودی بر حسب سانتی متر مکعب استاندارد بر دقیقه ($^{1}\text{sccm}$))، سیستم شوی‌نده گاز (به منظور تصفیه گازهای خروجی از بخارهای خطرناک و مضر از طریق عبور آن از درون یک مایع محلول‌کننده مانند آب یا روغن) و سیستم خلاء شامل فشارسنج، پمپ روتاری (با خلاء نهایی 10^{-3} تور) و پمپ توربو مولکولار (با خلاء نهایی 10^{-7} تور) می‌باشد. همراه با این دستگاه از کپسول‌های حاوی گاز آرگون و گاز اکسیژن خالص (با خلوص بیش از ۹۹٪) استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که دمای دستگاه توسط کنترل کننده به عنوان جزء اصلی کوره تنظیم می‌گردد. این دستگاه قابلیت برنامه ریزی برای ایجاد نرخ‌های گرمایشی / سرمایشی و

^۱ Standard Cubic Centimeters Per Minute

همچنین تنظیم کوره در دماهای ماندگار را فراهم سازد.



شکل ۳-۱: (a) دستگاه تبخیر حرارتی در دانشگاه شاهرود. (b) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی [۶].

۳-۲- آماده سازی زیرلایه

پیش از لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی سطح زیرلایه ها از آلودگی ها پاک می شود.

برای تمی‌زسازی وی‌فرهای سی‌لی‌کون از روش فنگ و همکاران [۶] استفاده شده است که مراحل آن به شرح زیر می‌باشد:

ابتدا زی‌رلایه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در محلول اتانول و استون در اولتراسونی‌ک قرار گرفته‌اند. سپس در محلولی حاوی ۳۰ درصد آب اکسی‌ژنه (H_2O_2) و ۲۰ درصد اسید سولفوریک (H_2SO_4) آغشته و با آب دوبار تقطیر شسته و در نهایت با گاز نی‌تروژن خشک شده‌اند.

۳-۳-۳- فرایند رشد

در این تحقیق به منظور رشد نانوسی‌م‌های SiO_2 به روش تبخیر حرارتی از فرایند بخار-جامد (VS^1) استفاده شده است. چشمه، پودر مونواکسید سی‌لی‌کون بوده است. با توجه به این‌که دمای تصعید این ماده $1702^\circ C$ است؛ از پمپ توربو مولکولار برای ایجاد خلاء 10^{-7} تور و کاهش دمای تصعید SiO تا دمای $1150^\circ C$ استفاده شده است. در دمای ذکر شده مونواکسید سی‌لی‌کون بخار شده و اتم‌های Si و O توسط گاز حامل به سطح زی‌رلایه که در دمای پایانی‌تری نسبت به بوته قرار گرفته است، رسیده و به حالت پایدار SiO_2 روی سطح زی‌رلایه چگالی‌ده می‌شوند.



برای رشد نانوساختار اکسید سی‌لی‌کون از پودر SiO (با خلوص ۹۹/۸٪) و گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده کرده‌ایم. در هر آزمایش ۰/۲ گرم پودر در بوته آلومینا در مرکز تی‌وپ افقی کوارتز قرار داده شده است. بعد از بارگذاری چشمه و زی‌رلایه‌ها لوله کوارتز تحت خلاء قرار گرفته و کوره تا دمای $1150^\circ C$ با نرخ گرمایشی $10 \frac{^\circ C}{min}$ تحت شار ثابت گاز آرگون گرما داده شده است. در پایان، کوره تا دمای اتاق با نرخ سرمایشی $5 \frac{^\circ C}{min}$ سرد و زی‌رلایه‌ها از درون محفظه

¹ Vapor-Solid

خارج گردیده است.

۳-۳-۴ - پارامترهای لایه نشانی

در روش تبخیر حرارتی پارامترهای گوناگونی بر نوع ساختار تاثیرگذارند. در این روش می توان تاثیر تغیری پارامترهایی چون نوع زیرلایه، دمای لایه نشانی، زمان رشد، سرعت شار گاز حامل و منبع مواد اولیه را بر روی نانوساختار بررسی کرد. شرایط اعمال شده در این تحقیق به شرح زیر بوده است:

- دمای لایه نشانی: 1150°C
- سرعت شار گاز حامل: ۵۰ sccm و ۱۰۰ sccm
- فاصله زیرلایه تا بوتله: ۴ cm و ۱۰ cm
- زمان لایه نشانی: ۲ ساعت و ۲/۳۰ ساعت
- نرخ گرمایش: ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه
- نرخ سرمایش: ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه
- زیرلایه: Si(p,100) و Si(p,111)
- فشار خلاء: 10^{-7} تور

فصل ۴ - مطالعه
مورفولوژی (ریخت
شناسی) ، خواص
ساختاری ، آنالیز
عنصری و خواص
اپتیکی
نانوساختارهای
اکسید سیلیکون

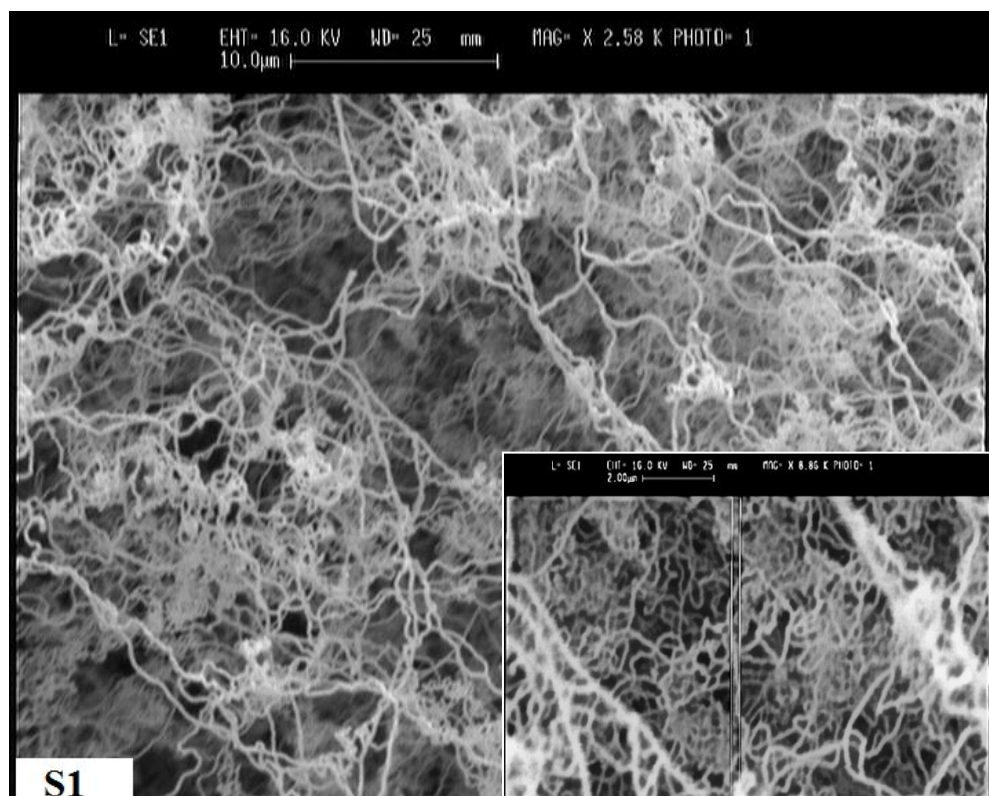
در این فصل، مورفولوژی (ریخت شناسی)، خواص ساختاری، آنالیز عنصری و خواص اپتیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون (SiO_2) تهیه شده به روش تبخیر حرارتی مورد مطالعه قرار گرفته است. مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل گرمایونی انجام شده است. آنالیز عنصری نمونه‌ها توسط آشکارسازی که بر روی میکروسکوپ الکترونی نصب شده، اندازه‌گیری شده و خواص ساختاری نمونه‌ها توسط طیف پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از داده‌های این طیف می‌توان نوع ساختار، راستای بلور و اندازه بلورک‌ها را محاسبه کرد. به منظور بررسی ساختار نواری و ترازهای انرژی وابسته به نانوساختارهای سنتز شده، طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌های اکسید سیلیکون در دمای اتاق، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر فلئورسانس با طول موج برانگیزشی nm ۲۴۱ در گستره طول موج nm ۸۰۰-۲۵۰ اندازه‌گیری شده‌اند.

ما در این کار پژوهشی، تاثیر عوامل مختلفی چون فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(111) (بخش ۲-۴)، فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(100) (بخش ۳-۴)، مدت زمان رشد (بخش ۴-۴)، شار گاز حامل (بخش ۵-۴) و اثر کاتالی‌زور (بخش ۶-۴) را بر خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون تهیه شده به روش تبخیر حرارتی مورد بررسی قرار داده‌ایم، که در ادامه به شرح نتایج بدست آمده خواهیم پرداخت.

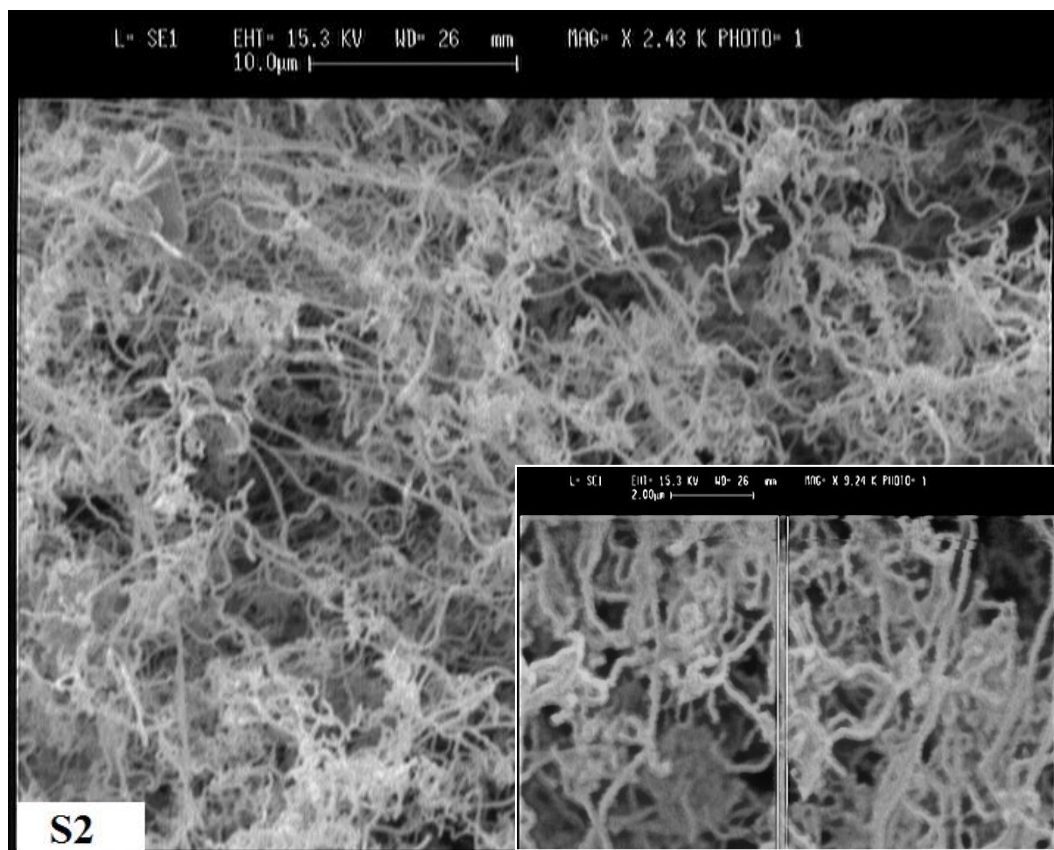
۲-۴- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(111)

الف- مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱ مورفولوژی نمونه‌های رشد یافته بر روی P-Si(111) در دمای لایه‌نشانی 1150°C و در فواصل ۴ cm و ۱۰ cm از بوته (به ترتیب نمونه‌های S1 و S2) را در دو مقیاس $10\text{ }\mu\text{m}$ و $2\text{ }\mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) نشان می‌دهد. در این آزمایش شار گاز آرگون (گاز حامل) برابر 100 sccm و مدت زمان لایه‌نشانی $2/30$ ساعت در نظر گرفته شده است. نمونه S1 متشکل از تارهای درهم‌تنیده‌ای از نانوسی‌م‌هاست. قطر نانوسی‌م‌ها حدود 250 nm است. ساختاری مشابه با S1، در نمونه S2 دیده می‌شود. چنانچه از مقایسه تصاویر ملاحظه می‌شود، نمونه S2 از بافت متراکم‌تری در مقیاسه با نمونه S1 برخوردار است.



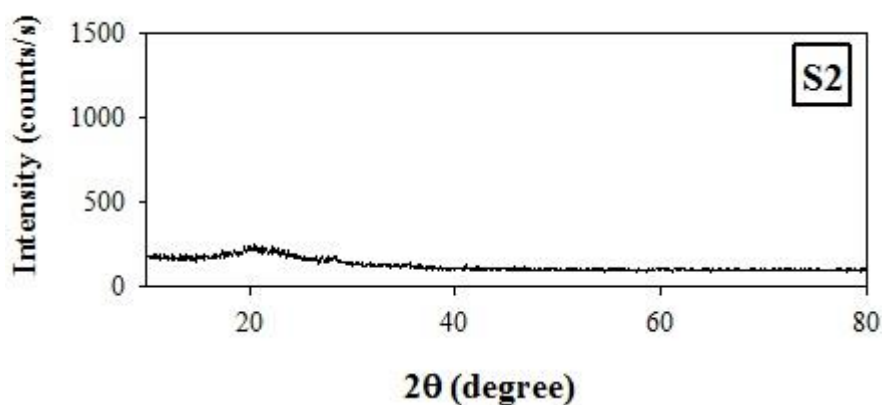
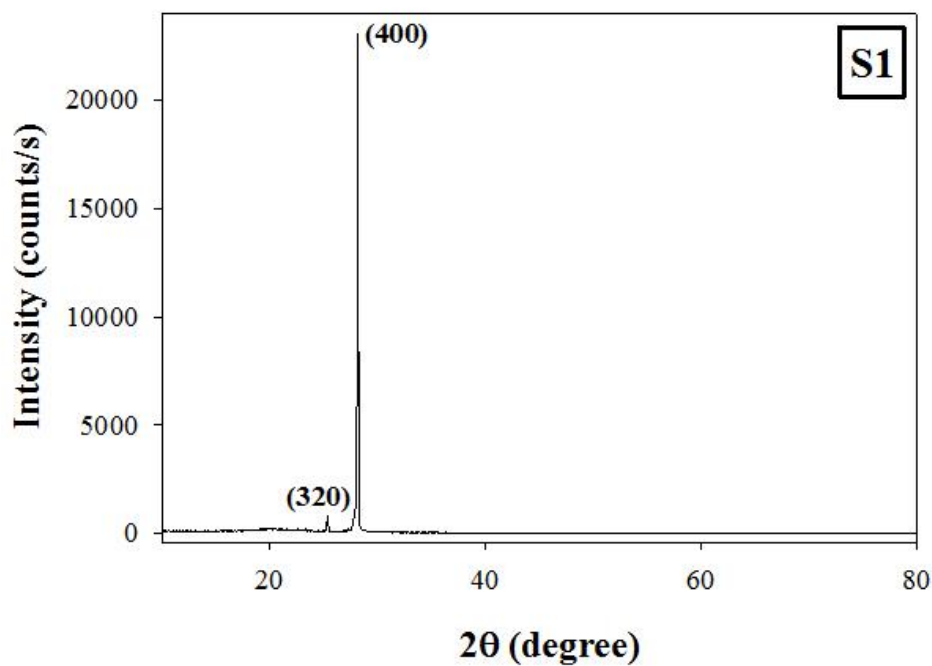
شکل ۴-۱: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های SiO_2 با دو مقیاس $10\text{ }\mu\text{m}$ و $2\text{ }\mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) در فاصله ۴ cm از بوته.



