

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گروه فیزیک نانو و ماده چگال

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک

بررسی مکانیسم رشد نانو سیم های نیمرسانای نیتروژندار

محمد امین غروی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

تیر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به

پدرم

که همیشه مرا به تحصیل و کسب دانش تشویق می کرد

و

مادرم

که بیش از هر کس برای موفقیتم دعا کرد

با سپاس و قدردانی از حمایت های بی دریغ استاد بزرگوارم

جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده

که بی منت مرا برای رسیدن به این جایگاه راهنمایی کرد

چکیده

به کمک روش نشست بخار شیمیایی و کوره الکتریکی، سنتز انواع نانو ساختارهای تک بعدی نیمرسانای نیتروژندار با موفقیت انجام شد. برای این منظور، اقدام به طراحی یک سیستم رشد نانو ساختارهای نیمرسانای نیتروژندار کردیم. این سیستم متشکل از کوره الکتریکی، کپسول های گاز فعال و حامل، لوله های اتصال و شیرهای سوزنی، درپوش ها، لوله آلومینا و کوارتز، فلومترها، گازشو و سیستم خنک کننده کوره می باشد. واکنش شیمیایی میان مواد اولیه درون بوته آلومینا با جریان گاز باعث بدست آمدن این نوع ساختارها می شود تا مجموعه ما جزو روش های نشست بخار شیمیایی حرارتی محسوب شود. نمونه ها در دو بخش از کوره تشکیل می شوند، وسط کوره که دمایی بین 950°C و 1250°C دارد و انتهای سردتر کوره با دمای 50°C . ثابت می شود که دمای این دو ناحیه بر روی شکل نهایی نانو ساختارها تاثیر مستقیم می گذارد. ساختارهای بدست آمده از دو جنس نیتريد آلومینیم (AIN) و نیتريد سیلیکون (Si_3N_4) بوده که به شکل انواع نانو بلورها مانند نانو سوزن ها، نانو میله ها، خارپشتک ها، نانو سیم ها، نانو قفس ها و نانو ذرات بدست آمده اند. در این میان بعضی از این ساختارها به صورت یک آرایه شبه منظم بدست آمده و بعضی دیگر مانند نانو قفس های سیمی شکل و نانو پولک ها برای اولین بار گزارش می شود. داده ها حاصل آنالیز بدست آمده از تکنیک هایی چون تصویر الکترونی، پراش اشعه ایکس، آنالیز عنصری، طیف سنجی پراش الکترونی و آزمون فوتولومینسانس است. این آزمون ها برای معرفی ریخت شناسی، تشخیص شبکه بلوری، درصد عناصر تشکیل دهنده و خواص اپتیکی نانو ساختارها مفید است و به شناسایی مکانیسم رشد کمک شایانی می کند. تنوع ساختارها به دلیل کنترل و تغییر انواع پارامترهای موثر در رشد نانو ساختارها است. این پارامترها شامل زمان رشد، دمای واکنش، تنظیم شار گاز حامل و فعال، به کار بردن کاتالیست، دمای زیرلایه و غیره می باشد. در نهایت با توجه به داده های بدست آمده، موفق به ارائه مکانیسم رشدی برای بیشتر نمونه ها شدیم. مکانیسم رشد معرفی شده بر پایه چند فرایند فیزیکی مانند پخش جرمی و سطحی، اثر کرکندال، و مکانیسم های VLS و VTCP پایه گذاری شده است. ثابت می شود با آنکه در مراحل ابتدایی رشد نانو ساختارهای AIN از مکانیسم VLS پیروی می کند، ولی به دلایلی مکانیسم رشد آن تبدیل به مکانیسم VTCP می شود. در مورد Si_3N_4 هم باید گفت که به طور موفقیت آمیزی توانستیم به وسیله مکانیسم VTCP و صرفا با استفاده از خود زیرلایه سیلیکونی خورده شده، یک شبه آرایه از نانو سوزن تهیه کنیم. با توجه به سادگی و اقتصادی بودن روش تهیه نانو ساختارهای معرفی شده، می توان کاربردهای متعددی برای محصولات بدست آمده فرض کرد. به عنوان مثال، می توان از نانو ساختارهای AIN برای ساخت انواع دیودها و از نانو سوزن های Si_3N_4 برای تهیه پروب میکروسکوپ های AFM استفاده کرد.

پیشگفتار

هدف از سنتز نانو ساختارها، چیزی جز بهره برداری از پدیده حبس کوانتومی¹ نیست. زمانی که مواد از لحاظ ابعاد کوچکتر می شوند، خواص الکترونیکی، اپتیکی، مکانیکی، ... متفاوتی از آنچه که در حالت حجیم دارند بروز می دهند. علت آن ظاهر شدن پدیده های کوانتومی است که در دنیای ماکروسکوپیک دیده نمی شود، درست مانند مباحث مربوط به نسبیت خاص انیشتین که فقط در سیستم هایی دیده می شود که در آن جسمی با سرعت نزدیک به سرعت نور حرکت می کند. به عنوان مثال زمان برای جسمی که نزدیک سرعت نور حرکت می کند، کند می شود که از یک دیدگاه منطقی به معنای سفر در زمان (فقط آینده) محسوب می شود. ولی در دنیای روزمره ما، سریعترین افراد دنیا یعنی کیهان نوردان فقط به اندازه چند "نانو ثانیه" زودتر به آینده می رسند. همین مسئله در مورد نانو ساختارها نیز صادق است. با کوچکتر شدن نیمرساناهای حجیم و تبدیل آنها از چاه کوانتومی به سیم کوانتومی و از سیم کوانتومی به ذره کوانتومی، تعدادی از پدیده های کوانتومی ظاهر می شوند (که در زندگی روزمره ما دیده نمی شوند) و باعث تغییراتی در گاف نواری نیمرساناها، آهنگ بازترکیب حامل های بار، پدید آمدن میدان های الکتریکی خود به خودی و غیره می شود. البته تعداد این پدیده ها کم نیستند و با کوچکتر شدن سیستم به نوبت ظاهر شده و با هم رقابت می کنند به عنوان مثال به طور همزمان باعث آبی گرایی² و قرمز گرایی³ گسیل های اپتیکی می شوند. البته همه مواد تحت عنوان نانو ساختارها لزوماً به دلیل پدیده های کوانتومی دارای خصلت های مهم نمی شوند. به عنوان مثال قبل از کشف نانو لوله های کربنی و گرافن⁴، دانشمندان از خصلت های خوب گرافیت مانند رسانایی الکتریکی، رسانش گرمایی و پیوند های مستحکم

¹ Quantum confinement

² Blue shift

³ Red shift

⁴ graphene

آن (که از الماس هم قوی تر است) آگاه بودند که هر سه این موارد با فیزیک کلاسیک به راحتی قابل توجیه است. اما در هر صورت حتی اگر نانو ساختارها از جهت حبس کوانتومی مشخصه خاصی برای عرضه نداشته باشند، کوچکتر بودن آنها به معنای وجود قطعات الکترونیکی/اپتیکی بیشتر در فضای کمتر و در نتیجه بهره وری اقتصادی بیشتری خواهد بود.

بعضی از خواص نانو ساختارها به شکل و ظاهر بستگی دارد. به عنوان مثال، شکل ظاهری نانو ذرات طلا و نقره در جلا و رنگ شیشه و کاشی ها تاثیر می گذارد. این مسئله شامل نانو سیم ها و دیگر نانو ساختارهای تک بعدی نیز می شود. با توجه به تنوع هندسی نانو ساختارهای تک بعدی، روش های متنوعی برای بدست آوردن آنها نیز وجود دارد. این روش ها و شیوه ها هر کدام نکات مثبت و منفی خود را دارند. به عنوان مثال، روش های الکترو شیمیایی جزو ارزانترین روش های سنتز نانو میله ها و نانو سیم ها محسوب می شود تا به وسیله آن ساختارهای با کیفیت و در حجم انبوه تولید شود که معمولا فقط مناسب تهیه نانو ساختارها فلزی می باشد. روش ها محلولی نیز جزو روش های ارزان قیمت برای تهیه نانو میله ها و نانو سیم های آزاد¹ محسوب می شود که شدیداً به تحقیقات بر پایه آزمون و خطا² وابسته است. و با آنکه روش MBE با کیفیت ترین و متنوع ترین ساختارها را تهیه می کند، هرگز مناسب صنعت نخواهد شد. اهمیت مسئله تولید اقتصادی زمانی خودش را نشان می دهد که بدانیم برای تهیه قطعات الکترونیکی و فوتونیک سریعترا و با کیفیتتر، روش های سنتی کم کم در حال اشباع هستند و چاره ای جز روی آوردن به نانو ساختارهای تک بعدی و صفر بعدی نیست.

هدف از این پایان نامه تحت عنوان "بررسی مکانیسم رشد نانو سیم های نیم رسانای نیتروژندار" آشنایی با مکانیسم تشکیل یک نانو بلور در حین رشد و چگونگی رسیدن به اشکال متفاوت است. در مقیاس نانو،

¹ Free standing

² Trial & Error

شکل یک بلور در خواص فیزیکی و شیمیایی آن تاثیر گذار است. علت انتخاب نانو ساختارهای یک بعدی هم به دلیل آینده درخشانیست که این ساختارها در تهیه قطعات الکترونیکی و فوتونیکی خواهند داشت. از طرفی نیمرساناهای نیتروژندار جزو مهمترین خانواده از نیمرساناهای اپتیکی به شمار می آید که در زمینه های ساخت بعضی از قطعات اپتیکی و الکترونیکی خاص مورد استفاده در صنایع دفاعی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

این پایان نامه مشتمل بر ۴ فصل است که در فصل اول انواع روش های رشد و ترکیب هندسی نانو ساختارها بعلاوه مباحث کوتاهی از حبس کوانتومی معرفی می شود. در فصل دوم مقدمه کوتاهی در مورد نیمرساناهای نیتروژندار و کاربردهای آنها خواهیم داشت. فصل سوم در مورد طراحی و مونتاژ یک سیستم کامل رشد نانو بلورهای نیمرسانای نیتروژندار (Thermal CVD) است و فصل چهارم به نتیجه آنالیز، گردآوری داده ها، معرفی نمونه ها و بررسی مکانیسم رشد نانو ساختارها می پردازد. اطلاعات مورد نیاز برای این پایان نامه به وسیله انواع آزمون ها و آزمایش های مختلف مانند تصویر برداری الکترونی (Seron Technology AIS210 SEM, Hitachi S-4160 & Jeol 7000 FE-SEM)، پراش اشعه ایکس (Unisantix XMD-300 XRD)، دستگاه آنالیز عنصری (Shimadzu XRF-1800)، طیف سنجی اشعه ایکس (Oxford EDX instalment-SEM upgrade) و آزمون اپتیکی فوتولومینسانس (Ocean Optics 2000 spectrometer) صورت گرفته تا صحت نظریات ما در مورد مکانیسم تشکیل نانو ساختارها ارزیابی شود.