شکل ۴-۲: تصویر SEM نانوسی‌م‌های SiO_2 با دو مقیاس مقیاس $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) در فاصله $10\ \text{cm}$ از بوته.

ب- خواص ساختاری نمونه‌ها

شکل ۴-۳ طیف پراش پرتو X مربوط به نانوساختارها در این دو نمونه را نشان می‌دهد. نمونه S1 با داشتن صفحات بلوری (400)، قله ارجح، و (320) با شدت بسیار ضعیف‌تر به صورت بسبیلوری بوده و دارای ساختار کریستوبالیت می‌باشد. در حالی که نمونه S2 از هیچ ساختار بلوری برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد یافته است.



شکل ۳-۴: تصاویر XRD نمونه‌های S1 و S2 سنتز شده در فواصل متفاوت از بوت.

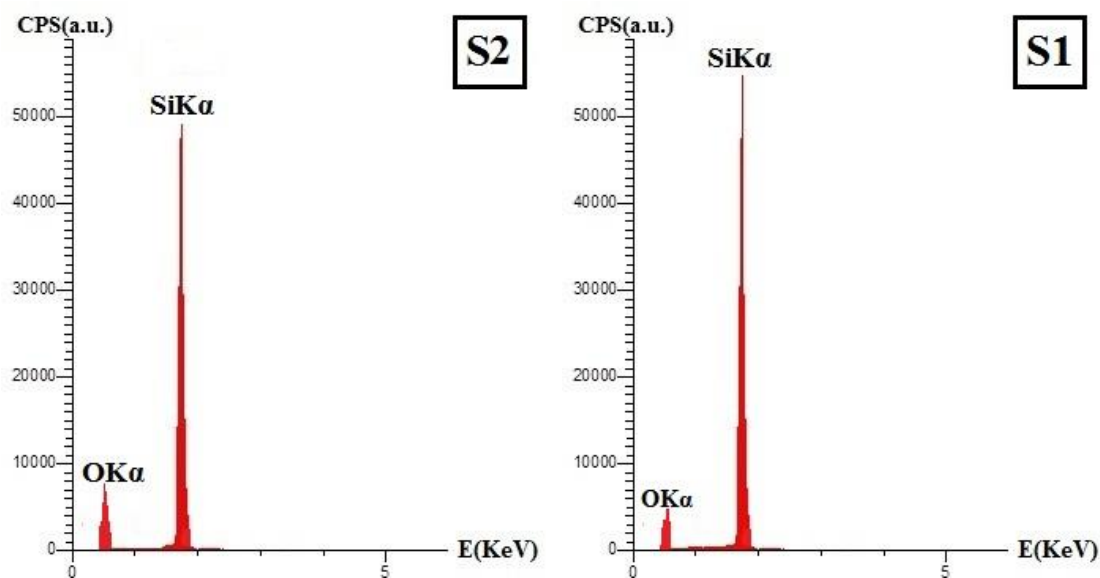
در نمونه S1 با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۲-۲) می‌توان اندازه بلورک‌ها را محاسبه کرد. مقدار مربوط به موقعیت زاویه‌ای قله ترجیحی (۴۰۰) برای این نمونه به همراه تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و ابعاد بلورک‌ها در جدول ۱-۴ ارائه شده است.

جدول ۱-۴: مقدار زاویه‌ای قله ارجح، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و اندازه بلورک‌ها در نمونه S1.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)
S1	۲۸/۱۸۵	۰/۱۲۰	۶۸/۲۴

ج- آنالیز عنصری

تصاویر EDS نمونه‌ها در شکل ۴-۴ نشان می‌دهند که نانوسیم‌های سنتز شده، شامل عناصر اکسیژن و سیلیکون می‌باشند. درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن در این دو نمونه در جدول ۴-۲ آمده است و ستون آخر نسبت اتمی Si به O را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که با افزایش فاصله درصد اتمی اکسیژن افزایش یافته است.



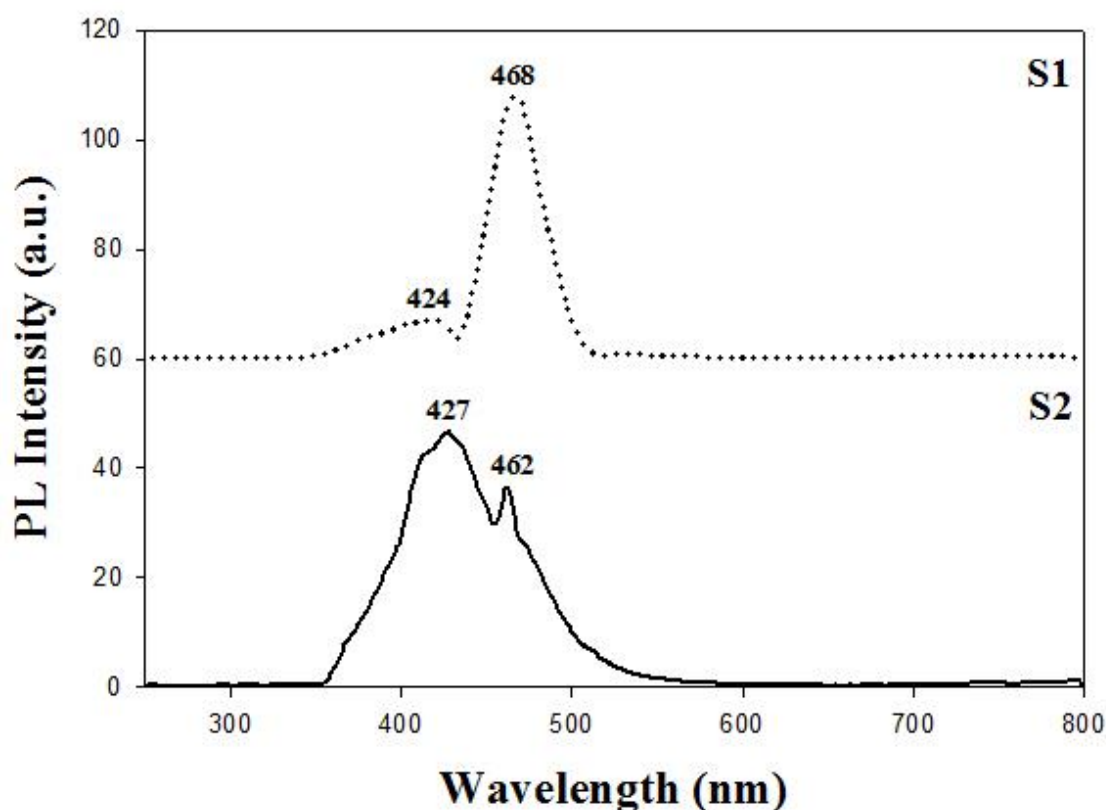
شکل ۴-۴: تصاویر EDS نانوسیم‌های رشد یافته در فواصل زی‌رانی‌های متفاوت.

جدول ۴-۲: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن در نمونه‌های سنتز شده در فواصل زی‌رانی‌های مختلف.

Elements Atomic Percent			Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Si:O
S1	۶۱/۶۷	۳۸/۳۳	۱ : ۰/۶۲
S2	۶۰/۵۳	۳۹/۴۷	۱ : ۰/۶۵

د- خواص اپتیکی نمونه‌ها

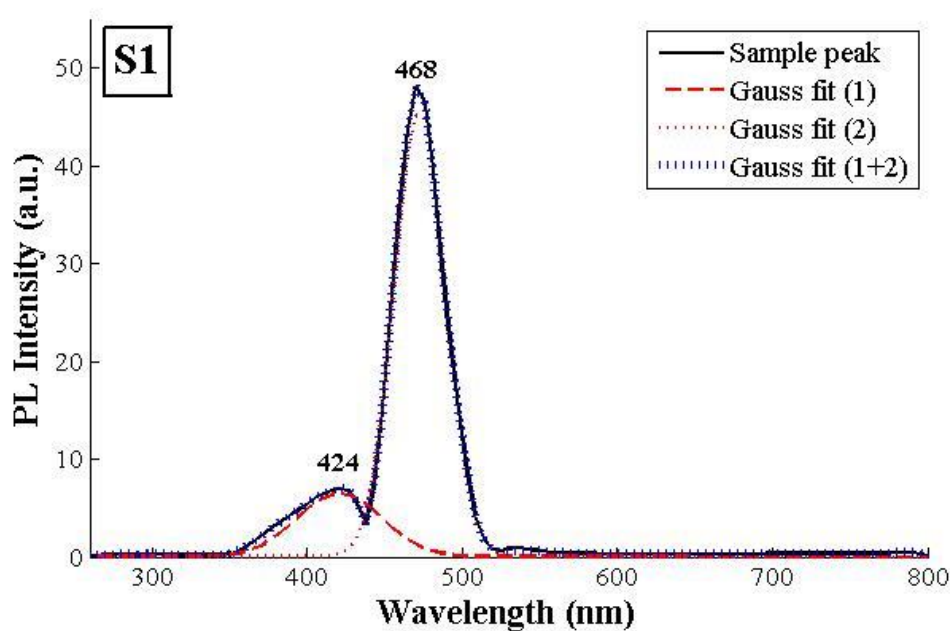
به منظور بررسی جزئیات وابسته به ساختار نواری مواد، می‌توان از طیف فوتولومینسانس (PL) آن‌ها استفاده کرد. شکل ۴-۵ طیف فوتولومینسانس نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون مربوط به نمونه S1 و S2 را در دمای اتاق نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، گسیل‌هایی در ناحیه مرئی مشاهده می‌گردد.



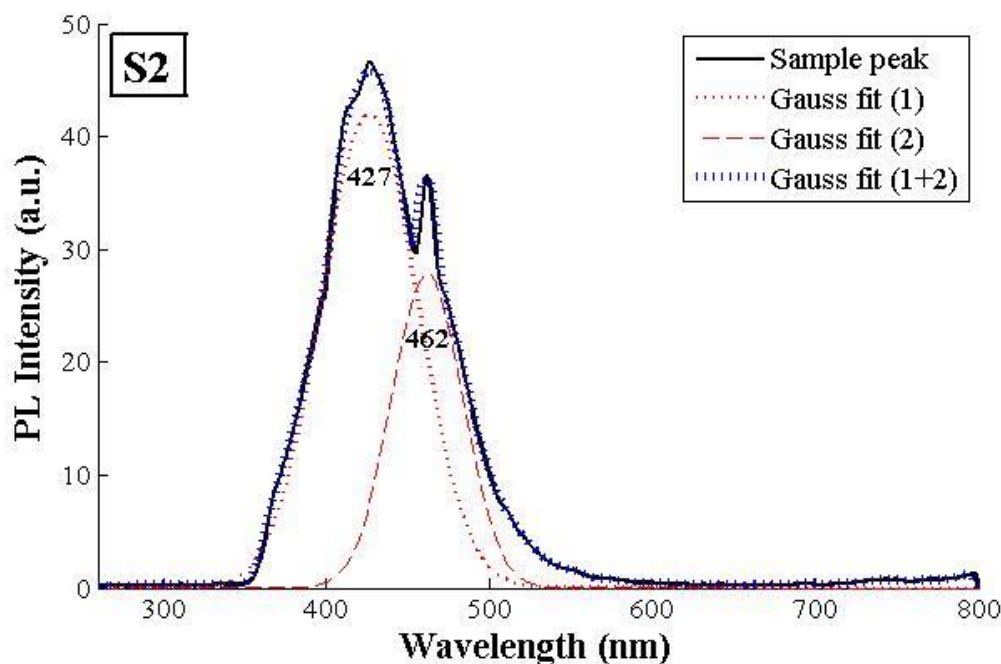
شکل ۴-۵: تصویری از PL مربوط به نمونه‌های رشد یافته در فواصل زیر ۴ cm و ۱۰ cm از بوته.

به منظور تحلیل دقیق‌تری برای هر کدام از این طیف‌ها، نمودارهایی گوسی شکل مربوط به هر گسیل گنجانده شده است (شکل ۴-۶ و ۴-۷). این تحلیل نشان می‌دهد که در نمونه S1، دو قله اصلی در ۴۲۴ nm و ۴۶۸ nm دیده می‌شود. قله ۴۲۴ nm (با انرژی ۲/۹۲ eV و انحراف معیار ۳۸/۶۴) مربوط به گسیل بنفش و قله ۴۶۸ nm (با انرژی ۲/۶۴ eV و انحراف معیار ۲۲/۴۷) مربوط

به گسیل آبی است. در این نمونه گسیل آبی از شدت بیشتری برخوردار است. در نمونه S2، آنالیزهای گوسی نشان می‌دهند ناحیه گسیل در این نمونه، ناشی از روی هم قرار گرفتن دو قله اصلی در ۴۲۷ nm و ۴۶۲ nm می‌باشند. نمودار گوسی با ماکزیمم ۴۲۷nm نانومتر (با انرژی eV ۲/۹۰ و انحراف معیار ۴۱/۵۳) مربوط به گسیل بنفش و نمودار گاوسی با بیشینه ۴۶۲ nm (با انرژی eV ۲/۶۸ و انحراف معیار ۴۰/۳۴) مربوط به گسیل آبی می‌باشد. در نمونه S2، عکس نمونه S1 گسیل بنفش از شدت بیشتری برخوردار است. با توجه به طیف PL نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون گزارش شده توسط گروه کی‌م و همکاران [۱۵] آن‌ها نیز دو قله در ۴۲۸ nm و ۴۶۹ nm مشاهده کرده‌اند. این گسیل‌ها به نقایص ساختاری مربوط به تهی‌جاها یا اکسیژن در نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون نسبت داده شده‌اند. با توجه به نسبت اتمی عناصر Si و O در جدول ۴-۲، با افزایش درصد اتمی اکسیژن قله گسیلی اصلی به سوی طول موج پایی‌ن‌تر منتقل شده است. ممکن است این جابجایی قله گسیلی اصلی، ناشی از ساختار بلوری نمونه S1 و ساختار آمورف نمونه S2 باشد.



شکل ۴-۶: آنالیزهای گاوسی طیف PL مربوط به نمونه رشد یافته در فاصله ۴cm از پوته.



شکل ۷-۴: آنالی‌زهای گاوسی طی ف PL مربوط به نمونه‌های رشد یافته در فاصله ۱۰ cm از بوت.

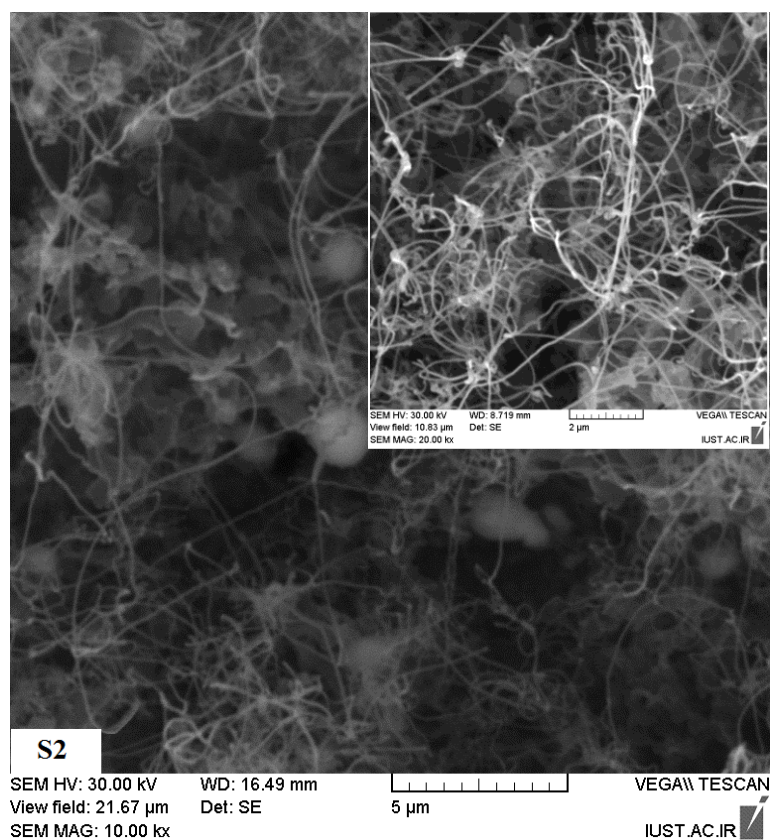
۳-۴- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوت بر روی ویفر P-Si(100)

در این آزمایش، از ویفر P-Si(100) به عنوان زیرلایه استفاده شده است. دمای رشد 1150°C و مدت زمان رشد ۲/۳۰ ساعت بوده است. از گاز آرگون با درصد خلوص ۹۵٪ با شار sccm ۱۰۰ به عنوان گاز حامل استفاده شده است. همچون آزمایشات قبل، دو نمونه در فواصل ۴ cm و ۱۰ cm از بوت به نام‌های S1 و S2 قرار داده شده است.

الف- مورفولوژی سطح

نمونه S1 از سطحی صاف برخوردار بوده و نانوسیم‌ها تشکیل نشده‌اند (در اینجا نشان داده نشده است). شکل ۸-۴ تصویری SEM مربوط به نمونه S2 می‌باشد. سطح این نمونه از نانوسیم‌هایی درهم‌تنیده، همراه با نقاطی در بین آن‌ها پوشیده شده است. در این نمونه، قطر نانوسیم‌ها در حدود ۱۰۰ nm و سطح نانوسیم‌ها صاف می‌باشد. در بعضی نواحی نانوسیم‌ها به طور متراکم رشد یافته و با یک‌دیگر چند رشته نانوسیم به هم متصل شده‌اند. در واقع این تفاوت ساختار، نشانگر

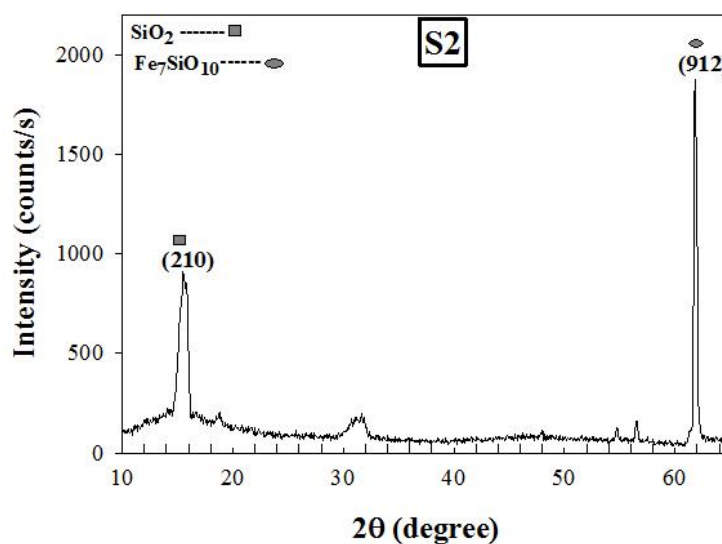
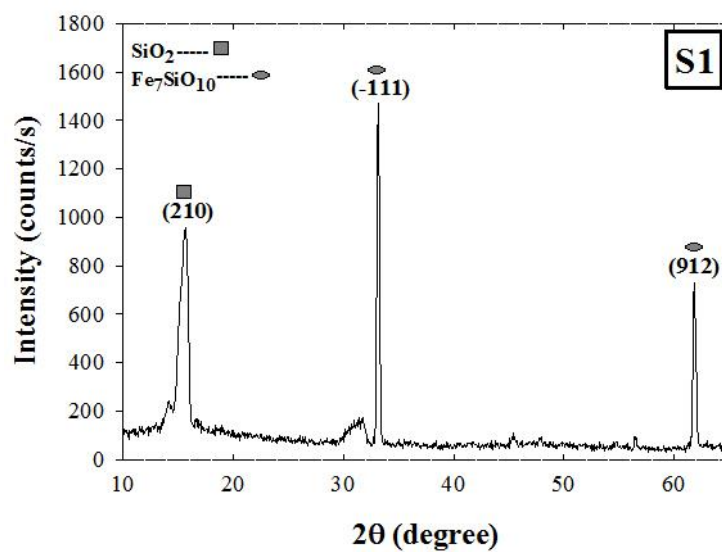
تأثیر شب تراکم اتم‌های تصعید شده از بوته تا زیرلایه بر مورفولوژی سطح می‌باشد.



شکل ۴-۸: تصویر SEM ساختار رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله ۱۰ cm از بوته با بزرگنمایی ۵ μm. تصویر SEM با بزرگنمایی ۲ μm در سمت راست، ضمیمه شده است.

ب- خواص ساختاری

شکل ۴-۹ طیف پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی P-Si(100) را نشان می‌دهد. در نمونه S1 که در فاصله ۴ cm از بوته بوده است، قله (۲۱۰) مربوط به SiO_2 با ساختار تتراگوناال و قله‌های (۱۱۱-) و (۹۱۲) مربوط به فاز ترکیبی $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ می‌باشند. در واقع نمونه‌ای دو فاز رشد یافته است. در نمونه S2، قله (۲۱۰) مربوط به SiO_2 و قله (۹۱۲) مربوط به $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ می‌باشد. در این نمونه، قله (۱۱۱-) مربوط به $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ حذف شده است.



شکل ۴-۹: تصاویر XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده بر روی ویفر سیلیکون با جهت‌گیری (۱۰۰).

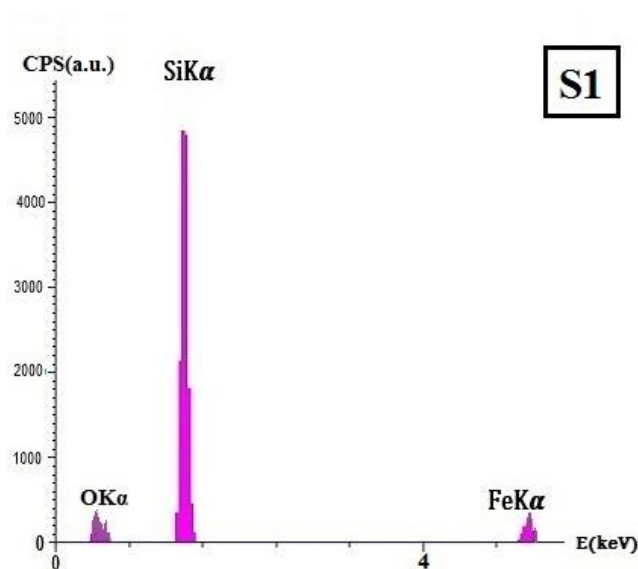
طبق مباحث قبل، با استفاده از رابطه شرر، اندازه بلورک‌ها را می‌توان محاسبه کرد. مقادیر مربوط به موقعیت زاویه‌ای قله‌های ارجح برای SiO₂ در هر دو نمونه، به همراه تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و ابعاد بلورک‌ها در جدول ۴-۳ ارائه شده است.

جدول ۴-۳: مقادیر زاوی‌های قله‌های ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزی‌مم و اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های سنتز شده بر روی P-Si(100).

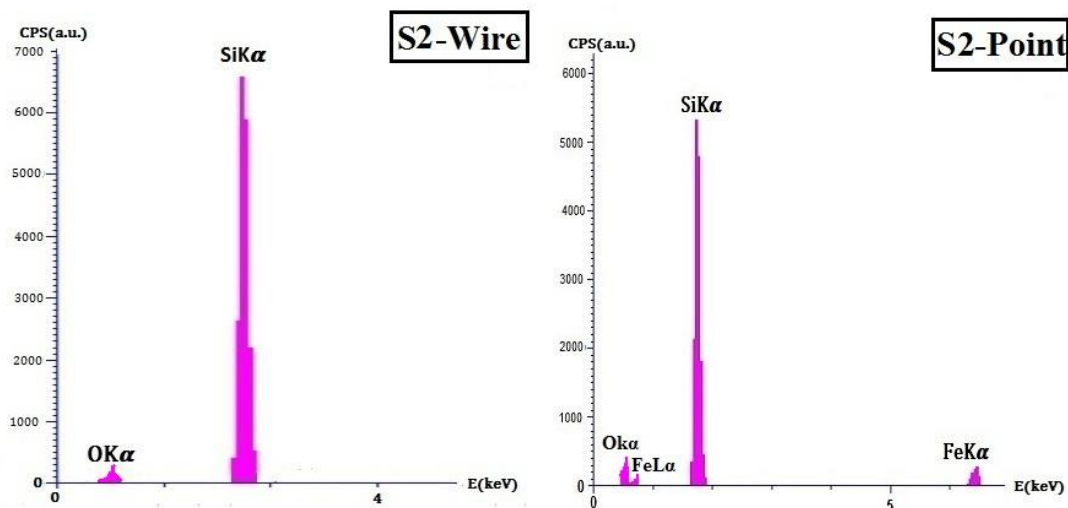
نمونه	$2\theta(\text{Degree})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)
S1	۱۵/۵۰۸	۰/۸۱۰	۹/۹۱
S2	۱۵/۵۹۳	۰/۸۳۶	۹/۵۸

ج-آنالیز عنصری

تصویر EDS نمونه S1 وجود عناصر آهن، اکسیژن و سیلیکون را نشان می‌دهد (شکل ۴-۱۰). در نمونه S2، آنالیز عنصری در دو ناحیه انجام شده است (شکل ۴-۱۱). تصاویر مربوط به نمونه S2 نشان می‌دهند نانوسی‌م‌ها شامل اکسیژن و سیلیکون و نقاط کره مانند، شامل اکسیژن، سیلیکون و آهن هستند. نتایج مربوط به درصد و نسبت اتمی عناصر سیلیکون، اکسیژن و آهن در هر دو نمونه در جدول ۴-۴ ارائه شده است.



شکل ۴-۱۰: تصویر EDS نمونه رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله ۴cm از بوته.



شکل ۴-۱۱: تصاویر EDS نمونه رشد یافته بر روی P-Si(100) در فاصله ۱۰ cm از بوت.

جدول ۴-۴: درصد اتمی سیلیکون، اکسیژن و آهن در نمونه‌های سنتز شده بر روی ویفر Si با جهت‌گیری (۱۰۰).

Elements Atomic Percent				Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Fe	Si:O
S1	۶۱/۴۶	۳۶/۷۸	۱/۷۶	۱ : ۰/۶۰
S2(point)	۶۴/۲۸	۳۲/۱۷	۳/۵۶	۱ : ۰/۵۰
S2(wire)	۷۳/۲۵	۲۶/۷۵	–	۱ : ۰/۳۶

۴-۴- بررسی اثر مدت زمان رشد

به منظور بررسی اثر مدت زمان رشد بر خواص فیزیکی لایه‌های SiO_2 ، نمونه‌ها در دو مدت

زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت سنتز شده‌اند. در این آزمایش، دمای رشد 1150°C ، زی‌رلایه P-Si(111)،

شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm و فاصله زی‌رلایه تا بوت ۴ cm و ۱۰ cm در نظر گرفته شده است.

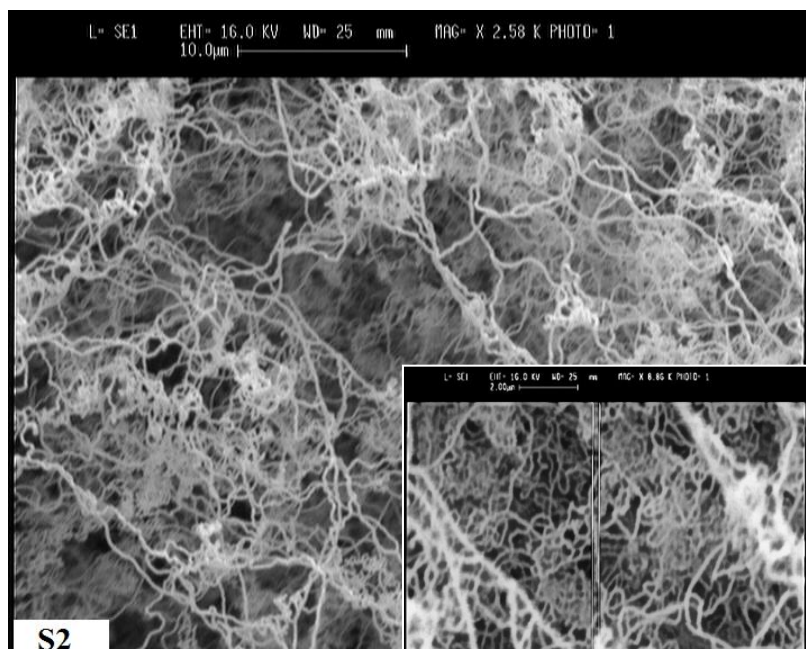
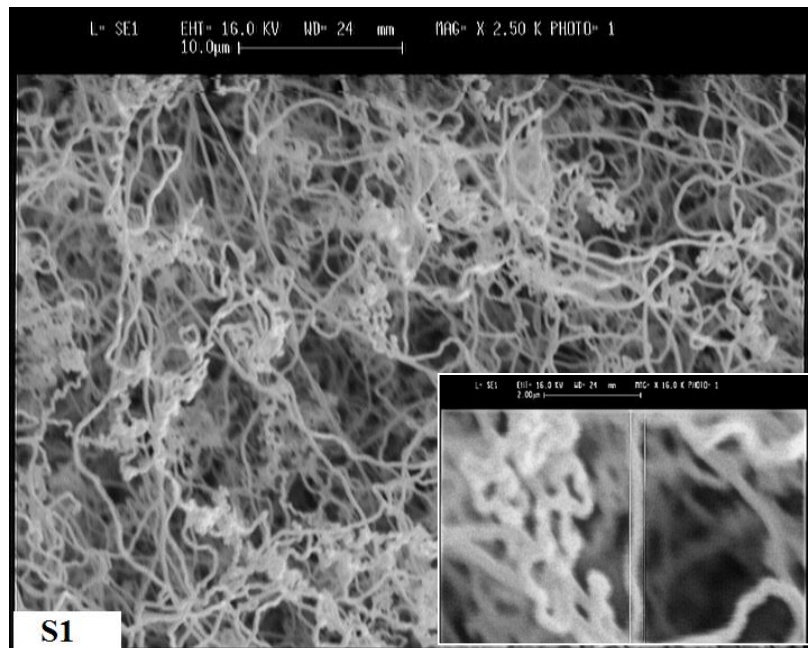
الف- مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۲ تصاویر SEM نانوساختارهای رشد یافته در مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت (به