محمد امین غروی

تیر ماه ۱۳۹۰ خورشیدی

قدردانی و تشکر

با سپاس از پروردگار یکتا که هرگز مرا به حال خود رها نکرد و همیشه اجابتم نمود. از میان تمامی نعمت های خداوند، بی شک رشد و پرورش در خانواده ای مذهبی و تحصیل کرده با پدری فداکار و مادری دلسوز عزیزترین این نعمت ها بود. تحقیق و تحصیل در زندگی من با قصه های شب مادر و تشویق پدر به مطالعه کتاب آغاز شد و تربیت و حمایت های مادی و معنوی این دو بزرگوار بود که من را به این مرحله از زندگی رساند.

در رابطه با این پایان نامه، لازم به ذکر است که از راهنمایی ها و حمایت هایی بی دریغ استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده، تشکر کنم چرا که تدوین این مجموعه و به ثمر نشستن این تحقیقات به کمک ایشان صورت گرفت و از خداوند متعال برای ایشان موفقیت روزافزون خواستارم. از آقایان دکتر جهانفر ابویی و دکتر محمد باقر رحمانی بابت پذیرفتن زحمت داوری این پایان نامه کمال تشکر را دارم. و در آخر لازم می دانم از دوستانم که در دوران تحصیلم در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد با دوستیشان به من کمک کردند خصوصا آقایان رضا ذوالفقاری، حمیدرضا مملی، امیر قادری، میلاد جهانشاهی، رضا مسکنی، مهدی شهیدی، روح الله حفیظی، حسن آریانی و سرکار خانم آذین عقدایی تشکر کنم و از درگاه خداوند متعال موفقیتشان را آرزو کنم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: نیمرساناها، حبس کوانتومی و نانو بلورها

۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ رشد همبافته.....
۵	۱-۲-۱ رشد همبافته فاز مایع.....
۵	۲-۲-۱ رشد همبافته فاز بخار.....
۶	۳-۲-۱ رشد همبافته پرتو مولکولی.....
۸	۴-۲-۱ نشست بخار شیمیایی.....
۱۱	۵-۲-۱ تخلیه قوس پلاسمایی.....
۱۲	۶-۲-۱ کندوپاش.....
۱۴	۷-۲-۱ تبخیر در خلا.....
۱۴	۳-۱ روش های غیر همبافته.....
۱۵	۱-۳-۱ پرس داغ.....
۱۵	۲-۳-۱ روش های مکانیکی-شیمیایی.....
۱۶	۴-۱ حبس کوانتومی.....
۱۷	۱-۴-۱ چگالی حالت ها.....
۱۹	۲-۴-۱ آبی گرایی و قرمز گرایی گاف نواری.....

۲۰گاف مستقیم و غیر مستقیم.....۳-۴-۱
۲۲آلیاژ سازی و پیوندگاه های نامتجانس.....۵-۱
۲۶معرفی انواع نانو بلورها بر اساس ساختار هندسی.....۶-۱
۲۶۱-۶-۱ حبس ۱ بعدی.....
۲۷۲-۶-۱ حبس ۲ بعدی.....
۲۹۳-۶-۱ حبس ۳ بعدی.....

فصل دوم: معرفی نیمرساناهای نیتروژندار

۳۱۱-۲ مقدمه.....
۳۳۲-۲ نیتريد بور.....
۳۵۳-۲ نیتريد آلومينيم.....
۳۸۴-۲ نیتريد گاليم.....
۴۰۵-۲ نیتريد اينديم.....
۴۱۶-۲ نیتريد سيليكون.....

فصل سوم: طراحی سیستم CVD حرارتی برای رشد نانو ساختارهای نیمرسانای نیتروژندار

۴۴۱-۳ مقدمه.....
۴۵۲-۳ گازهای فعال.....
۴۶۳-۳ لوله کشی.....
۴۷۴-۳ شارسنج.....

۴۸۵-۳ درپوش ها
۵۰۶-۳ لوله کوارتز
۵۱۷-۳ کوره و کنترلر
۵۳۸-۳ گازشو
۵۴۹-۳ روش آماده سازی و رشد
۵۴۱-۹-۳ نیتريد آلومينيم (AlN)
۵۷۲-۹-۳ نیتريد سيليكون (Si ₃ N ₄)

فصل چهارم: آنالیز و بررسی مکانیسم رشد نانو سیم های نیم رسانای نیتروژندار

۵۹۱-۴ معرفی و آنالیز نمونه های سنتز شده
۶۰۲-۴ مکانیسم های رشد
۶۱۱-۲-۴ مکانیسم VLS
۶۴۲-۲-۴ مکانیسم VS
۶۷۳-۴ نانو سیم ها
۷۲۱-۳-۴ سنتز بر روی زیرلایه سيليكونی
۷۶۲-۳-۴ سنتز بر روی ورقه APAT به کمک محلول های نمکی
۸۱۴-۴ نانو سوزن ها و نانو میله ها
۸۲۱-۴-۴ دمای واکنش و شار گاز
۸۸۲-۴-۴ شبه آرایه ها و خارپشتک ها
۹۸۵-۴ نانو ذرات
۱۰۰۶-۴ نانو قفس های سیمی شکل

۷-۴ تاثیر پارامترهای رشد بر روی طیف گسیلی AIN.....۱۰۵

۸-۴ نتیجه.....۱۰۸

۹-۴ تحقیقات آینده و پیشنهادات.....۱۰۹

مراجع.....۱۱۰

پیوست.....۱۱۵

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱: بس بلور حجیم سیلیکونی.....	۴
شکل ۲-۱: تهیه چاه کوانتومی GaAs/AlGaAs به روش LPE.....	۵
شکل ۳-۱: راکتور VPE.....	۶
شکل ۴-۱: طرحی از یک دستگاه MBE.....	۷
شکل ۵-۱: طرح شماتیک دستگاه LCVD.....	۱۰
شکل ۶-۱: در تصویر سمت چپ، لایه نشانی به صورت کاملا یکنواخت صورت می گیرد اما در تصویر سمت راست، واکنش فقط در مقابل پرتو لیزر انجام می شود.....	۱۱
شکل ۷-۱: طرحی از یک دستگاه تخلیه قوس پلاسمایی.....	۱۲
شکل ۸-۱: لایه نشانی به روش کندوپاش.....	۱۳
شکل ۹-۱: طرح دستگاه تبخیر حرارتی در خلا.....	۱۴
شکل ۱۰-۱: طرح آسیاب سیاره ای برای تهیه نانو ساختارها از طریق رویکرد بالا به پایین.....	۱۶
شکل ۱۱-۱: نمودار چگالی حالت های نیمرساناها در چهار وضعیت ساختاری.....	۱۸
شکل ۱۲-۱: نمودار E بر حسب k برای نیمرسانا با گاف مستقیم (سمت چپ) و گاف غیر مستقیم (سمت راست).....	۲۱
شکل ۱۳-۱: تغییرات ثابت شبکه بلوری برای آلیاژهای گروه III-V بر اساس قانون وگارد. خط چین ها معرف ثابت شبکه بلور خالص است.....	۲۴
شکل ۱۴-۱: نمودار آلیاژهای گروه III-V. در این نمودار، خط چین ها معرف غیر مستقیم شدن آلیاژ است.....	۲۵
شکل ۱۵-۱: تصویر TEM از ساختارهای نامتجانس InP/InAs.....	۲۷

- شکل ۱-۱۶: چند تصویر SEM از نانو ساختارهای تک بعدی. به تنوع ساختارها توجه فرمایید..... ۲۸
- شکل ۱-۱۷: تصویر SEM و TEM نانوذرات متخلخل SiO_2 ۲۹
- شکل ۱-۲: شبکه بلوری شش گوشه نیمرساناهای تری نیتريد..... ۳۱
- شکل ۲-۲: جدولی از طول موجهای گسیلی به وسیله تری نیتريد و آلیاژهای مربوطه..... ۳۲
- شکل ۲-۳: تصویر TEM نانولوله BN..... ۳۴
- شکل ۲-۴: شدت گسیل چاه کوانتومی AlGaIn/AIn سنتز شده بر روی زیر لایه AIn ۲۸ برابر بیشتر از حالت سنتز شده روی زیر لایه SiC است. توجه کنید که این قطعه اپتیکی در ۲۶۵ نانومتر گسیل می کند..... ۳۶
- شکل ۲-۵: تصاویری از نانو میله (ستون سمت چپ و وسط) و نانو سوزن (ستون سمت راست) AIn..... ۳۸
- شکل ۲-۶: آرایه های منظم از نانو میله های GaN در قطعات 20×20 میکرون. نیروهای وان در والس باعث جاذبه میان میله های همسایه می شود..... ۴۰
- شکل ۲-۷: نانو میله های InN..... ۴۱
- شکل ۲-۸: نانو روبان های Si_3N_4 ۴۲
- شکل ۳-۱: طرح شماتیک از مجموعه CVD به همراه مکانیسم رشد VLS..... ۴۵
- شکل ۳-۲: تصویر کپسول های ازت، آرگون و آمونیاک به همراه رگلاتورهای نصب شده..... ۴۶
- شکل ۳-۳: تصویری از جعبه کنترل. جعبه کنترل محل نصب فلومترها و شیرهای سوزنی به لوله کشی هاست (تصویر سمت راست). تصویر شیر سوزنی استیل که به وسیله اتصال های ویژه به لوله های استیل متصل شده است (تصویر سمت چپ)..... ۴۷
- شکل ۳-۴: تصویر دو فلومتر نصب شده روی جعبه کنترل..... ۴۹
- شکل ۳-۵: بخش ورودی (تصویر سمت چپ) و خروجی (تصویر سمت راست) کوره. به جزئیات مربوط به اتصالات درپوش لوله کوارتز توجه فرمایید..... ۵۰
- شکل ۳-۶: کوره الکتریکی در دمای 1800°C ۵۱
- شکل ۳-۷: کنترلر های کوره الکتریکی..... ۵۲