ترتیب با S1 و S2) می‌باشد. در این دو نمونه، فاصله زی‌رلایه تا بوت ۴ cm می‌باشد. در نمونه S1

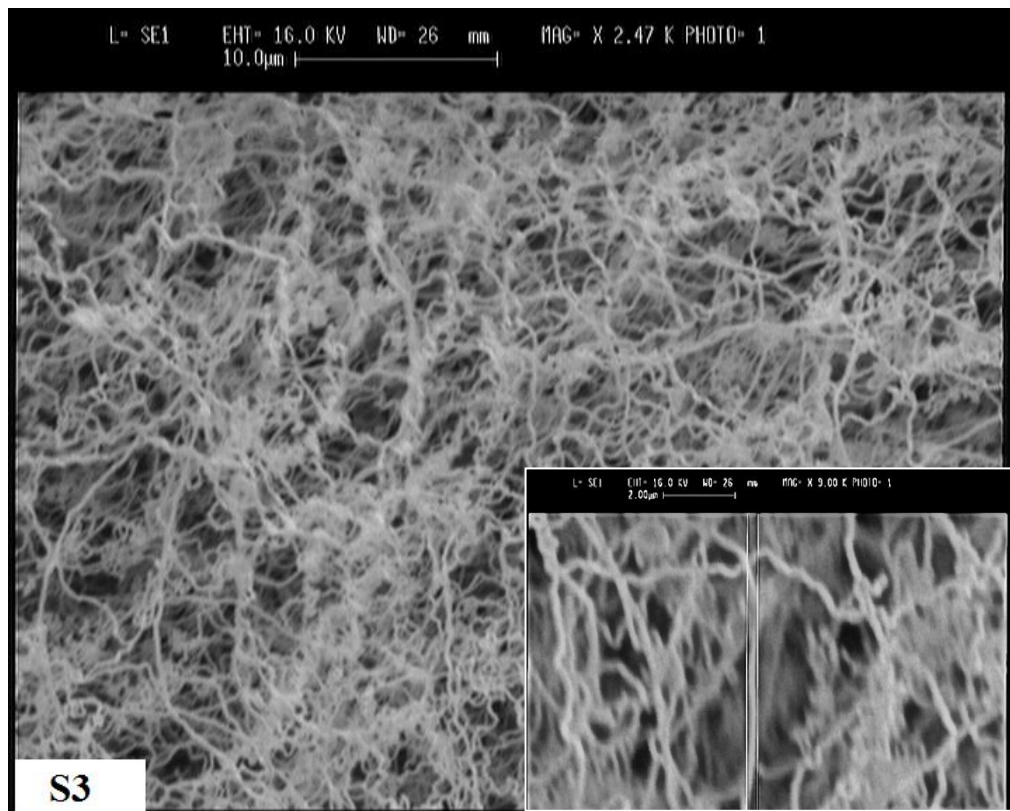
شبکه درهم‌تنیده‌ای از نانوسی‌م‌ها دیده می‌شود که قطری در حدود ۳۰۰ nm دارند. نمونه S2 نیز

متشکل از تارهای درهم تنیده‌ای است که قطری در حدود ۲۵۰ nm دارند. ملاحظه می‌گردد در نمونه S2، با افزایش مدت زمان رشد، قطر کاهش و چگالی شبکه نانوسی‌م‌ها افزایش یافته است.

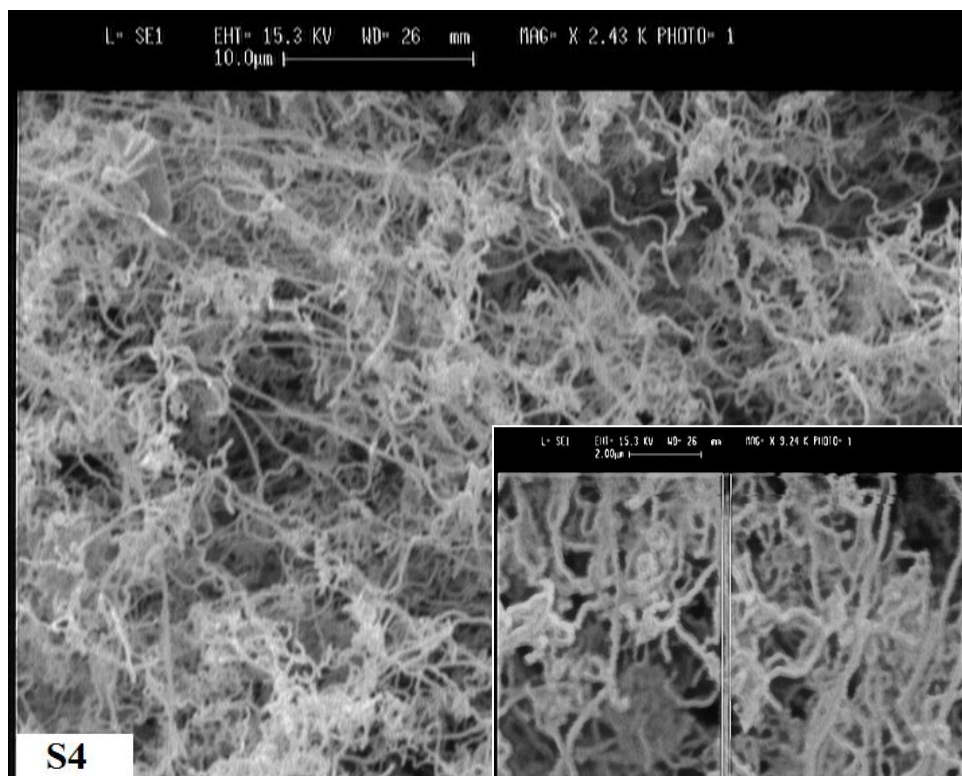


شکل ۴-۱۲: تصاویر SEM نانوسی‌م‌های SiO_2 با دو مقیاس ۱۰ μm و ۲ μm (تصویر الحاقی) در مدت زمان رشد ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوته.

شکل ۴-۱۳ و ۴-۱۴ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های S3 و S4 است که در فاصله ۱۰ cm از بوته و در مدت زمان به ترتیب ۲ و ۲/۳۰ ساعت سنتز شده‌اند. در نمونه S3، نانوسی‌م‌هایی با قطر حدود ۳۰۰ nm رشد یافته‌اند. در نمونه S4، قطر نانوسی‌م‌ها مشابه نمونه S3 می‌باشد و چگالی شبکه نانوسی‌م‌ها کاهش یافته و نسبت به نمونه S3، فضای خالی بیشتری بین نانوسی‌م‌ها مشاهده می‌گردد.



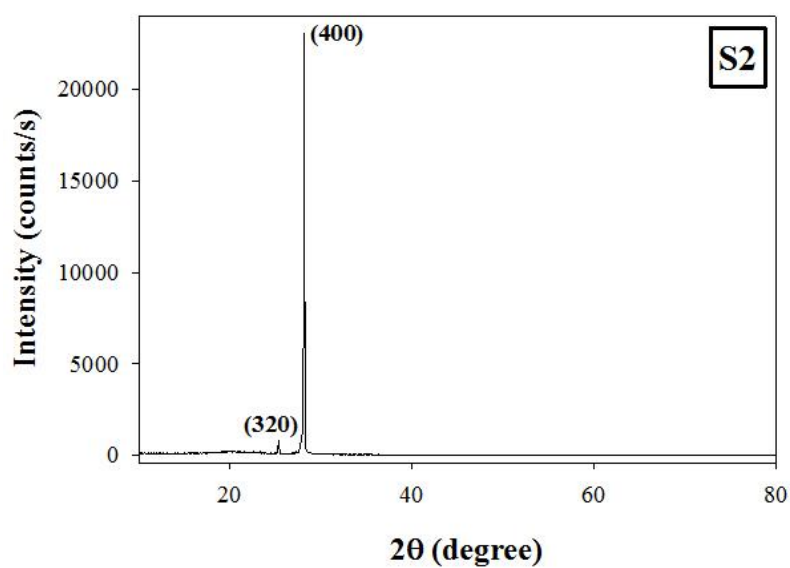
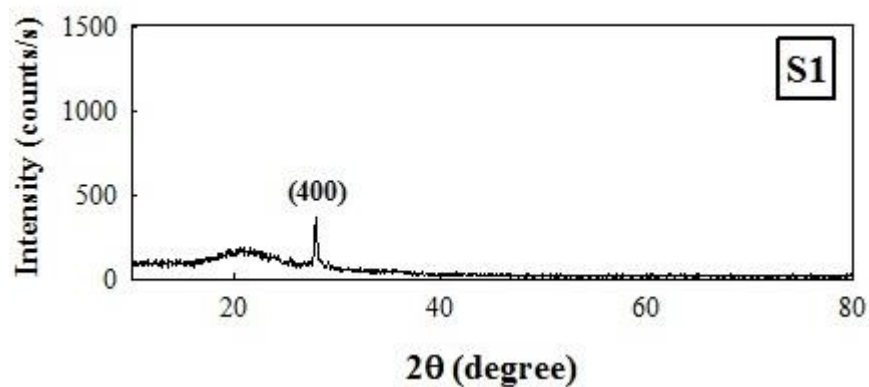
شکل ۴-۱۳: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰ μm و ۲ μm (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت در فاصله ۱۰ cm از بوته.



شکل ۴-۱: تصاویر SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان $2/30$ ساعت در فاصله 10 cm از بوته.

ب- خواص ساختاری

شکل ۴-۱۵ تصاویر XRD نمونه‌های S1 و S2 را نشان می‌دهد. در نمونه S1 جهت رشد ترجیحی (400) است. در نمونه S2 صفحه بلوری (400) به عنوان قله ارجح و صفحه (320) با شدت بسیار ضعیف مشاهده می‌گردد. همانطور که تصاویر نشان می‌دهند، در نمونه S1 قله مربوط به صفحه (320) حذف شده و شدت مربوط به قله (400) نسبت به شدت این قله در نمونه S2 بسیار کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۵: تصاویر XRD نانوسیم‌های اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوته.

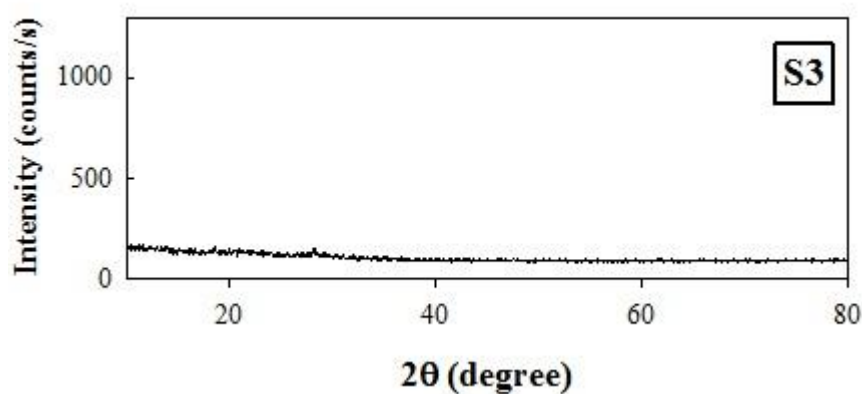
در اینجا نیز از رابطه شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها در هر دو نمونه استفاده شده است.

نتایج در جدول ۴-۵ نشان می‌دهند با افزایش مدت زمان رشد اندازه بلورک‌ها در نمونه S2 افزایش یافته است.

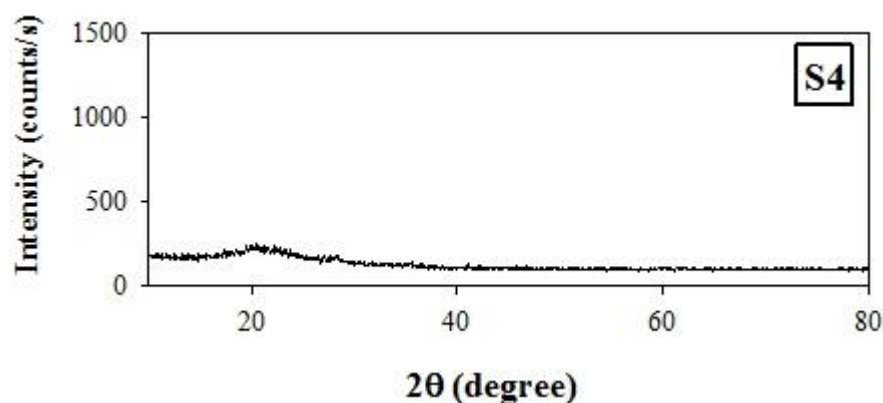
جدول ۴-۵: مقادیر زاویه‌ای قله ترجیحی (۴۰۰)، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌نه و ابعاد بلورک‌ها برای نمونه‌های تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ (S2) ساعت در فاصله ۴cm از بوت.

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)
S1	۲۷/۹۰۸	۰/۲۲۰	۳۷/۲۰
S2	۲۸/۱۸۵	۰/۱۲۰	۶۸/۲۴

شکل ۴-۱۶ و ۴-۱۷ تصاویر XRD مربوط به نمونه‌های S3 و S4 می‌باشد. هر دو نمونه از هیچ صفحه بلوری برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد یافته‌اند.



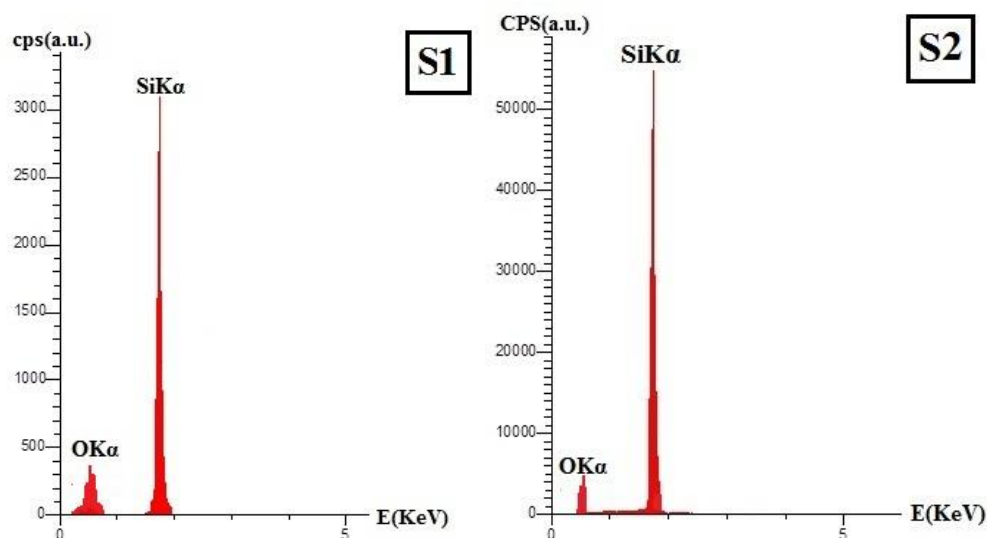
شکل ۴-۱۶: تصاویر XRD نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲ ساعت ساعت در فاصله ۱۰cm از بوت.



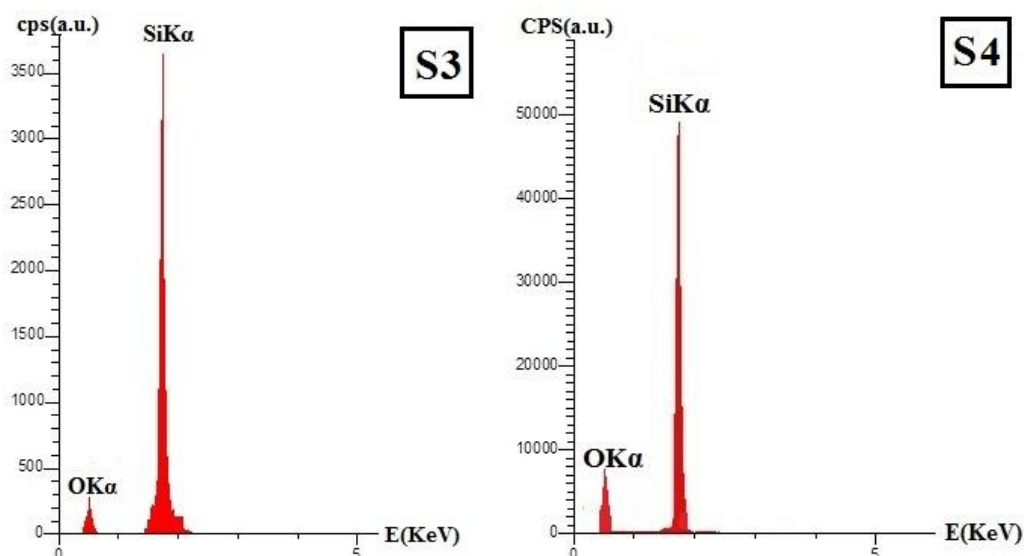
شکل ۴-۱۷: تصاویر XRD نانوسی‌م‌های اکسید سیلیکون تهیه شده در مدت زمان ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۱۰cm از بوت.

ج- آنالیز عنصری

تصاویر EDS مربوط به نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 بیان می‌کنند نانوسی‌م‌هایی شامل اکسیژن و سیلیکون بر روی ویفر سیلیکون رشد یافته‌اند (شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹). درصد اتمی Si و O در این نمونه‌ها در جدول ۴-۶ و ۴-۷ آمده است. با توجه به نتایج، مشاهده می‌گردد با افزایش مدت زمان رشد درصد اتمی سیلیکون افزایش و درصد اتمی اکسیژن کاهش یافته است.



شکل ۴-۱۸: تصاویر EDS نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ ساعت (S2) در فاصله ۴cm از بوته.



شکل ۴-۱۹: تصاویر EDS نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت (S1) و ۲/۳۰ ساعت (S2) در فاصله ۱۰cm

از بوته.

جدول ۴-۶: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۴ cm از بوته.

Elements Atomic Percent			Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Si:O
S1(2 h)	۵۸/۹۷	۴۱/۰۳	۱ : ۰/۶۹
S2(2:30 h)	۶۱/۶۷	۳۸/۳۳	۱ : ۰/۶۲

جدول ۴-۷: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن نمونه‌های سنتز شده در مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت در فاصله ۱۰ cm از بوته.

Elements Atomic Percent			Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Si:O
S3(2 h)	۵۹/۲۵	۴۰/۷۵	۱ : ۰/۶۸
S4(2:30 h)	۶۰/۵۳	۳۹/۴۷	۱ : ۰/۶۵

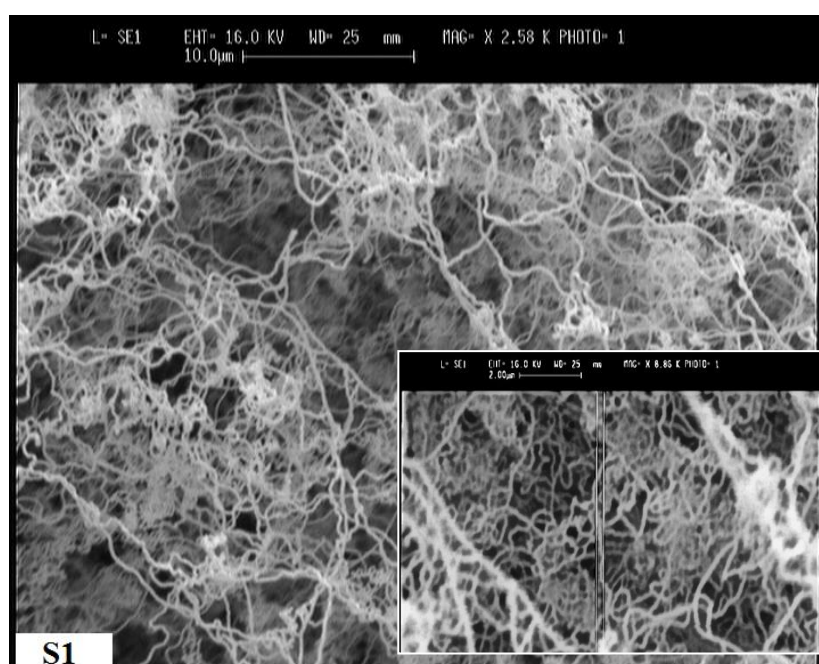
۴-۵- بررسی اثر شار گاز حامل

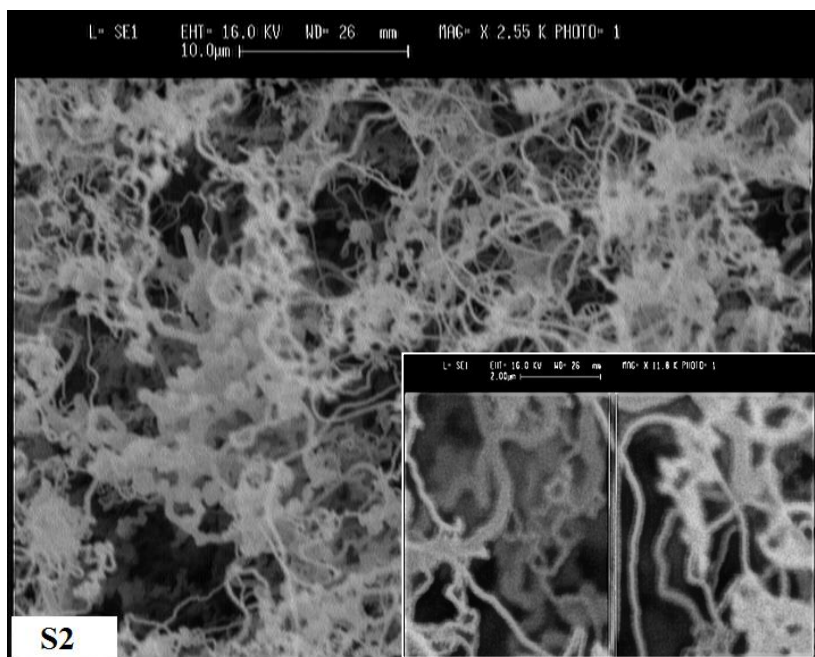
به منظور بررسی اثر شار گاز حامل، بر مورفولوژی سطح و خواص ساختاری لایه‌های SiO_2 تهیه شده به روش تبخیر حرارتی، دو مقدار ۵۰ sccm و ۱۰۰ sccm برای شار گاز حامل آرگون در نظر گرفته شده است. نمونه‌های S1 و S3 نمونه‌های سنتز شده در حضور ۱۰۰ sccm گاز آرگون و نمونه‌های S2 و S4 نمونه‌های سنتز شده در حضور ۵۰ sccm گاز آرگون می‌باشند. فاصله زیرلایه تا بوته برای دو نمونه S1 و S2، ۴ cm و برای دو نمونه S3 و S4، ۱۰ cm می‌باشد. نمونه‌ها در مدت زمان رشد ۲/۳۰ ساعت بر روی P-Si(111) و در دمای 1150°C رشد یافته‌اند.

الف- مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۰ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های S1 و S2 است. در نمونه S1 نانوسی‌م‌هایی با

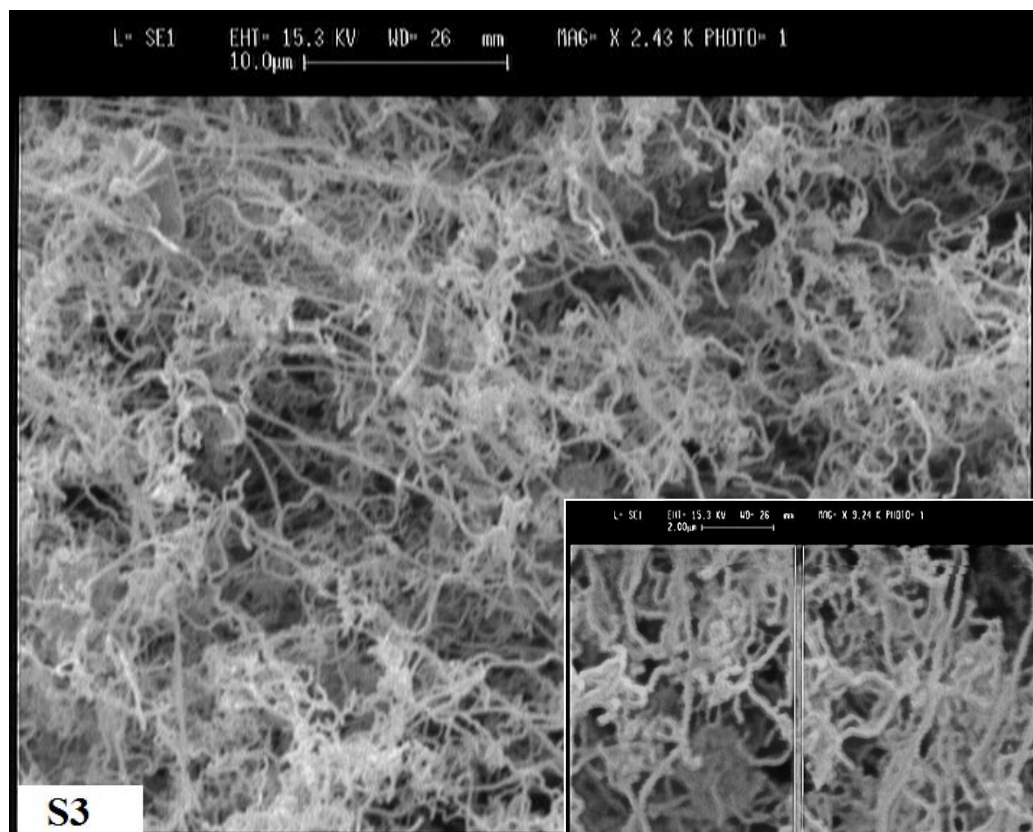
قطر ۲۵۰ nm رشد یافته‌اند. در نمونه S2 نیز شبکه‌ای از نانوسی‌م‌ها با قطر تقریباً ۲۰۰ nm را داریم. در این نمونه، نسبت به نمونه S1 چگالی شبکه نانوسی‌م‌ها و قطر آن‌ها کاهش یافته است و در طول نانوسی‌م پیچ خوردگی بسیاری مشاهده می‌شود؛ به طوری‌که در برخی نقاط، نواحی متراکم ایجاد کرده است. در نمونه S2 نسبت به نمونه S1، فضای خالی بیشتری در بین نانوسی‌م‌ها دیده می‌شود.



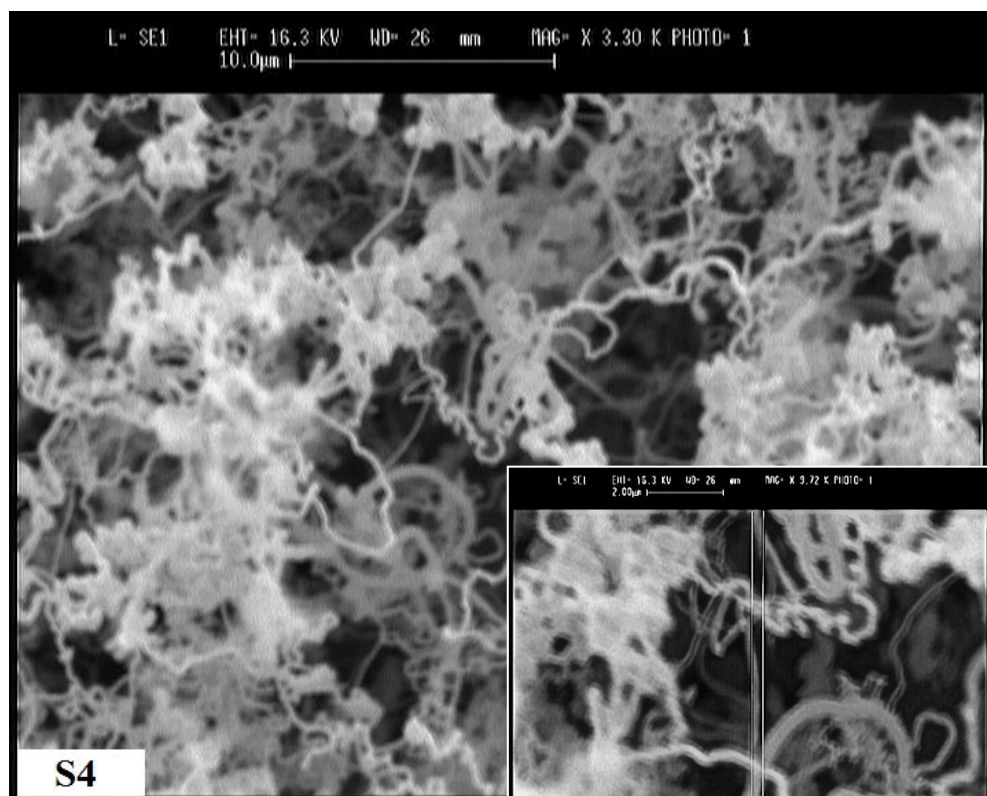


شکل ۴-۲۰: تصاویر SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۴ cm از بوته در شار آرگون $100\ \text{sccm}$ (S1) و $50\ \text{sccm}$ (S2).

شکل ۴-۲۱ و ۴-۲۲ تصاویر SEM نمونه‌های S3 و S4 را نشان می‌دهد. در نمونه S3، شبکه‌ای از نانوسی‌م‌ها با قطر $300\ \text{nm}$ را داریم. در نمونه S4 شبکه‌ای از نانوسی‌م‌ها با چگالی کمتر نسبت به نمونه S3 رشد یافته است. در این نمونه، مشابه نمونه S3 قطر نانوسی‌م‌ها در حدود $300\ \text{nm}$ است. در نمونه S4 در طول نانوسی‌م، پی‌چ خوردگی بیشتری دیده می‌شود و به نظر می‌رسد نانوسی‌م‌ها به صورت دسته‌ای رشد یافته و سپس توسط یک‌ی‌ا چند نانوسی‌م بهم متصل شده‌اند.