- شکل ۳-۸: تصویر گازشو ها در انتهای مجموعه CVD..... ۵۴
- شکل ۳-۹: تصویر مواد اولیه مورد استفاده برای رشد نیمرساناهای نیتروژندار..... ۵۵
- شکل ۳-۱۰: نمونه ای از پودر AIN تشکیل شده در قایق سرامیکی (تصویر سمت راست). تصویر ورقه سیلیکونی پوشیده شده از نانوساختارهای AIN (تصویر سمت چپ)..... ۵۶
- شکل ۴-۱: مکانیسم رشد VLS مربوط به رشد نانو سیم های سیلیکونی..... ۶۲
- شکل ۴-۲: تصویر TEM نانو سیم GaN. به قطره آلیاژی (متشکل از Ga و Au) در نوک سیم توجه فرمایید..... ۶۳
- شکل ۴-۳: طرح شماتیک سنتز نانو سوزنهای AIN و نقش کاتالیست در بوجود آمدن قطره آلیاژی..... ۶۶
- شکل ۴-۴: نانو سیم های AIN. به حضور قطره آلیاژی بر روی نوک سیم ها توجه کنید..... ۶۸
- شکل ۴-۵: طرح شماتیک رشد نانو سیم های AIN بر اساس مکانیسم VLS..... ۶۹
- شکل ۴-۶: تصویر SEM نانو میله های AIN. آنالیز EDX نمونه ها وجود ناخالصی سیلیکون را به اثبات می رساند..... ۷۱
- شکل ۴-۷: تصویری از نانو سیم های AIN با ضخامت های متفاوت..... ۷۳
- شکل ۴-۸: نانو ذرات اکسید آلومینیم در میان نانو سیم های AIN. وجود این ذرات به علت حضور ناخالصی اکسیژن است..... ۷۴
- شکل ۴-۹: تصویر نانو پولک های AIN و یک میکرو کره ناشناخته در میان نانو سیم ها..... ۷۵
- شکل ۴-۱۰: تصویر SEM نانو بلورهای آلومینیم. خلوص ۱۰۰٪ این بلورها به وسیله EDX تایید شده است..... ۷۶
- شکل ۴-۱۱: تصویر TEM نانو لوله AIN. نانو سیم Al با واکنش با ذرات NH_3 و تاثیر پذیری از اثر کرکندال، تبدیل به نانو لوله AIN می شود..... ۷۷
- شکل ۴-۱۲: استفاده از محلول نمکی باعث تشکیل ریسمان های بلند و صاف با ضخامتی در حدود ۱۵۰ نانومتر شده است (تصویر بالا). ظاهرا انتهای بعضی از این ساختارها یک دهانه باز قرار دارد (تصویر پایین)..... ۷۹
- شکل ۴-۱۳: نانو سیم های طویل AIN. تصویر بالا ثابت می کند که این ساختارها از انعطاف پذیری بسیار خوبی برخوردار هستند..... ۸۰

شکل ۴-۱۴: تصویر نانو میله های کوتاه به صورت شبه آرایه (سمت راست). این نانو میله ها در دمای 1050°C و شار 200 sccm گاز ازت تهیه شدند. ثابت می شود در صورتی که شار گاز کمتری به سطح زیرلایه برسد، نانو ساختارهای درشتتری بدست می آید (سمت چپ). این مسئله به جریان گاز و نحوه قرار گرفتن زیرلایه سیلیکونی بر روی بوتله واکنش بر می گردد..... ۸۱

شکل ۴-۱۵: طرح شماتیک مربوط به مکانیسم رشد نانو سوزن ها و نانو میله های AIN..... ۸۲

شکل ۴-۱۶: نانو سوزن های نیتريد آلومینیم که در دمای 950°C سنتز شدند (تصویر بالا). تنها با افزایش دمای واکنش به 1050°C ، نانو سوزن ها به نانو میله تبدیل می شوند (تصویر پایین)..... ۸۳

شکل ۴-۱۷: فرایند تکاملی سنتز نانو ساختارهای AIN تحت شرایط مشابه رشد ولی در دماهای واکنش متفاوت..... ۸۵

شکل ۴-۱۸: نمودار نسبت دمای واکنش به شار گاز در سنتز نانو ساختارهای AIN..... ۸۶

شکل ۴-۱۹: رشد نانو ریسمان های نازک از انتهای نانو میله هایی که به دلیل زبری سطح تبدیل به سایت جوانه زنی شدند..... ۸۷

شکل ۴-۲۰: نانو سیم های نازک و خمیده. این سیم ها حاصل مکانیسم VTCP است که در آن مولکول های AIN با ایجاد پیوند با یکدیگر، رشته های طویل تشکیل می دهند..... ۸۸

شکل ۴-۲۱: خارپشتک های AIN زمانی بوجود می آیند که از یک قطره آلیاژی نسبتا بزرگ تعداد زیادی سوزن خارج شود..... ۸۹

شکل ۴-۲۲: میکرو کره های AIN. سطح این کره ها به دلیل اثر کرکندال تبدیل به محل رشد نانوساختارها شده است..... ۹۰

شکل ۴-۲۳: طرح شماتیک مراحل تشکیل میکرو کره های تو خالی و نانو بلورهای سطح آن..... ۹۱

شکل ۴-۲۴: نانو بلورهای تشکیل یافته روی سطح میکرو کره های تو خالی..... ۹۲

شکل ۴-۲۵: نانوساختارهای Si_3N_4 به سطح خورده شده ورقه سیلیکون توجه فرمایید..... ۹۳

شکل ۴-۲۶: نانو سیم و نانو ذرات Si_3N_4 به محل تشکیل ساختارها توجه فرمایید..... ۹۴

شکل ۴-۲۷: یک ساختار نردبانی شکل Si_3N_4 در میان چند رشته نانو سیم..... ۹۵

شکل ۴-۲۸: نتیجه آنالیز شکل ۴-۲۷. به دلیل عدم بهره وری تولید، بیشتر سیلیکون ورقه واکنش نشان نداده است..... ۹۶

شکل ۴-۲۹: تصویر یک شبه آرایه از نانو سوزن های Si_3N_4 . افزایش بهره وری نتیجه استفاده از مواد اولیه مناسبتر است..... ۹۷

شکل ۴-۳۰: نانو ذرات اکسید آلومینیم. این ساختارها معمولا در مواد مرکب بر پایه نانو ذرات کاربرد دارند..... ۹۸

شکل ۴-۳۱: تصویر الکترونی نانو ذرات AIN . حدود اندازه آنها را می توان ۵۰ نانومتر برآورد کرد..... ۹۹

شکل ۴-۳۲: طیف اشعه ایکس بلور AIN . پیک واقع در حدود ۳۷ درجه معرف صفحه بلوری (۰ ۰ ۲) و رشد در راستای محور c شبکه wurtzite است..... ۱۰۰

شکل ۴-۳۳: زنجیره های از نانو ذرات AIN ۱۰۱

شکل ۴-۳۴: تصویر نانو قفس های سیمی شکل (تصویر بالا). این ساختارها همیشه موفق به ایجاد یک شکل کروی نمی شوند (تصویر پایین)..... ۱۰۲

شکل ۴-۳۵: طرح قدم به قدم مکانیسم رشد نانو قفس های AIN ۱۰۳

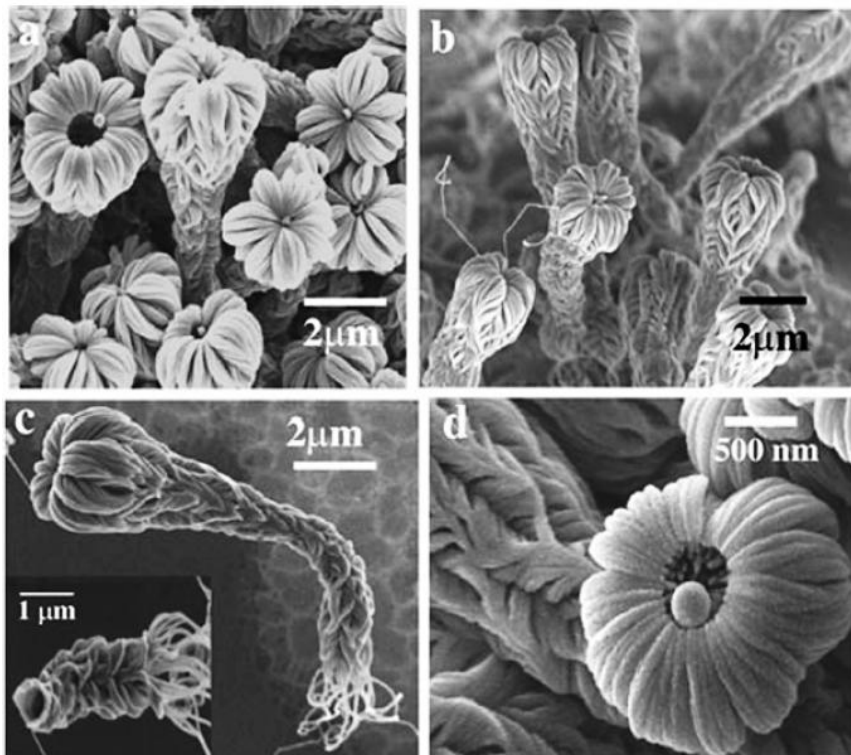
شکل ۴-۳۶: میکرو کره منحصر به فردی که در میان اشکال سیمی شکل خمیده قرار گرفته است. به سطح عجیب این ساختار توجه کنید..... ۱۰۴

شکل ۴-۳۷: یک طیف قابل انتظار برای نانو ساختارهای تک بعدی AIN . این آزمون به وسیله طیف سنجی فوتولومینسانس در دمای اتاق بدست آمده. عامل تحریک نوری، یک عدد لیزر $He-Cd$ ۳۲۵ نانومتری است..... ۱۰۶

شکل ۴-۳۸: قرمزگرایی طیف گسیلی AIN به دلیل حضور ناخالصی سیلیکونی در درون شبکه بلوری..... ۱۰۷

فصل اول:

نیمرساناها، حبس کوانتومی و نانو بلورها



نانو ساختارهای سلسله مرتبه ای SiC. این نوع ساختارها جزو نانو ساختارهای تک بعدی محسوب می شوند [۱].

۱-۱ مقدمه

در بحث رشد نیمرساناها، چه بلورهای حجیم^۱ و چه سنتز^۲ نانو ساختارها مانند چاه های کوانتومی^۳ و نانو بلورها^۴، باید دانست که هدف معمولاً تهیه یک بس بلور با حداکثر خلوص و حداقل نقصان^۵ است. این مسئله از اهمیت بسیار مهمی برخوردار است چرا که کارکرد یک بلور نیمرسانا وابسته به همین خصوصیات است. خواص الکترونیکی و اپتیکی یک بلور نیمرسانا شدیداً تحت تاثیر خلوص و ساختار شبکه بلوری آن است و در صورت وجود هرگونه نقص شبکه یا ناخالصی، خواص الکترونیکی و فوتونیکی بلور نیمرسانا شدیداً تغییر می کند. از طرفی معمولاً بحث تولید انبوه نیمرساناهای با کیفیت با مسائل اقتصادی در تضاد است که خود باعث محدود شدن فناوری نیمرساناها می شود. در این فصل به طور اجمالی به چند روش شناخته شده تر رشد بس بلورهای نیمرسانا (مخصوصاً در مقیاس نانو) می پردازیم تا خواننده با تکنیک های مرسوم برای تهیه یک نانو بلور نیمرسانا آشنا شود. سپس به مبحث حبس کوانتومی می پردازیم تا درک صحیحی از علت مورد توجه قرار گرفتن فناوری نانو و انواع نانو ساختارهایی که این حبس را فراهم می کنند داشته باشیم.