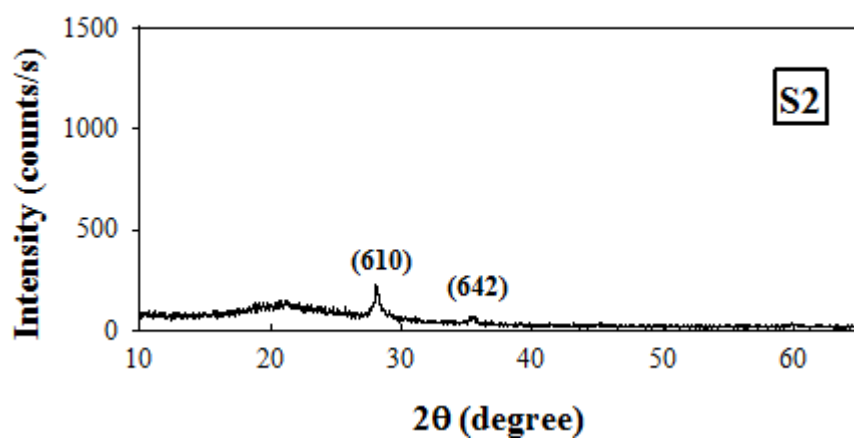
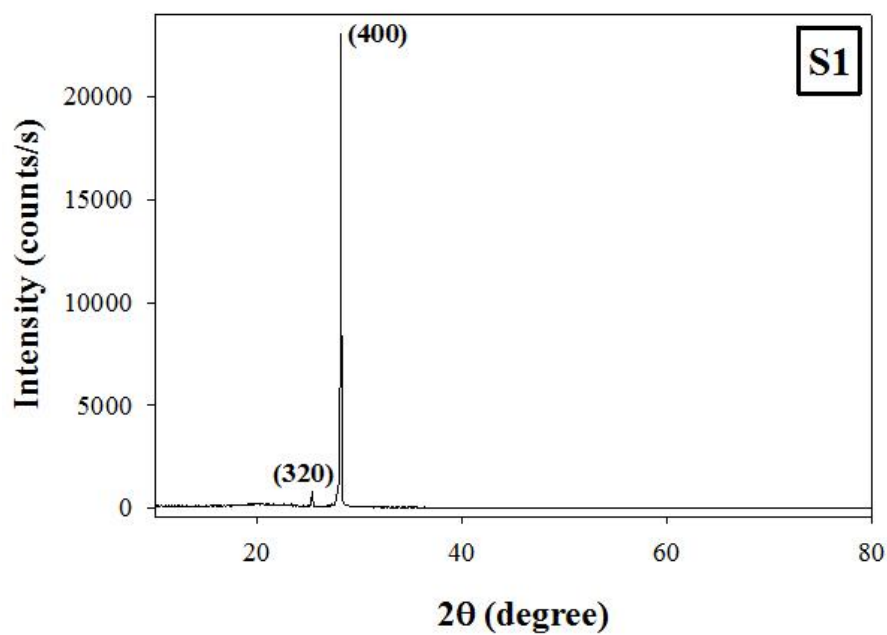
شکل ۴-۲: تصاویر SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ (تصویر الحاقی) مربوط به نمونه سنتز شده در شار آرگون $100\ \text{sccm}$ در فاصله $10\ \text{cm}$ از بوته.



شکل ۴-۲۲: تصویری SEM با بزرگنمایی $10\text{ }\mu\text{m}$ نمونه سنتز شده در فاصله 10 cm از بوته در شار آرگون 50 sccm . تصویری SEM با بزرگنمایی $2\text{ }\mu\text{m}$ ضمیمه شده است.

ب- خواص ساختاری

شکل ۴-۲۳ طیف پراش پرتو X نمونه‌های S1 و S2 را نشان می‌دهد. نمونه S1 دارای صفحات بلوری (400) و (320) و ساختار کریستوبالیت می‌باشد. در این نمونه، قله مربوط به صفحه (400) قله ترجیحی است. نمونه S2 دارای صفحات بلوری (610) و (642)، با شدت بسیار ضعیف، و ساختار تتراگونال می‌باشد. در این نمونه، قله مربوط به صفحه (610) قله ارجح می‌باشد. با توجه به تصاویری، مشاهده می‌گردد با کاهش شار گاز حامل، صفحات بلوری و ساختار دچار تغییری شده است.



شکل ۴-۲۳: تصاویر XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۴ cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰ sccm (S1) و ۵۰ sccm (S2).

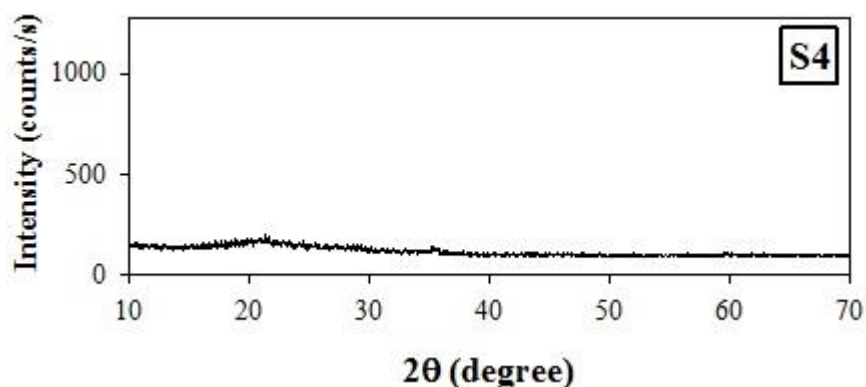
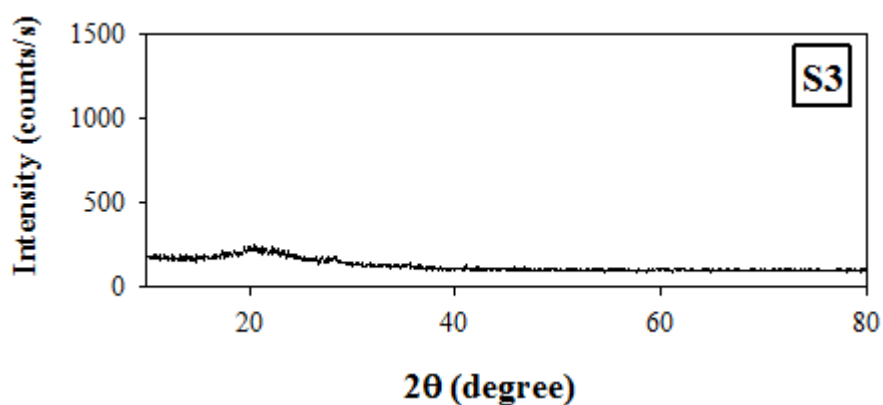
با استفاده از رابطه شرر، اندازه بلورک‌ها برای این دو نمونه، در جدول ۴-۸ محاسبه شده است.

نتایج نشان می‌دهند با کاهش شار گاز آرگون، اندازه بلورک‌ها تقریباً یک سوم مقدار قبل شده است.

جدول ۴-۸: مقادیر زاویه‌ای قله ترجیحی (۴۰۰) و (۶۱۰)، تمام پهنا در نیمه بی‌شی‌خه و ابعاد بلورک‌ها برای نمونه‌های تهیه شده در فاصله ۴cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰sccm (S1) و ۵۰sccm (S2).

نمونه	$2\theta(\text{degree})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)
S1	۲۸/۱۸۵	۰/۱۲۰	۶۸/۲۴
S2	۲۸/۱۴۲	۰/۳۳۲	۲۴/۶۶

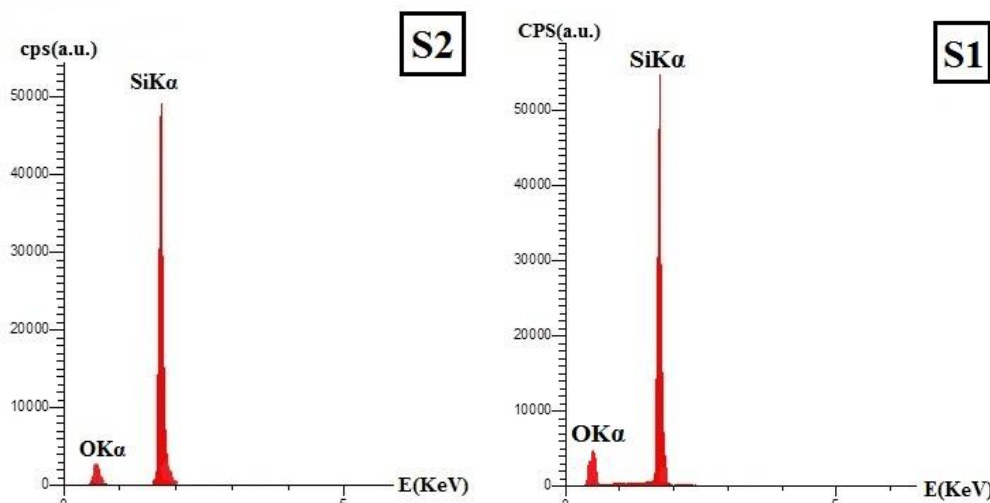
شکل ۴-۲۴ تصاویر XRD نمونه‌های S3 و S4 را نشان می‌دهد. هر دو نمونه از هیچ ساختار بلوری برخوردار نبوده و به صورت آمورف رشد یافته‌اند.



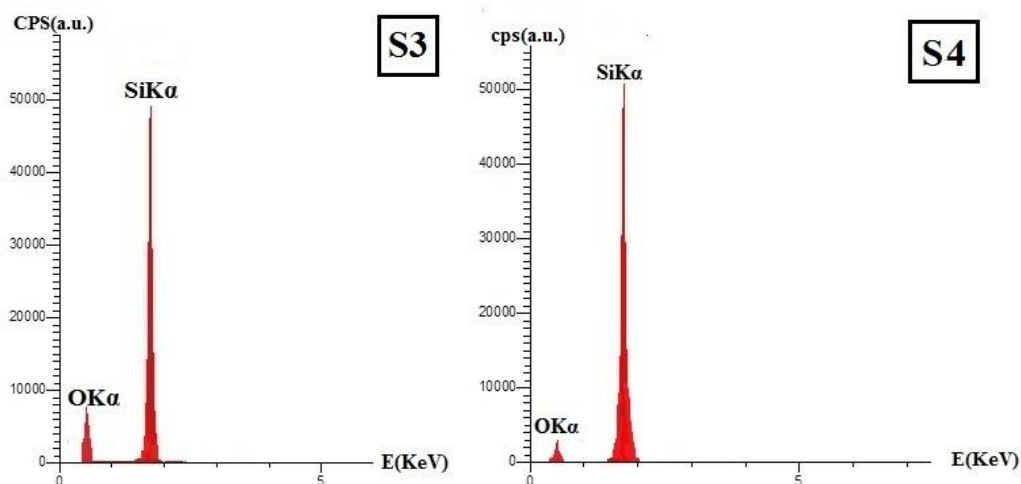
شکل ۴-۲۴: تصاویر XRD مربوط به نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۱۰cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰sccm (S3) و ۵۰sccm (S4).

ج- آنالیز عنصری

تصاویری EDS، حضور اکسیژن و سیلیکون را در نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهند. درصد اتمی عناصر سیلیکون به اکسیژن برای نمونه‌های S1، S2، S3 و S4 در جدول ۴-۹ و ۴-۱۰ مشاهده می‌گردد. با کاهش شار گاز آرگون نسبت اتمی Si به O در نمونه‌های S2 و S4 نسبت به نمونه‌های S1 و S3 کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۵: تصاویری EDS مربوط به نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۴cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰sccm (S1) و ۵۰sccm (S2).



شکل ۴-۲۶: تصاویری EDS مربوط به نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۱۰cm از بوته در شار آرگون ۱۰۰sccm (S3) و ۵۰sccm (S4).

جدول ۴-۹: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن در نمونه‌های سنتز شده در شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm و ۵۰ sccm در فاصله ۴ cm از بوته.

Elements Atomic Percent			Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Si:O
S1(100 sccm)	۶۱/۶۷	۳۸/۳۳	۱ : ۰/۶۲
S2(50 sccm)	۶۲/۱۲	۳۷/۸۸	۱ : ۰/۶۰

جدول ۴-۱۰: درصد اتمی سیلیکون و اکسیژن در نمونه‌های سنتز شده در شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm و ۵۰ sccm در فاصله ۱۰ cm از بوته.

Elements Atomic Percent			Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Si:O
S3(100 sccm)	۶۰/۵۳	۳۹/۴۷	۱ : ۰/۶۵
S4(50 sccm)	۶۰/۹۳	۳۹/۰۷	۱ : ۰/۶۴

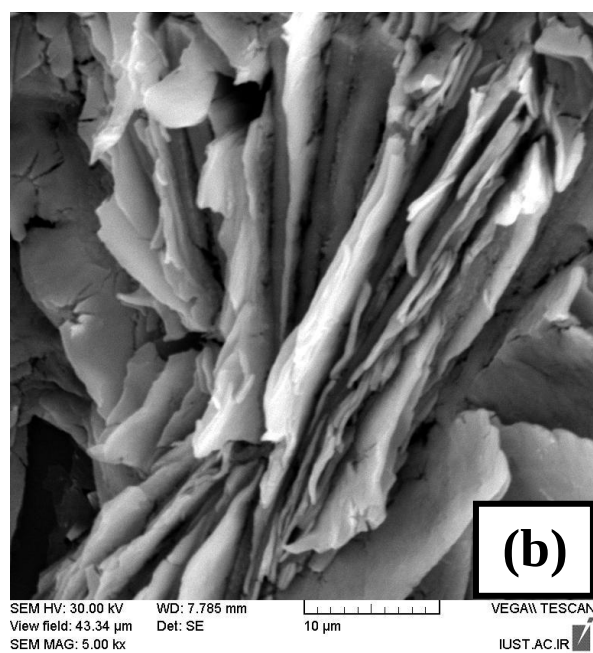
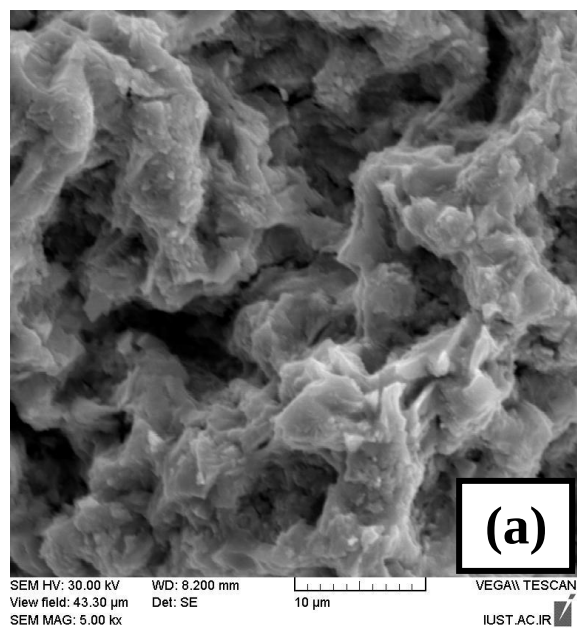
۴-۶- بررسی اثر کاتالی‌زور بر نانوساختارهای اکسید سیلیکون

به منظور رشد نانوساختارهای اکسید سیلیکون از کاتالی‌زورهای مختلفی استفاده می‌شود (بخش ۱-۵-۳). در این آزمایش، پودر $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالی‌زور و ویفر سیلیکون نوع p با جهت‌گیری (۱۱۱) به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده است. دمای رشد 950°C ، مدت زمان سنتز ۲ ساعت و فاصله زیرلایه تا پودر SnCl_2 ، ۵ سانتی‌متر است. همچنین گاز حامل، ترکیبی از اکسیژن و آرگون با نسبت به ترتیب ۱ : ۴ (شار گاز آرگون ۱۰۰ sccm و شار گاز اکسیژن ۴۰ sccm) (۲۵) می‌باشد.

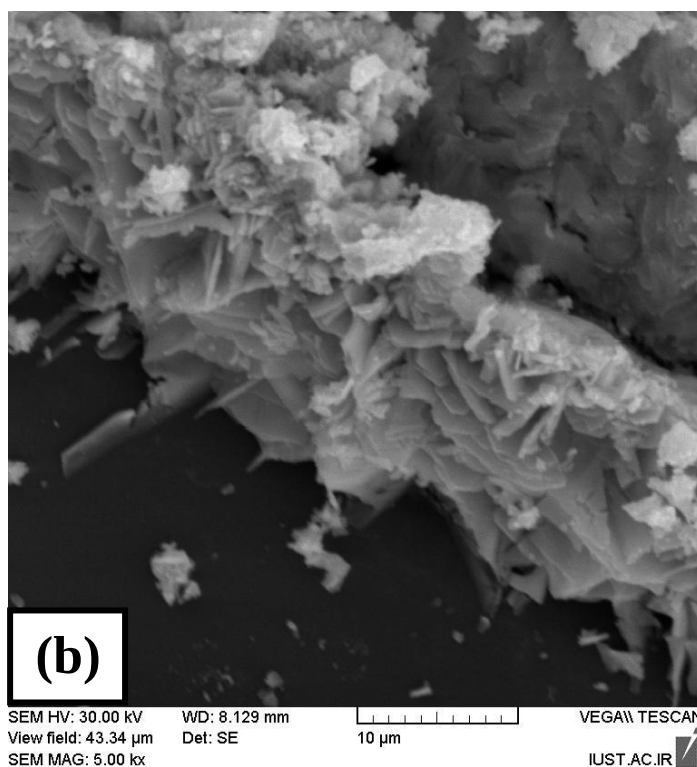
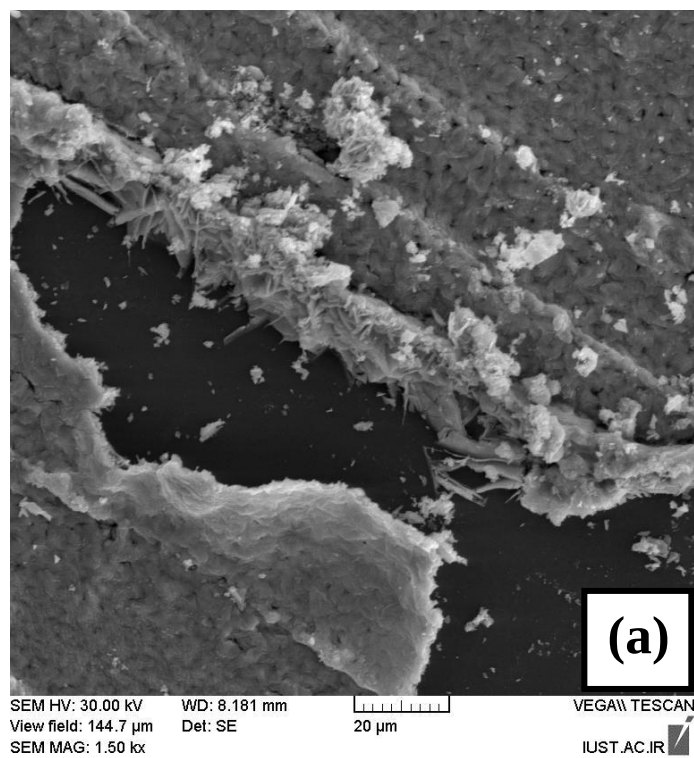
الف- مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۷ مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 می‌باشد. در دمای بالا، کلرید

قلع تجزیه شده و مقداری از قلع بر روی ویفر سیلیکون می‌نشیند. اتم‌های سیلیکون در قلع مذاب، حل شده و قطرات آلیاژی Sn-Si تشکیل می‌شود. سپس، در حضور گاز اکسیژن، اتم‌های سیلیکون به اکسید سیلیکون تبدیل می‌شوند. به دلیل اینکه اکسید سیلیکون در قلع، قابل حل نمی‌باشد، از قطره آلیاژی خارج شده و ساختار شکل می‌گیرد [۱۷]. در این نمونه، لایه-ای متخلخل بر روی ویفر سیلیکون تشکیل شده است. شکل ۴-۲۷-ب نشان می‌دهد در بعضی نواحی، لایه‌ها به صورت عمودی رشد یافته‌اند و ضخامتی در حدود ۲۰۰ nm دارند. شکل ۴-۲۸ مربوط به سطح مقطع این نمونه است. نمای سطح مقطع، شکل‌گیری لایه‌ها بر روی کدی‌گر را نشان می‌دهد.



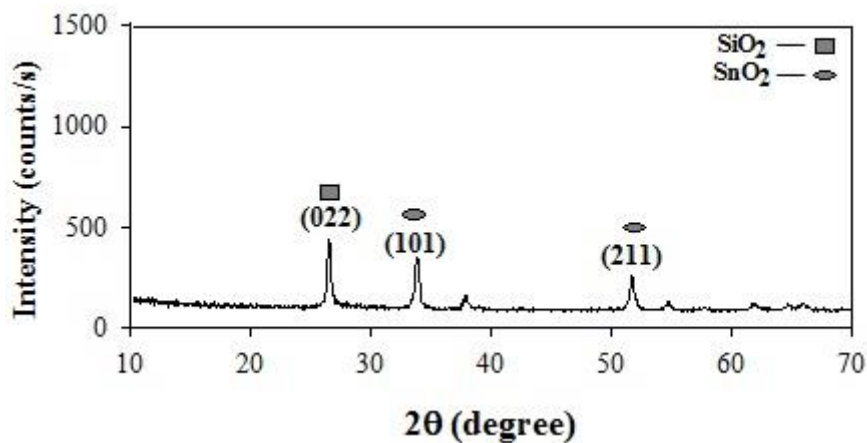
شکل ۴-۲۷: تصاویر SEM با بزرگنمایی $10\ \mu\text{m}$ لایه‌های سنتز شده در حضور SnCl_2 .



شکل ۴-۲۸: تصاویر SEM با بزرگنمایی $20\ \mu\text{m}$ و $10\ \mu\text{m}$ مربوط به سطح مقطع نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 .

ب- خواص ساختاری با استفاده از طیف پراش X

شکل ۴-۲۹ تصویری XRD مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ می باشد. این نمونه با داشتن صفحات بلوری مربوط به SiO_2 و SnO_2 بسیلوری و دارای دو فاز می باشد. قله ارجح (۰۲۲) مربوط به اکسید سیلیکون و سایر قله ها مربوط به اکسید قلع می باشند. در این نمونه با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۲-۲) می توان اندازه بلورک ها را محاسبه کرد. مقدار مربوط به موقعیت زاویه ای قله ترجیحی (۰۲۲) برای این نمونه، به همراه تمام پهنا در نیمه بی شینه و ابعاد بلورک ها در جدول ۴-۱۱ ارائه شده است.



شکل ۴-۲۹: تصویری XRD مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 .

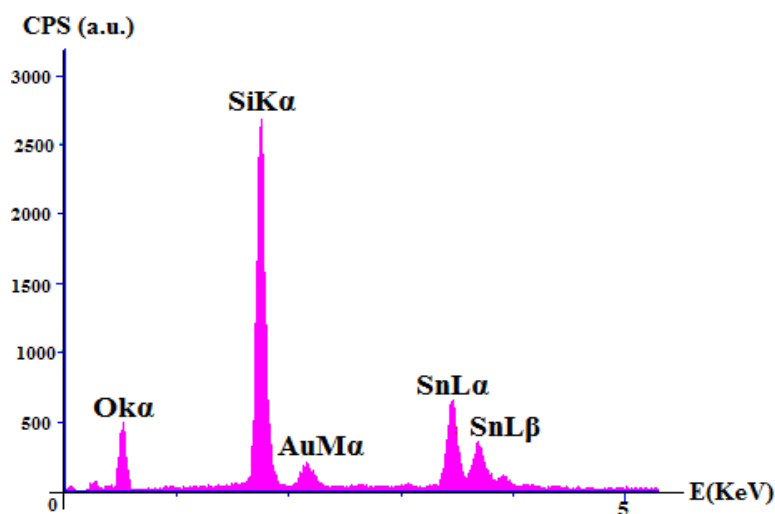
جدول ۴-۱۱: مقدار زاویه ای قله ارجح (۰۲۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمی و اندازه بلورک های نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 .

$2\theta(\text{Degree})$	$\beta(\text{rad})$	$D(\text{nm})$
۲۶/۲۹۲	۰/۳۵۷	۲۲/۸۵

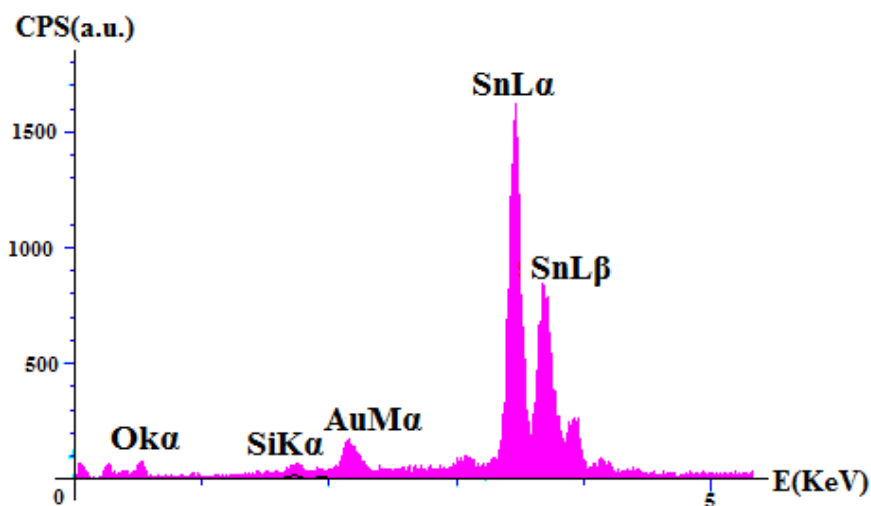
ج- آنالیز عنصری

شکل ۴-۳۰ و ۴-۳۱ تصاویری EDS مربوط به نمونه رشد یافته در حضور کاتالیزور است. در این نمونه، آنالیز عنصری در دو ناحیه انجام شده است و در هر دو ناحیه، عناصر اکسیژن، سیلیکون و قلع مشاهده می گردد. در این تصاویری، قله مربوط به طلا ناشی از لایه نشانی Au بر

روی نمونه، به منظور تصویر برداری می‌باشد. شکل ۴-۳۰ آنالیز عنصری لایه متخلخل (شکل ۴-۲۷ الف) و شکل ۴-۳۱ تصویر EDS قسمت‌هایی است که به صورت عمودی رشد یافته‌اند (شکل ۴-۲۷ ب). درصد اتمی و نسبت اتمی عناصر Si، O و Sn در هر دو ناحیه در جدول ۴-۱۲ آمده است.



شکل ۴-۳۰: تصویر EDS مربوط به لایه متخلخل سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 .



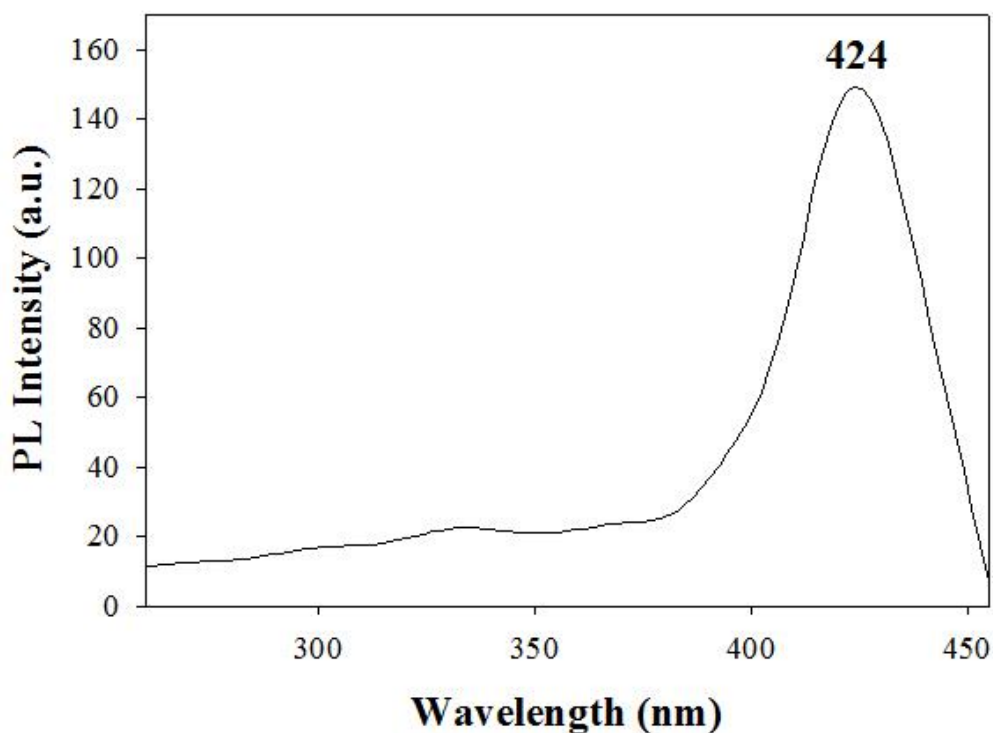
شکل ۴-۳۱: تصویر EDS مربوط به نواحی رشد یافته به صورت عمودی در حضور SnCl_2 .

جدول ۴-۱۲: درصد اتمی عناصر سیلیکون، اکسیژن و قلع در نمونه رشد یافته در حضور SnCl_2 .