۱-۲ رشد همبافته^۶

رشد همبافته به معنای لایه نشانی یک نیمرسانا بر روی یک زیرلایه به طوری که حتی الامکان ماده لایه نشانی شده خود ساختار بلوری و ثابت شبکه زیرلایه را حفظ کند. با توجه به محدودیت های طبیعی این

¹ bulk

² synthesis

³ Quantum wells

⁴ nanocrystals

⁵ defect

⁶ Epitaxial growth

موضوع، عملی بودن رشد همبافته مربوط به زمانیست که چاه کوانتومی یا نانو بلور لایه نشانی شده از قانون ضخامت بحرانی^۱ [۲] پیروی کنند. از طرفی فقط بعضی از نیمرساناها با هم ساختار بلوری مشابهی دارند، در نتیجه لایه نشانی هر ترکیبی امکان پذیر نیست و محدودیت های زیادی وجود دارد. بدون رشد همبافته، پیشرفت های اخیر در زمینه الکترونیک و فوتونیک امکان پذیر نمی بود ولی این سبک لایه نشانی هزینه و پیچیدگی های خود را دارد. اولین گام در رشد همبافته تهیه یک زیرلایه^۲ مناسب است. زیرلایه هایی چون Si, GaAs, InP, SiC از معروفترین زیرلایه ها به شمار می آیند که هر کدام نکات مثبت و منفی خود را دارند و به وسیله تکنیک هایی چون روش چوکراسکی^۳ یا روش بریجمن^۴ به صورت قالب های حجیم بدست می آیند [۳] (ص. ۲). با آماده شدن این شمش های نیمرسانا، آنها را به وسیله ابرش می زنند تا به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار بگیرند.

جنس زیرلایه نیز خود فاکتور مهمی به شمار می آید چرا که بسته به کاربرد قطعه مورد نظر، از زیرلایه های متفاوتی استفاده می شود. ابتدا به سیلیکون می پردازیم. سیلیکون به دلیل فراوانی و هزینه تولید نسبتاً کم بیشترین استفاده در صنعت نیمرساناها را دارد. از طرفی می توان شمش هایی با طول یک متر و ضخامت ۳۰ cm با خلوص بسیار بالا از آن تهیه کرد (شکل ۱-۱). این مهمترین دلیل فراگیر شدن سیلیکون است. با توجه به همخوانی کامل قطعات الکترونیکی بر پایه Si و Ge با این نوع زیرلایه ها (به دلیل مطابقت داشتن ثابت شبکه و راستای رشد بلور) زیرلایه های سیلیکونی باعث رشد انفجاری صنعت الکترونیک شد. اما این مسائل شامل حال دیگر قطعات نیمرسانا که بر پایه Si و Ge نبودند (مانند قطعات اپتوالکترونیکی و فوتونیک) نشد.

¹ Critical thickness

² substrate

³ Czochralski

⁴ Bridgeman



شکل ۱-۱: بس بلور حجیم سیلیکونی.

حداکثر قطر زیر لایه های برپایه InP و GaAs که کاربرد اپتیکی دارد در حدود ۱۰-۱۲ cm است و زیر لایه هایی چون GaN، SiC و سفایر^۱ ابعاد بسیار کوچکتر از این را دارند. این نوع زیر لایه ها را برای قطعات اپتیکی بر پایه تری نیتريد^۲ تهیه می کنند ولی به دلیل ابعاد بسیار کوچک زیرلایه، تولید اقتصادی این نوع قطعات با مشکل رو به رو شده است.

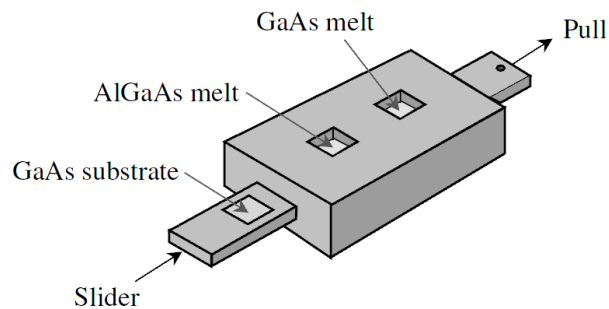
در ادامه به انواع روش های لایه نشانی و رشد همبافته نانو ساختارها بر روی یک زیرلایه خواهیم پرداخت.

¹ sapphire

² III-nitride

۱-۲-۱ رشد همبافته فاز مایع^۱

در روش LPE (شکل ۱-۲)، به کمک حرارت نیمرسانایی که قرار است لایه نشانی شود را در حالت تعادل مایع و جامد قرار می دهیم. زیرلایه در کف بوتله حاوی نیمرسانا قرار دارد که به وسیله یک ریل، از یک بوتله به بوتله دیگری منتقل می شود و باعث تشکیل لایه های متعدد نیمرسانای ارزان قیمت می شود. این روش توانایی تهیه لایه های بسیار نازک را ندارد و به دلیل عدم توانایی در کنترل دقیق ضخامت لایه ها، مخلوط شدگی و آلیاژ سازی لایه ها اجتناب ناپذیر است. برای همین است که روش LPE کمتر مورد استفاده قرار می گیرد. ولی این روش برای تهیه بعضی از قطعات و نیمرساناها همچنان مفید است.



شکل ۱-۲: تهیه چاه کوانتومی GaAs/AlGaAs به روش LPE [۳] (ص. ۵).

۱-۲-۲ رشد همبافته فاز بخار^۲

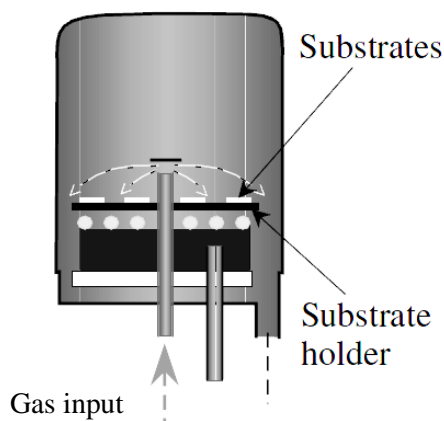
روش VPE (شکل ۱-۳) لایه نشانی مستقیم فاز بخار به جامد است. در این روش، مولکولهای گاز به جرم مولکولی m با فشار نسبی P و در دمای T با آهنگ F با زیرلایه برخورد کرده و روی زیرلایه قرار می گیرند:

¹ Liquid Phase Epitaxy

² Vapor Phase Epitaxy

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \sim \frac{3.5 \times 10^{22} P(\text{torr})}{\sqrt{m(g)T(K)}} \text{mol./cm}^2\text{s} \quad 1-1$$

در این حالت با نرخ لایه نشانی بسیار دقیقی می توان لایه های نازک تهیه کرد. البته در این روش برخلاف روش CVD (بعدها بیشتر در مورد این روش صحبت خواهیم کرد)، هیچ واکنش شیمیایی میان دو گاز متفاوت صورت نمی گیرد، فقط ذرات گاز با برخورد با زیرلایه ممکن است تجزیه شوند و نیمرسانای مورد نظر تشکیل شود.



شکل ۱-۳: راکتور VPE [۳] (ص. ۶).

۱-۲-۳ رشد همبافته پرتو مولکولی^۱

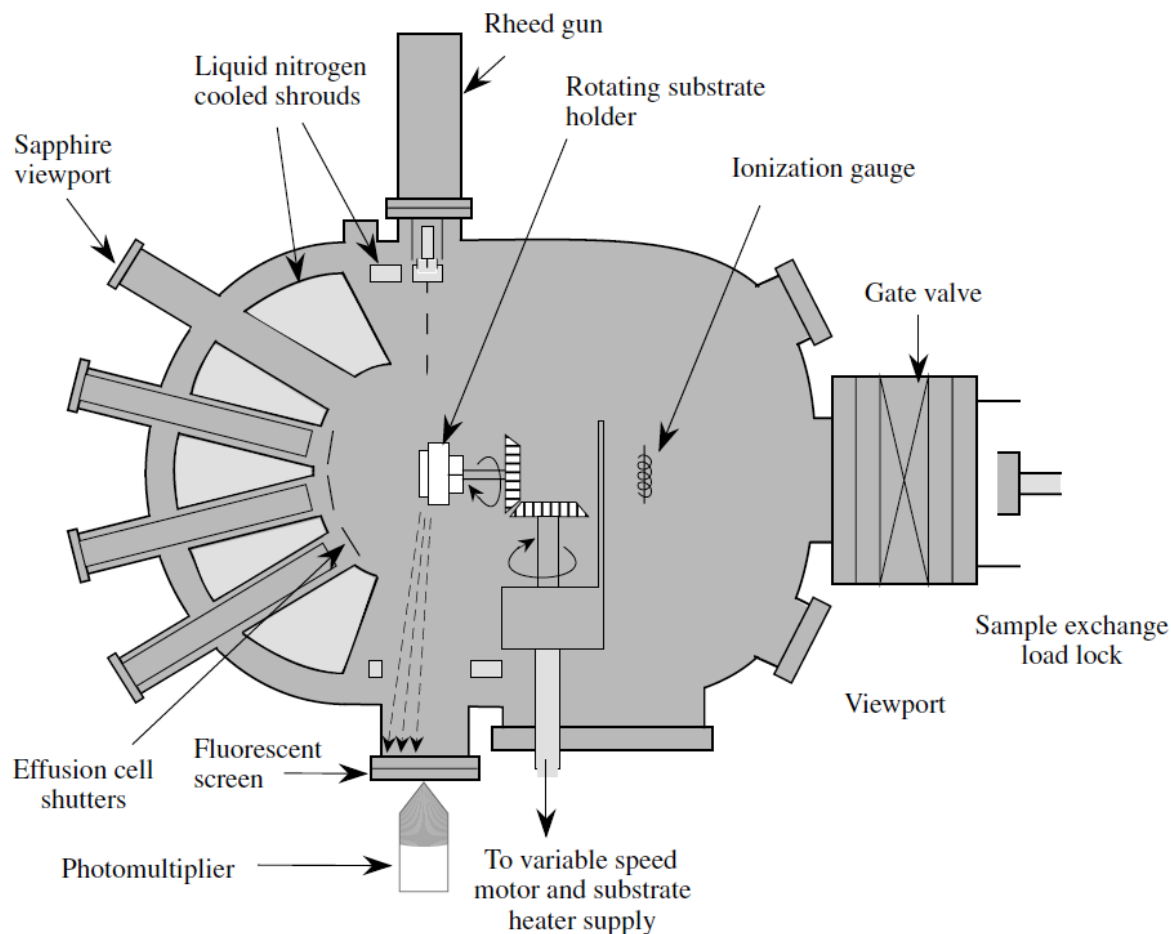
یکی از گرانتترین و در این حال دقیقترین روش های سنتز نیمرسانا ها، روش MBE است که برای اولین بار در دهه ۶۰ میلادی به وسیله آزمایشگاه های بل^۲ طراحی شد. این روش دارای دقت و کنترل بسیار

¹ Molecular Beam Epitaxy

² Bell laboratories

بالایی است، و تقریباً همه نوع ساختار یا نیم‌رسانایی را می‌توان با آن تهیه کرد. شکل ۴-۱ طرح شماتیک

یک دستگاه MBE را معرفی می‌کند:



شکل ۴-۱: طرحی از یک دستگاه MBE [۳] (ص. ۷).

سنتز به وسیله MBE به این شرح است که چند سلول که حاوی مواد اولیه است به وسیله حرارت گرم می‌شود. با افزایش دما، بخشی از ذرات اولیه تشکیل دهنده مواد اولیه تبخیر شده و به طرف هدف^۱

^۱ target

تابیده می شود. واکنش این ذرات در محل زیرلایه باعث رشد بلور می شود. علت مستقیم حرکت کردن ذرات تبخیر شده، وجود خلا بسیار بالا در داخل مخزن MBE است که باعث بوجود آمدن یک "پرتو مولکولی" می شود. این خلا در حد 10^{-11} تور^۱ است و ایجاد چنین خلائی دارای پیچیدگی فنی و هزینه بالاییست. چنین خلا بالایی را باید به وسیله انواع پمپ های خلا که به طور موازی به هم بسته شدند ایجاد کرد مانند پمپ روتاری، توربو مولکولی، جذبی، تله ازت و غیره. به دلیل صرف چنین هزینه ایست که به نظر نمی آید روش MBE بتواند حالت صنعتی به خود بگیرد و صرفا وسیله ای آزمایشگاهی خواهد ماند. اما در عوض به کمک MBE می توان لایه نشانی با ضخامت ۳ آنگستروم داشت بدون اینکه لایه ها در هم نفوذ کنند. آهنگ لایه نشانی پایین است و در حد یک لایه اتمی در ثانیه است. از دیگر نکات مثبت MBE، سادگی اضافه کردن تجهیزات اندازه گیری پیشرفته به راکتور برای آنالیز همزمان نمونه های در حال رشد است (مانند SEM و TEM). به این نوع روش آنالیز، پایش درجا^۲ گفته می شود.

۱-۲-۴ نشست بخار شیمیایی^۳

از معروفترین روش های سنتز می توان به روش های CVD اشاره کرد. در این روش، فاز بخار یک، دو یا چند ماده با دریافت انرژی مورد نیاز با هم واکنش کرده و ماده جدیدی را بوجود می آورد. نکته اصلی روش های CVD، تنوع در واکنش گرما و روش های انتقال انرژی مورد نیاز است ولی همه این روش ها دارای یک کوره الکتریکی با لوله سرمایی (افقی یا عمودی) هستند. این تنوع روش های CVD باعث ایجاد طیف گسترده ای از انواع نانو ساختارها در وضعیت های مختلف می شود.

¹ torr

² In situ monitoring

³ Chemical Vapor Deposition

هواسل CVD^۱:

در این روش، مواد اولیه به صورت یک افشانه از مواد جامد یا مایع درون محیط کوره پخش شده و با جریان گاز واکنش نشان می دهد. برای تهیه نیمرساناها، معمولاً افشانه را از ترکیبات آلی حاوی یون فلزی تهیه می کنند. افشانه های معمولی به وسیله فشار گاز کار می کنند ولی در نمونه های پیشرفته تر، از افشانه های الکترواستاتیکی استفاده می کنند که قابلیت ایجاد قطرات ریزتر و پخش بهینه تر محلول را دارد. برای ایجاد جریان بهتر افشانه در درون محیط کوره، بهتر است از کوره های دارای لوله افقی استفاده شود.

پلازما CVD^۲:

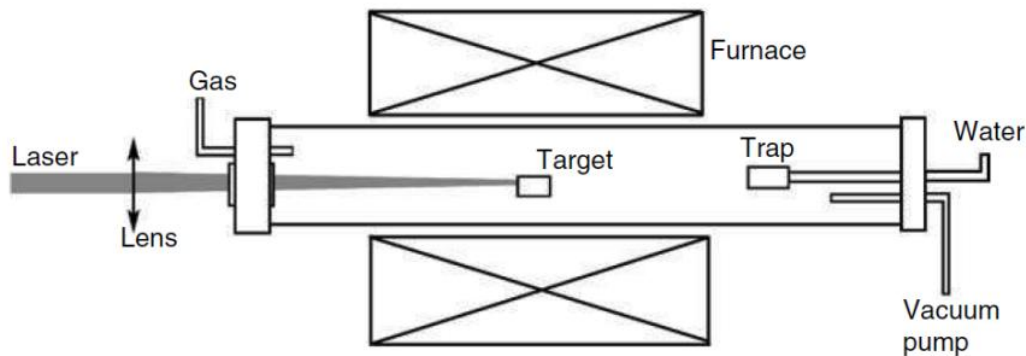
در روش PECVD، عامل ایجاد واکنش میان واکنشگرها یک ابر پلاسمایی کم فشار است. معمولاً برای پلازما از گاز یونیزه شده آرگون استفاده می کنند چون در واکنش های شیمیایی شرکت نمی کند و هزینه بر نیست. پلازما این قابلیت را دارد که موادی را تجزیه کند که در حرارت های عادی تجزیه نمی شوند. از دیگر برتری های این روش لایه نشانی در دماهای پایین است تا از ایجاد تنش های مضاعف بین ماده لایه نشانی شده و زیرلایه در حین سرد شدن جلوگیری کند. از دیگر نکات مثبت روش PECVD، لایه نشانی بر روی پلیمرهای آلی است چرا که معمولاً مواد آلی تحمل دمایی بالای ندارند و در اثر گرما تخریب می شوند.

¹ Aerosol Assisted CVD

² Plasma Enhanced CVD

لیزر CVD^۱:

در روش LCVD، مجموعه لایه نشانی علاوه بر تجهیزات عادی مجهز به یک پنجره برای تابش لیزر نیز می باشد (شکل ۵-۱). پرتو لیزر با رساندن انرژی متمرکز به واکنشگرها، تاثیر بسزایی در سنتز نمونه ها دارد. یک از این اثرات تبخیر ماده هدف برای شرکت در واکنش است. در صورتی که لیزر به صورت پالسی عمل کند، در بازه های زمانی متناوب واکنش های متفاوتی به دلیل حضور و عدم حضور یک واکنشگر خاص رخ می دهد. با این اوصاف می توان تعداد زیادی پیوند نامتجانس در نانو ساختارهای دو و یک بعدی ایجاد کرد چرا که در هر دوره، ماده متفاوتی لایه نشانی می شود. این بازه های زمانی ضخامت لایه ها را نیز تعیین می کند.

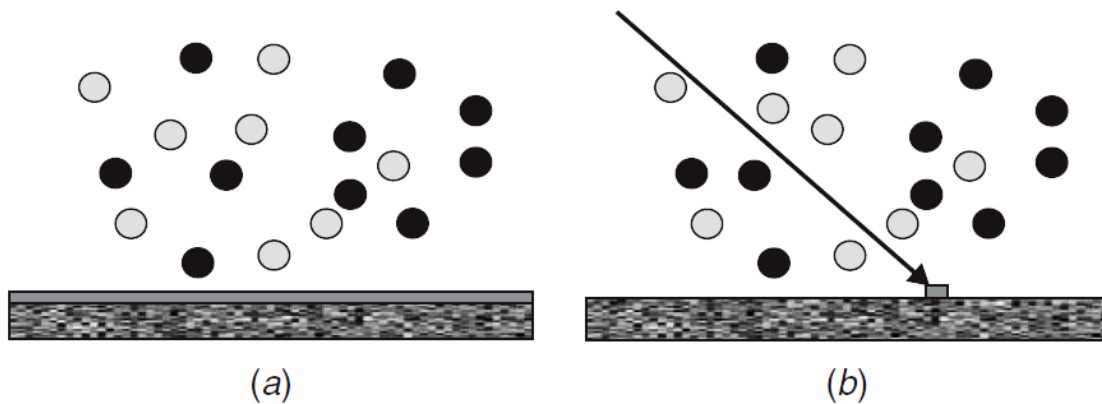


شکل ۵-۱: طرح شماتیک دستگاه LCVD [۴] (ص. ۱۶۸).

از دیگر فواید استفاده از لیزر، مسئله واکنش هایی است که وجود پرتو لیزر برای ادامه رشد همبافته الزامی است. در این حالت، لایه نشانی فقط در محلی از زیرلایه رخ می دهد که پرتو در آن حضور دارد

¹ Laser CVD

(شکل ۱-۶). در نتیجه روش LCVD می تواند به موازات روش های لیتوگرافی در صنعت الکترونیک به کار رود.



شکل ۱-۶: در تصویر سمت چپ، لایه نشانی به صورت کاملاً یکنواخت صورت می گیرد اما در تصویر سمت راست، واکنش فقط در مقابل پرتو لیزر انجام می شود [۵] (ص. ۱۳۵).

از دیگر نکات جالب روش CVD، ترکیب کردن روش های مختلف با یک دیگر است. در فصل سوم روش CVD حرارتی^۱ را با جزئیات کاملتری نسبت به دیگر روش های CVD شرح می دهیم.

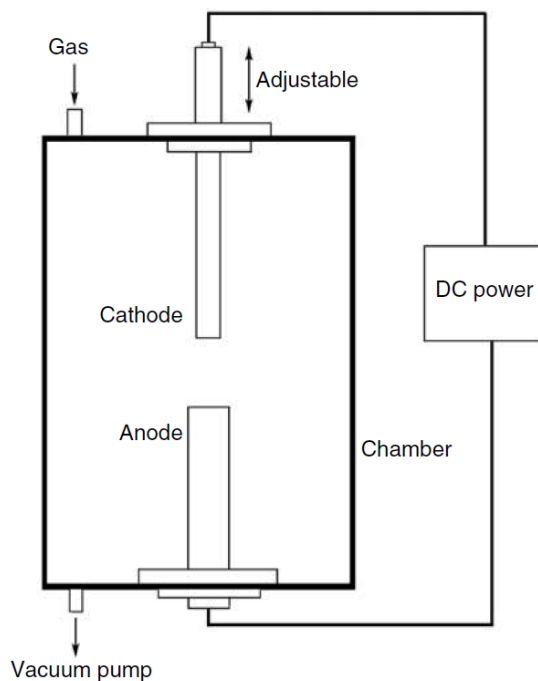
۱-۲-۵ تخلیه قوس پلاسمایی^۲

شکل ۱-۷ طرح یک دستگاه تخلیه الکتریکی را به نمایش می گذارد. در این روش دو الکتروود با برقرار کردن یک جریان پرفشار چند دقیقه ای شرایط لازم را برای شکل دادن نانو ساختارها را فراهم می کند.