Elements Atomic Percent				Atomic Ratio
نمونه	Si	O	Sn	Si:O
لایه متخلخل	۴۶/۲۷	۴۵/۲۷	۷/۹۰	۱:۰/۹۷
لایه عمودی	۰/۹۴	۶۸/۶۳	۲۸/۸۱	۱:۷۳/۰۱

د- خواص اپتیکی با استفاده از طیف فوتولومینسانس

شکل ۴-۳۲ طیف PL مربوط به نمونه سنتز شده در حضور SnCl_2 می باشد. در این تصویر، تنها یک قله اصلی در ۴۲۴ nm (2.92 eV) مربوط به گسیل بنفش مشاهده می گردد. در طیف فوتولومینسانس ساختارهای اکسید سیلیکون با آلایش قلع، گسیل‌های در طول موج‌های ۴۳۰ و ۴۳۳ nm مشاهده شده است [۲۸ و ۲۹]. این گسیل‌ها به نواقص نامنظم در نانوذرات اکسید قلع و سطوح ناکاملی‌ها در فصل مشترک اکسید سیلیکون و اکسید قلع نسبت داده شده است.



شکل ۴-۳۲: طیف PL مربوط به نمونه سنتز شده در حضور پودر SnCl_2 .

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون (SiO_2) را که به روش تبخیر حرارتی رشد داده‌ایم، مورد بررسی قرار دادیم.

تأثیر فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(111)، تأثیر فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر P-Si(100)، مدت زمان رشد، شار گاز حامل و اثر کاتالی‌زور بر خواص ساختاری، مورفولوژی، آنالیز عنصری و خواص اپتیکی نانوساختارهای اکسید سیلیکون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

تصاویر SEM حاکی از شکل‌گیری نانوسیم‌ها در فواصل مختلف (۴ cm و ۱۰ cm) بر روی ویفر سیلیکون با جهت‌گیری (۱۱۱) در دمای بوته‌ای 1150°C است. در نمونه نزدیک‌تر به بوته، نانوسیم‌هایی با قطر ۲۵۰ nm و در نمونه دورتر نانوسیم‌هایی با قطر مشابه شکل گرفته‌اند. در فاصله ۴ cm از بوته، نانوسیم‌ها با صفحات بلوری (۳۲۰) و (۴۰۰) و ساختار کریستوبالیت و در

فاصله ۱۰ cm از بوته نانوسی‌م‌های آمورف اکسید سی‌لی‌کون رشد یافته‌اند. آنالیز عنصری نمونه‌ها وجود عناصر سی‌لی‌کون و اکسیژن با درصد اتمی مشخص را نشان می‌دهد. در طیف PL نمونه نزدیکی‌تر، دو گسیل در ۴۲۴ nm و ۴۶۸ nm دیده می‌شود که بیشینه شدت در این طیف، مربوط به گسیل آبی می‌باشد. در طیف فوتولومینسانس نمونه‌ای که در فاصله ۱۰ cm از بوته بوده است؛ دو گسیل در ۴۲۷ nm و ۴۶۲ nm مشاهده می‌گردد و بیشینه شدت، مربوط به گسیل بنفش می‌باشد. در بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته بر روی ویفر سی‌لی‌کون نوع p با جهت‌گیری (۱۰۰)، گاز آرگون با درصد خلوص ۹۵٪ به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفته است. در فاصله ۴ cm از بوته، لایه‌ای صاف و عاری از هر گونه تخلخل با صفحات (۹۱۲) و (۱۱۱-) مربوط به $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ و صفحه (۲۱۰) مربوط به SiO_2 ، به صورت بلوری و دو فازی تشکیل شده است. در نمونه واقع در فاصله دورتر از بوته، نانوسی‌م‌ها با ساختارهای کره مانند در بین آن‌ها با فرمول $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ ، سنتز شده‌اند. در نمونه ۱۰ cm از بوته، صفحه (۹۱۲) مربوط به $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$ و صفحه (۲۱۰) مربوط به SiO_2 مشاهده می‌گردد. تصاویر EDS بی‌انگر حضور عناصر اکسیژن، سی‌لی‌کون و آهن در نمونه نزدیکی‌تر و ساختارهای کره مانند نمونه دورتر می‌باشند. همچنین این تصاویر نشان می‌دهند نانوسی‌م‌های رشد یافته بر روی نمونه دورتر، تنها شامل عناصر اکسیژن و سی‌لی‌کون هستند.

در بررسی اثر مدت زمان رشد، دو مدت زمان ۲ و ۲/۳۰ ساعت برای سنتز نمونه‌ها در نظر گرفته و در هر آزمایش، دو زیرلایه در فواصل ۴ cm و ۱۰ cm از بوته قرار داده شده است. بر روی سطح نمونه‌ها، شبکه‌ای از نانوسی‌م‌ها رشد یافته‌اند. در فاصله ۴ cm از بوته، با افزایش مدت زمان رشد، قطر نانوسی‌م‌ها افزایش یافته است. نمونه‌های سنتز شده در فاصله ۴ cm از بوته، بلوری هستند با این تفاوت که در نمونه سنتز شده در مدت زمان ۲ ساعت، صفحه (۴۰۰) و در نمونه سنتز شده در مدت زمان ۲/۳۰ ساعت، صفحات (۴۰۰) و (۳۲۰) مشاهده می‌گردد. در فاصله ۱۰ cm از بوته، هر دو نمونه سنتز شده آمورف می‌باشند. تصاویر EDS نشان می‌دهند نانوسی‌م‌ها شامل عناصر اکسیژن و سی‌لی‌کون می‌باشند که با افزایش مدت زمان رشد، درصد اتمی Si افزایش و درصد

اتمی O کاهش یافته است.

در بررسی اثر شار گاز حامل، دو مقدار ۵۰ sccm و ۱۰۰ sccm به عنوان شار گاز آرگون در نظر گرفته شده است. فاصله زیرلایه تا بوته نیز دو مقدار ۴ cm و ۱۰ cm می باشد. تصاویر SEM نشان دهنده شکل گیری نانوسیمها بر روی ویفر سیلیکون می باشند. در نمونه نزدیکی کمتر با کاهش شار گاز حامل، قطر نانوسیمها کاهش یافته است. در فاصله ۴ cm از بوته، هنگامی که شار گاز ۵۰ sccm بوده است، نانوسیمهایی با صفحات بلوری (۶۱۰) و (۶۴۲) دارای ساختار تتراگونال و هنگامی که شار گاز ۱۰۰ sccm بوده است، نانوسیمهایی با صفحات بلوری (۴۰۰) و (۳۲۰) دارای ساختار کریستوبالیت رشد یافته اند. در فاصله ۱۰ cm از بوته، در حضور گاز آرگون با شار sccm ۵۰ و ۱۰۰ نانوسیمهای آمورف شکل گرفته اند. آنالیز عنصری، حضور عناصر سیلیکون و اکسیژن را در نمونه های سنتز شده نشان می دهد. با کاهش شار گاز حامل، درصد اتمی سیلیکون افزایش و درصد اتمی اکسیژن، کاهش یافته است.

در بخش بررسی اثر کاتالیزور، از پودر $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزور و از گاز اکسیژن و آرگون با نسبت معین به عنوان گاز حامل استفاده شده است. تصاویر SEM نشان می دهند لایه ای متخلخل بر روی ویفر Si تشکیل شده و همچنین در بعضی نواحی، لایه ها به صورت عمودی رشد یافته است. این نمونه با داشتن صفحات بلوری مربوط به SiO_2 و SnO_2 بسبب بلوری و دارای دو فاز می باشد. در تصاویر XRD، قله ارجح (۰۲۲) مربوط به اکسید سیلیکون و سایر قله ها مربوط به اکسید قلع می باشند. آنالیز عنصری لایه متخلخل و قسمت هایی که به صورت عمودی رشد یافته اند، نشان می دهد هر دو ناحیه، شامل عناصر اکسیژن، سیلیکون و قلع می باشند با این تفاوت که لایه متخلخل، سیلیکون بیشتری و نواحی رشد یافته به صورت لایه های عمودی، قلع بیشتری دارند.

مراجع

[۱] چارلز پی. پول، فرانک جی. اونسز، (۲۰۰۳) "مقدمه‌ای بر نانوفناوری"، نی‌ما تقوی نی، چاپ دوم، مؤسسه انتشارات علمی، دانشگاه صنعتی شری‌ف.

[2] Y.Cui, Z.Zhong, D.Wang, W.U.Wang, C.M.Lieber (2003) *Nano Lett*, **3**, 149.

[3] F.Patolsky, C.M.Lieber (2005) *Mater.Today*, **8**, 20.

[4] R.Wehrspohn (2008) *Chem.Sus.Chem.* **1**, 173.

[5] Th.Stelzner, M.Pietsch, G.Andrae, F.Falk, E.Ose, S.Christiansen (2008) *Nanotechnology*, **19**, 295203.

[6] NI Zi-feng, YING Peng-zhan, LUO Yong, LI Zhuo-su (2007) "Preparation and Characterization of Amorphous Silicon Oxide Nanowires' *Journal of China University of Mining & Technology*, **17**(4): 587 – 589.

[7] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C. Lam, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee (2000) "Bulk-quantity Si nanowires synthesized by SiO sublimation' *Journal of Crystal Growth*, **212**, 115-118.

[8] Qi Shao, Rong-hui Quea, Ming-wang Shao, Qing Zhou, Dorothy Duo Ma, Shuit-Tong Lee, (2011) "Shape controlled flower-like silicon oxide nanowires and their pH response' *Applied Surface Science*, **257**, 5559–5562.

[9] W. Dewald, C.Borschel, D.Stichtenoth, T.Niermann, C.Ronning (2010) "Phase diagram of Si nanowire growth by disproportionation of SiO' *Journal of Crystal Growth*, **312**, 1751–1754.

[10] Zheng Wei Pan, Sheng Dai, Douglas H. Lowndes (2005) "Gallium Catalyzed Silicon Oxide Nanowire Growth' *Tsinghua Science and Technology*, **1007**, 214, 718-728.

[11] El-Shazly M.Duraia, Z.A.Mansurov, S.Tokmolden, GaryW.Beall (2010) "Preparation of highly aligned silicon oxide nanowires with stable intensive photoluminescence' *Physica B*, **405**, 1176–1180.

[12] Zhengjun Zhang, Ganapathiraman Ramanath, Pulickel M. Ajayan, Dmitri Goldberg, Yoshio Bando (2001) "Creation of Radial Patterns of Carbonated Silica Fibers on Planar Silica Substrates' *Advanced Materials*, **13**, 3, 197-200.

[13] J. S. wu, S.Dhara, C.T. Wu, K. H. Chen, Y. F. Chen, L. C. Chen (2002) "Growth and Optical Properties of Self-Organized Au₂Si Nanospheres Pea-Podded in a Silicon

Oxide Nanowires' *Advanced Materials*, **14**, 24, 1847-1850.

[14] Hyun-Kyu Park, Beelyong Yang, Sang-Woo Kim, Gil-Ho Kim, Doo-HyeobYoun, Sang-Hyeob Kim, Sung-Lyul Maeng (2007) "Formation of silicon oxide nanowires directly from Au/Si and Pd–Au/Si substrates' *Physica E*, **37**, 158–162.

[15] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim, Jong Woo Lee (2007) "Characteristics of SiOx nanowires synthesized via the thermal heating of Cu-coated Si substrates' *Physica E*, **37**, 163–167.

[16] Jun Zhang, Yongdong Yang, Shuanghong Ding, Jianping Li, XichangWang (2008) "Bimetal Ga–Sn catalyzed growth for the novel morphologies of silicon oxide nanowires' *Materials Science and Engineering B*, **150**, 180–186.

[17] Jun Zhang, Baolong Xu, Yongdong Yang, Feihong Jiang, Jianping Li, Xichang Wang, Shumei Wang (2006) "Catalyzed-assisted growth of well-aligned silicon oxide nanowires' *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 2859–2862.

[18] Mohammad Norouzi Banis, Yong Zhang, Ruying Li, Xueliang Sun, Xinxiang Jiang, Darius Nikanpour (2011) "Vanadium oxide assisted synthesis of networked silicon oxide nanowires and their growth dependence' *Particuology* ,**9**, 458-464.

[19] X.C Wu, W.H. Song, K.Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y.P. Sun, J.J. Du (2001) "Preparation and photoluminescence properties of amorphous silica nanowires' *Chemical Physics Lettres*, **336**, 53-56.

[20] C.H. Liang, L.D. Zhang, G.W. Meng, Y.W. Wang, Z.Q. Chu (2000) "Preparation and characterization of amorphous SiOx nanowires' *Journal of Non-Crystalline Solids*, **277**, 63-67.

[21] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng (1998) "Amorphous silica nanowires: Intensive blue light emitters' *Applied Physics Letters*, **73**, 3076-3078.

[22] J.C. Wang, C.Z. Zhan, F.G. Li (2003) "The synthesis of silica nanowire arrays' *Solid State Communications*, **125**, 629–631.

[23] S.H. Sun, G.W. Meng, M.G. Zhang, Y.T. Tian, T. Xie, L.D. Zhang (2003) "Preparation and characterization of oriented silica nanowires' *Solid State Communications*, **128**, 287–290.

[24] G.Z. Ran, L.P. You, L. Dai, Y.L. Liu, Y. Lv, X.S. Chen, G.G. Qin (2004) "Catalystless synthesis of crystalline Si₃N₄/amorphous SiO₂ nanocables from silicon substrates and N₂' *Chemical Physics Letters*, **384**, 94–97.

[25] Bob Hafner "Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer' *Characterization Facility, University of Minnesota—Twin Cities*.

- [26] Timothy H. Gfroerer (2000) “ Photoluminescence in Analysis of Surface and Interfaces’ *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), 9209-9231.
- [27] Davy Carole, Arnaud Brioude, Anne Pillonnet, Jean Lorenzzi, Olivier Kim-Hak, Francois Cauwet, Gabriel Ferro (2011) “Growth of silicon oxide nanowires at low temperature using tin hydroxide catalyst’ *Journal of Crystal Growth*, **320**, 55-62.
- [28] Shujuan Huang, Eun-Chel Cho, Gavin Conibeer, Martin A. Green (2011) “Structural and photoluminescence properties of superlattice structures consisting of Sn-rich SiO₂ and stoichiometric SiO₂ layers’ *Thin Solid Films*, **520**, 641–645.
- [29] Te-Yu Wei, Cheng-Yu Kuo, Yung-Jung Hsu, Shih-Yuan Lu, Yu-Cheng Chang (2008) “Tin oxide nanocrystals embedded in silica aerogel: Photoluminescence and photocatalysis’ *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, 580–588.

Abstract

In this experimental research work we have studied the morphological plus elemental analysis, structural and optical properties of SiO_2 nanostructures grown on Si substrate by chemical vapor deposition (CVD) method. In this study, we have used the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) apparatus.

In samples grown by this method, SiO_2 nanostructures were synthesized by the pure (99.98%) silicon monoxide (SiO) powder in the presence of Ar as carrier gas. In the first section of this study, the effect of the distance of the substrates - P-Si(111) and P-Si(100) - from the boat, the effect of growth time and also carrier gas flow rate on physical properties of films were investigated. We found substrates are covered with networks of nanowires with various Si to O atomic ratios, and have a polycrystalline nature for closer samples to the boat (~ 4 cm) and amorphous nature for the farther ones (~ 10 cm).

In the second section, the effect of the presence of the catalyst were investigated on synthesize of SiO_2 nanostructures. In this experiment we used the $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powder as the catalyst and a mixture of Ar and O_2 as carrier gas. In this sample, a polycrystalline porous layer is grown on silicon wafer.

Keywords: Silicon Oxide, Nanostructure, Chemical Vapor Deposition (CVD).