¹ Thermal CVD

² Plasma arc discharge

جریان پر فشار یک محیط پلاسمایی بین دو الکتروود بوجود می آورد که محل واکنش مواد اولیه است. الکتروودهای مورد استفاده از جنس مواد اولیه محسوب می شود که در طی فرایند با گاز محیطی واکنش می کند. با توجه به قابلیت تنظیم فشار محیط، فاصله الکتروودها از هم، شدت جریان و ولتاژ، می توان نانو ساختارهای تک بعدی مانند نانو لوله ها و نانو سوزن ها را با ساختار و شبکه بلوری دلخواه تهیه کرد.



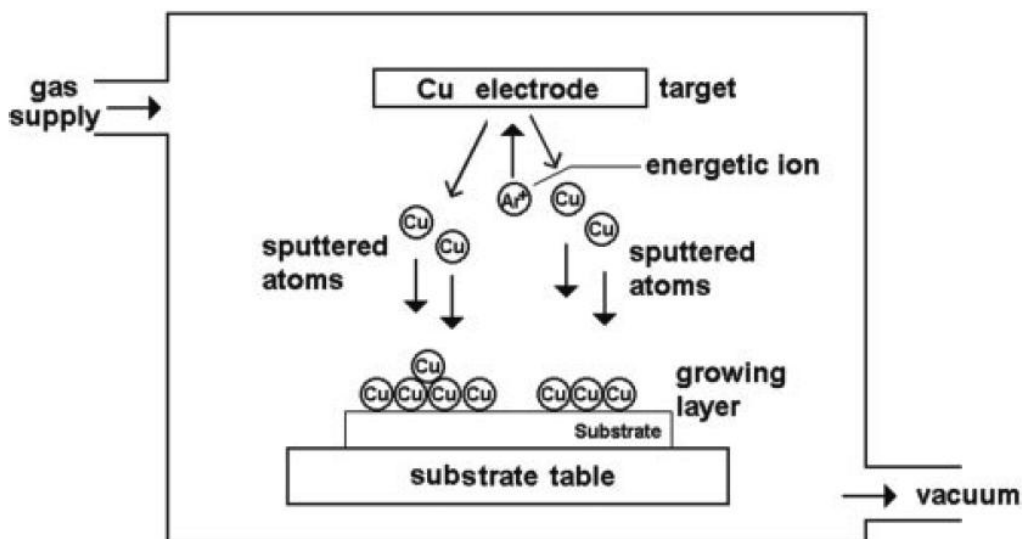
شکل ۱-۷: طرحی از یک دستگاه تخلیه قوس پلاسمایی [۴] (ص. ۱۶۵).

۱-۲-۶ کندوپاش^۱

یکی از روش های لایه نشانی به کمک تکنیک نشست بخار فیزیکی^۱ (به این معنا که واکنش شیمیایی در لایه نشانی دخالت نمی کند) است. این روش چیزی جز جا به جایی مکانیکی اتمها از ماده هدف به

^۱ sputtering

زیرلایه نیست. پلاسمای کم فشار و دما پایین آرگون وظیفه کندن اتم های هدف را دارد (شکل ۸-۱). اتم های جدا شده در محیط پخش شده و بر روی زیرلایه می نشینند. این روش از دقت و کنترل بالایی برخوردار است و در صورت معرفی گاز فعال (و تبدیل سیستم به روش PECVD)، می توان لایه های دی الکتریک نیز تهیه کرد. انرژی یون های گاز آرگون را بایستی متناسب با انرژی پیوندی سطح ماده هدف تعیین کرد. از این یون های پر انرژی برای تمیز کردن زیرلایه نیز استفاده می شود اما به علت پر انرژی بودن همین یون ها، نمی توان از زیرلایه های پلیمری برای این روش استفاده کرد.



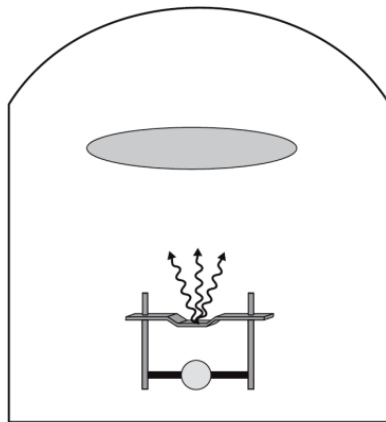
شکل ۸-۱: لایه نشانی به روش کندوپاش [۶].

از دیگر روش های PVD می توان به روش های زیر اشاره کرد:

¹ Physical Vapor Deposition

۱-۲-۷ تبخیر در خلا^۱

در این روش، ماده اولیه به وسیله حرارت در محیط خلا تبخیر می شود. از نکات مثبت این روش حرارت ندیدن زیرلایه های حساس به گرما است. برای حرارت دادن ماده اولیه، می توان از مقاومت گرمایی، امواج رادیویی یا پرتو الکترونی استفاده کرد. آهنگ لایه نشانی و درجه کنترل ضخامت لایه در این سه روش با هم فرق دارد به همین دلیل اگر قصد لایه نشانی دقیق لایه های را داریم، بایستی از نمونه پرتو الکترونی استفاده کرد که دقتی در حد آنگستروم دارد اما اگر هدف از لایه نشانی الکتروود گذاری یک قطعه است، نمونه های مقاومتی کفایت می کند (شکل ۱-۹).



شکل ۱-۹: طرح دستگاه تبخیر حرارتی در خلا [۵] (ص. ۱۲۲).

۱-۳ روش های غیر همبافته

تا این جای کار، تمامی روش های سنتز معرفی شده بر اساس رویکرد پایین به بالا^۱ بوده است. حال به دو روش بر اساس رویکرد بالا به پایین^۲ اشاره می کنیم که در آن نیازی به وجود زیرلایه نیست:

¹ Heating evaporation

۱-۳-۱ پرس داغ^۳

روشی مناسب برای تهیه نانو میله های بعضی از انواع فلزات و نیمرساناها. در این روش ماده اولیه را روی یک قالب قرار می دهیم. قالب حاوی منفذ های بسیار ریزی است. ماده اولیه را بایستی تا دمای نزدیک دمای ذوب گرم کرد، سپس به کمک یک پرس تحت فشار قرار داد. زمانی که قالب را از پرس در می آوریم و به کمک محلول های شیمیایی حذف می کنیم، آنچه که باقی می ماند نانو میله ها و میکرو میله های آزاد^۴ است. در این روش محفظه گرم کننده مجهز به یک پمپ خلا است و برای ایجاد واکنش های شیمیایی از جریان گاز فعال استفاده می شود.

۱-۳-۲ روش های مکانیکی-شیمیایی

در روش های مکانیکی-شیمیایی مانند آسیاب سیاره ای^۵، ماده اولیه را صرفا با پودر کردن به مقیاس نانو می رسانیم (شکل ۱-۱۰). البته انرژی این آسیاب های هوا بندی شده چند هزار برابر بیشتر از آسیاب های معمولی است به همین دلیل بین ماده اولیه و گاز فعال (در صورت وجود) واکنش شیمیایی نیز رخ می دهد. این واکنش ها پودر ماده اولیه را به نانو ذرات (مانند SiC) یا نانو ساختارهای تک بعدی مانند نانو لوله ها (مانند BN) تبدیل می کند. چرخش گلوله های فولادی به وسیله یک آهنربا تنظیم می شود. پس از اتمام کار آسیاب ممکن است برای نهایی کردن بعضی از نانو ساختارها مانند نانو لوله ها، ممکن است به یک دوره چند ساعته بازپخت در درون کوره نیاز داشته باشیم.

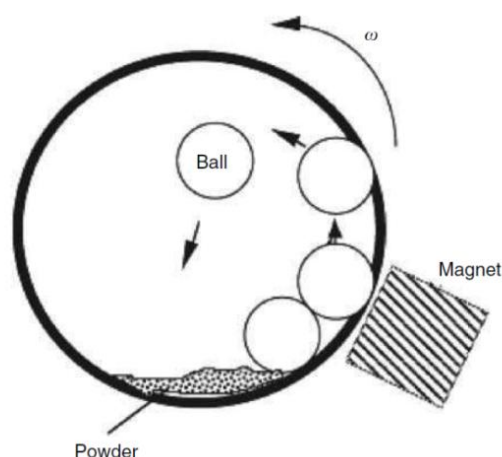
¹ Bottom-up approach

² Top-down approach

³ Hot press

⁴ Free standing

⁵ Ball milling



شکل ۱-۱۰: طرح آسیاب سیاره ای برای تهیه نانو ساختارها از طریق رویکرد بالا به پایین [۴] (ص. ۱۷۰).

حال که با چند روش تهیه نانو ساختارها آشنا شدیم، بایستی خود این ساختارها را از لحاظ هندسی معرفی کنیم تا درک درستی از علت اهمیت داشتن آنها پیدا کنیم.

۴-۱ حبس کوانتومی

در این بخش قصد داریم که نشان دهیم چرا نانو ساختارها اهمیت دارند. این اهمیت به این مسئله بر می گردد که نانو ساختارها بهره وری بالاتری دارند. فناوری نانو باعث بوجود آمدن لیزرهای قوی تر، کامپیوترهای سریعتر، مواد مرکب مستحکمتر و غیره می شود. معمولا علت این مسئله ظهور پدیده های کوانتومی در نانو ساختار است که بر خواص الکترونیکی، اپتیکی و مکانیکی تاثیر می گذارد. در رابطه با نیمرساناها، پدیده های کوانتومی و کوچک شدن ابعاد بلور با ایجاد تغییرات گسترده ای در گاف نواری و

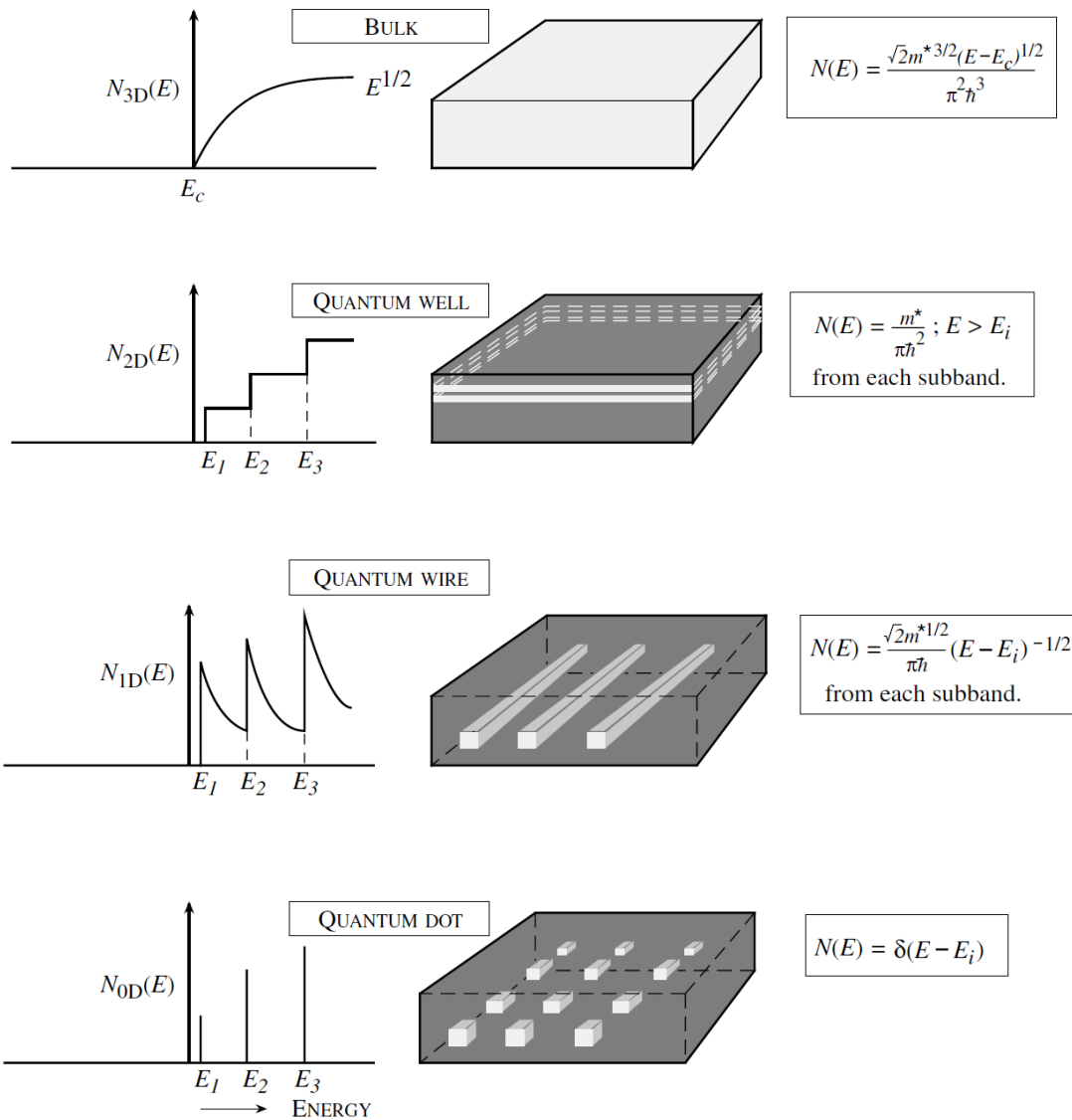
همپوشانی هر چه بیشتر تابع موج حامل های بار (الکترون ها و حفره ها)، نانو ساختار ها را مورد توجه قرار داده اند.

۱-۴-۱ چگالی حالت ها^۱

در ابتدا به اولین و شاید مهمترین تغییری که در نانو ساختارها به دلیل حبس کوانتومی بوجود می آید می پردازیم، چگالی حالت ها (DOS). چگالی حالت ها چیزی جز یک نقشه راه نیست. به کمک نمودارهای مربوطه معلوم می شود که حامل های بار در کدام نوارهای انرژی اجازه حضور دارد. شکل ۱-۱۱ نمودارهای چهار ساختار حجیم، چاه کوانتومی، سیم کوانتومی و نقطه کوانتومی را به نمایش می گذارد. همانطوری که از نمودارها پیداست، هر چه قدر درجه حبس بیشتر باشد، حامل های بار فقط در سطوح انرژی محدودتری حضور خواهند داشت. این مسئله باعث تجمع هر چه بیشتر بارها در مکان های مشخص می شود و در نتیجه، آهنگ بازترکیب الکترون-حفره بیشتری خواهیم داشت. نتیجه نهایی اثبات نظری بیشتر بودن بازدهی اپتیکی نانو ساختارهای نیمرسانا نسبت به حالت حجیم است. این مسئله در تجربه نیز اثبات شده است به طوری که بالاترین بازدهی نوری ممکن از لیزرهای موسوم به لیزر های نقطه کوانتومی^۲ بدست می آید.

¹ Density of States

² Quantum dot laser



شکل ۱-۱۱: نمودار چگالی حالت های نیم رساناها در چهار وضعیت ساختاری [۳] (ص. ۱۲۷).

اصطلاحاً به این پدیده افزایش بازدهی اپتیکی، توان نوسانی^۱ گفته می شود. علاوه بر ایجاد تراکم انرژی های مجاز در ابتدا و انتهای گاف نواری، حبس کوانتومی باعث همپوشانی بیشتر تابع موج الکترون ها و

^۱ Oscillator strength

حفره ها می شود که خود باعث افزایش بهره وری اپتیکی می شود. اما اگر هدف ما تهیه قطعات الکترونیکی با بیشترین بازدهی باشد، ذرات کوانتومی کاربرد کمتری خواهند داشت چرا که توانایی انتقال حامل های بار را ندارند و نمی توان از این نوع ساختارها برای پردازش داده ها و کنترل جریان بار میان منبع^۱ و تخلیه^۲ یک ترانزیستور بکار برد. اما در عوض سیم های کوانتومی در نقش دروازه^۳ ترانزیستور این قابلیت را دارند به طوری که دارای بالاترین نسبت جریان به سطح مقطع و بالاترین کنترل الکترواستاتیک هستند. با توجه به این مسائل معلوم می شود که اگر محققین قصد داشته باشند قانون مور را همچنان زنده نگه دارند، آینده صنعت الکترونیک و اپتوالکترونیک به سمت بهره برداری از سیستم های بر پایه سیم ها و ذرات کوانتومی سوق پیدا خواهد کرد.

۱-۴-۲ آبی گرایی و قرمز گرایی گاف نواری

حبس کوانتومی علاوه بر افزایش توان گسیل باعث آبی گرایی (کاهش طول موج گسیلی) می شود. هر چه قدر که پهنای یک چاه کوانتومی بیشتر شود، پهنای گاف انرژی کوچکتر می شود تا به حد بلورهای حجیم برسد [۷] (ص. ۸۸). البته چند عامل دیگر نیز وجود دارد که ممکن است به طور همزمان باعث قرمز گرایی (افزایش طول موج گسیلی) گاف شود. در نیمرساناهای نیتروژن دار (AlN, GaN, ...)، هر چه ضخامت چاه بیشتر شود طول موج گسیل بلندتر می شود و حتی از مقدار محاسبه شده برای بلورهای حجیم نیز بیشتر می شود. این دو نیمرسانا ساختار شش گوشه^۴ دارند. هر چه قدر ضخامت این نیمرساناها بیشتر شود، تنش بیشتری با لایه های مجاور خود خواهند شد (به دلیل نزدیکتر شدن به

¹ source

² drain

³ gate

⁴ wurtzite

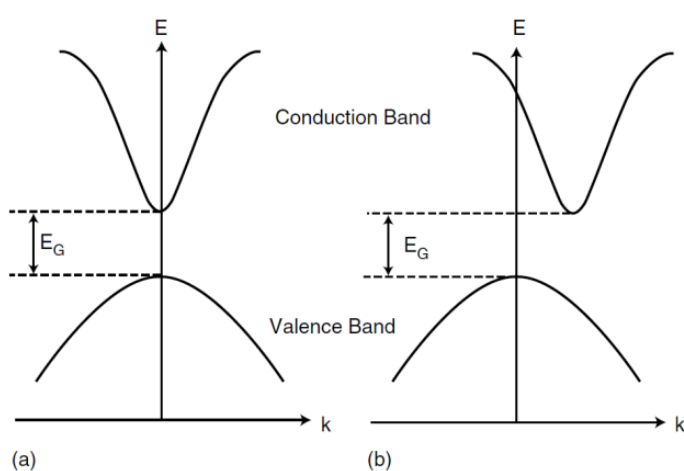
ضخامت بحرانی). به دلیل داشتن خاصیت پیزوالکتریکی قوی، این تنش یک میدان الکتریکی بوجود می آورد که چاه مربعی را مثلثی می کند و در نتیجه گاف نواری کوچک می شود. نکته جالب اینجاست که هر دو نیمرسانا معرفی شده به دلیل عدم همپوشانی بارها روی هم، همیشه قطبی بوده و وجود یک میدان خود به خودی درون شبکه دائمی است. از دیگر عواملی که باعث قرمز گرایی می شود زمانبست که تجمع حامل های بار در درون نیمرسانا از حدی فراتر رود. تاثیر نهایی این برهمکنش ها باعث بوجود آمدن یک میدان انرژی منفی خواهد بود که اندازه آن با چگالی حامل های بار تناسب دارد و در نتیجه گاف نواری را کوچک می کند. این پدیده به بهنجارش دوباره گاف نواری¹ معروف است.

۱-۴-۳ گاف مستقیم و غیر مستقیم

در زمینه گسیل، گاف نواری یک نیمرسانا به دو دسته تقسیم می شود، گاف مستقیم و گاف غیر مستقیم (شکل ۱-۱۲). همانطور که در تصویر معلوم می شود، در گاف نواری مستقیم (تصویر سمت چپ) زمانی که الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و بالعکس حرکت می کند، فقط انرژی آن تغییر می کند. در نتیجه با برگشت الکترون متناسب با پهنای گاف یک فوتون گسیل می شود. این نوع نیمرسانا ها علاوه بر کاربرد الکترونیکی، کاربرد اپتیکی نیز دارند (مانند AIN). در مقابل نیمرساناهای با گاف غیر مستقیم (مانند Si) یا قابلیت گسیل نوری ندارند یا گسیل بسیار ضعیفی دارند. دلیل آن را می توان به تکانه نسبت داد. تکانه الکترونی که در نوار رسانش قرار دارد با مجموع تکانه های الکترون منتقل شده به نوار ظرفیت و فوتون گسیل شده باید برابری کند. در نیمرساناهای با گاف مستقیم و با توجه به نمودار معلوم می شود که تکانه ثابت باقی می ماند. پس مشکلی برای گسیل فوتون وجود ندارد و فقط به انرژی نیاز است. اما در

¹ Band gap renormalization

نیمرساناهای با گاف غیر مستقیم (تصویر سمت راست)، تکانه الکترون ثابت نمی ماند. از طرفی تکانه یک فوتون نزدیک به صفر است. نتیجه نهایی وجود یک گسیل ممنوعه خواهد بود. برای گسیل اپتیکی، الزاماً Δk باید صفر باشد در غیر این صورت، فونون تولید می شود که باعث جنبش (افزایش دما) ساختار شبکه می شود.



شکل ۱-۲: نمودار E بر حسب k برای نیمرسانا با گاف مستقیم (سمت چپ) و گاف غیر مستقیم (سمت راست) [۷] (ص).

(۲۲).

حال این سوال پیش می آید که آیا حبس کوانتومی بر غیر نوری بودن گسیل نیمرساناهایی چون سیلیکون تاثیر دارد؟ همانطوری که مطرح شد، گسیل نوری نیمرساناهای گاف غیر مستقیم نیاز به تغییر تکانه و در نتیجه حضور فونون دارد. گسیل نوری سیلیکون در حالت حجیم بسیار ضعیف است و می توان از آن صرف نظر کرد. ولی زمانی که حبس کوانتومی نقش خودش را ایفا می کند، عدم قطعیت مکان الکترون (Δx) کاهش پیدا می کند و این باعث افزایش عدم قطعیت تکانه (Δk) می شود. با این وضعیت

احتمال اینکه قاعده گزینش اجازه گسیل فوتون از نانو ذرات و ورقه های متخلخل سیلیکون را بدهد بیشتر می شود به طوری که کاربری اپتیکی سیلیکون از مباحث روز دنیای فناوری نانو شده است [۷] (ص. ۹۰).

۱-۵ آلیاژ سازی^۱ و پیوندگاه های نامتجانس^۲

تعداد نیمرساناهای خالص مورد استفاده در دنیای صنعت محدود هستند و وقتی که عدم همخوانی این نیمرساناها را با زیرلایه های موجود بررسی می کنیم، معمولاً با مشکل تهیه قطعه رو به رو می شویم. اما به کمک آلیاژسازی و پیوندگاه های نامتجانس، هم تنوع نیمرساناهای موجود بالا می رود و هم مشکلات مربوط به رشد همبافته کمتر می شود. چرا که با این دو شیوه، عملاً گاف نواری و ثابت شبکه را به نفع خودمان تغییر می دهیم. زمانی که از پیوندگاه های نامتجانس استفاده می کنیم، نیمرسانا را از یک گسیل دهنده یا مقاومت صرف (برای کاربری های نوردی یا حسگر گازی) به یک قطعه^۳ مرکب تغییر می دهیم. در این حالت، می توان از این قطعات برای تهیه دیود های شاتکی یا لیزری، گیت های منطقی و حسگرهای زیستی استفاده کرد. ایده آل ترین قطعه ای که دانشمندان امروز به دنبال آن هستند تهیه نانو ترانزیستور ها هستند. بهترین گزینه برای تهیه این ترانزیستورها استفاده از سیم های کوانتومی است. چون علاوه بر مباحث حبس کوانتومی، ایجاد پیوندگاه بی نقص با سهولت بیشتری انجام می گیرد چرا که معمولاً نانو سیم ها ضخامت کوچکتری نسبت به شعاع بحرانی دارند، شعاعی که وظیفه مشخص کردن امکان برقراری پیوندگاه میان دو نیمرسانای متفاوت را دارد [۸]. اما به کمک آلیاژ سازی می توان یک بازه

¹ alloying

² heterojunctions

³ device

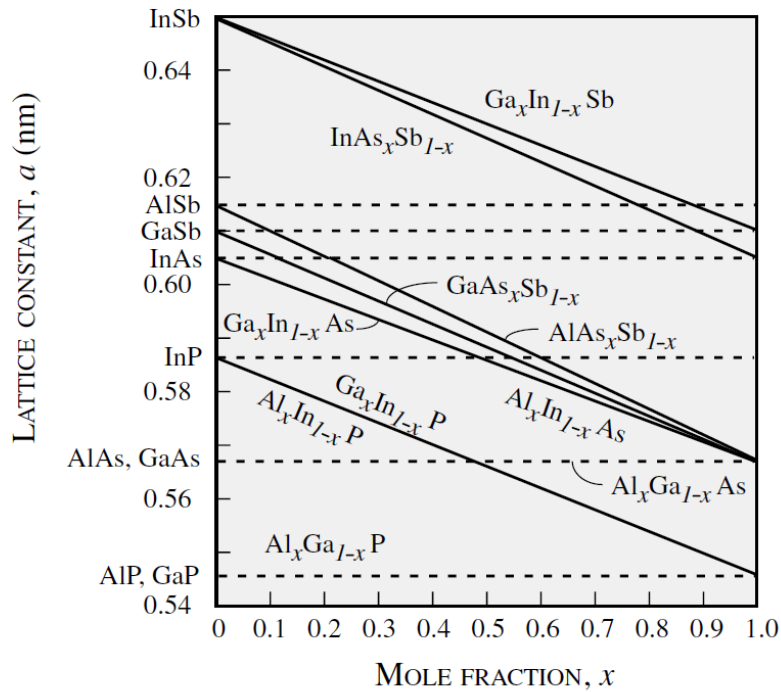
گسترده از نیمرساناها با گاف های نواری متفاوت تهیه کرد. ابتدا دو نیمرسانا را باید با هم مخلوط کرد. حتی الامکان درجه تصادفی بودن^۱ این مخلوط باید زیاد باشد به طوری که محل حضور اتم های آلیاژ از هیچ الگویی پیروی نکنند. این نوع آلیاژها به این صورت تعریف می شوند که در یک آلیاژ مخلوط به صورت A_xB_{1-x} احتمال حضور اتم A در کنار یک اتم A دیگر x و کنار یک اتم B، $(1-x)$ است. علاوه بر تصادفی بودن مخلوط، درصد های این مخلوط نیز باید مشخص باشند. با تغییر درصدها، هم گاف نواری تغییر می کند که به معنای تعیین دقیق فرکانس فوتون های گسیلی و جذبی است، هم ثابت شبکه تغییر می کند. با تغییر دادن ثابت شبکه می توان ثابت شبکه نیمرسانای لایه نشانی شده را با ثابت شبکه زیرلایه منطبق کرد. لایه نشانی آلیاژ $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ روی زیر لایه InP (که به فراوانی یافت می شود) مثال خوبی به شمار می آید. این آلیاژ حاصل ترکیب 53% InAs و 47% GaAs می باشد که دارای ثابت شبکه زیرلایه میزبان (InP) است. بر اساس قانون وگارد^۲ فرمول ثابت شبکه آلیاژ مخلوط A_xB_{1-x} به صورت زیر است:

$$a_{\text{alloy}} = xa_A + (1-x)a_B \quad ۲-۱$$

می توان کاربرد قانون وگارد را در تهیه آلیاژهای گروه III-V را در شکل ۱-۱۳ ملاحظه کرد.

¹ randomness

² Vegard's law



شکل ۱-۱۳: تغییرات ثابت شبکه بلوری برای آلیاژهای گروه III-V بر اساس قانون وگارد. خط چین ها معرف ثابت شبکه بلور خالص است [۳] (ص. ۱۱۱).

برای محاسبه گاف نواری آلیاژ می توان از رابطه زیر استفاده کرد:

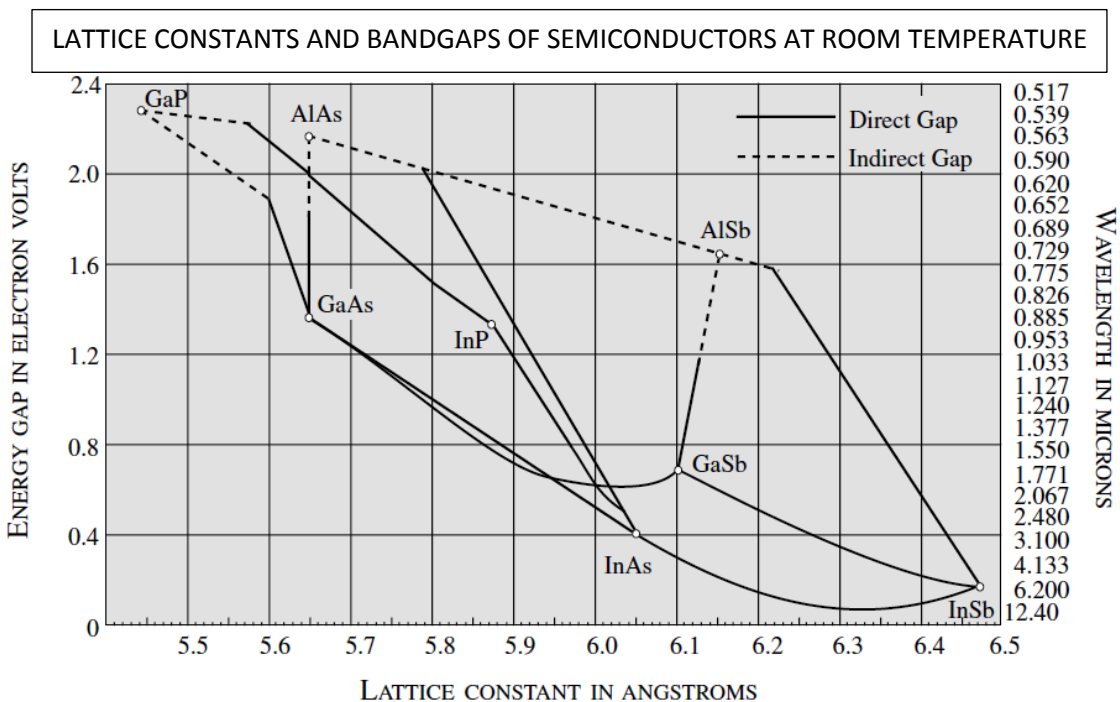
$$E_g^{\text{alloy}} = xE_g^A + (1-x)E_g^B \quad ۳-۱$$

به دلیل افزایش بی نظمی در یک آلیاژ بهتر است اثری تحت عنوان اثر خمشی^۱ در نظر گرفته شود. رابطه زیر این اثر را برای محاسبه انرژی گاف نواری در نظر می گیرد:

$$E_g^{\text{alloy}} = a + bx + cx^2 \quad ۴-۱$$

^۱ Bowing effect

که در آن c پارامتر خمش نام دارد. در نظر داشته باشید که آلیاژ سازی در مستقیم بودن و غیر مستقیم بودن گاف نواری تاثیر دارد. شکل ۱-۱۴ این مسئله را به وضوح نشان می دهد. در حقیقت انرژی های نقطه Γ و نقطه X تعیین کننده مستقیم بودن و غیر مستقیم بودن گاف نواری را دارد. در مناطق بریلوئن، راستاهای بلوری را با یکسری نقاط معرفی می کنیم. به عنوان مثال، در شبکه بلوری fcc ، راستای $(0,0,0)$ را نقطه گاما و راستای $(1,0,0)$ را $2\pi/a$ نقطه ایکس می نامیم. زمانی که پایینترین نقطه نوار رسانش در نقطه Γ باشد، گاف نواری مستقیم بوده و در غیر این صورت زمانی که پایینترین نقطه نوار رسانش در نقطه ای غیر از نقطه Γ باشد (مانند نقطه X) گاف نواری غیر مستقیم خواهد بود [۳] (ص. ۱۰۹).



شکل ۱-۱۴: نمودار آلیاژهای گروه III-V. در این نمودار، خط چین ها معرف غیر مستقیم شدن آلیاژ است [۳] (ص. ۱۱۴).

۱-۶ معرفی انواع نانوبلورها بر اساس ساختار هندسی

حال که حبس کوانتومی و اثرات آنرا بررسی کردیم، اینک به انواع اشکال حبس کوانتومی می پردازیم. حبس کوانتومی که پدیده ایست که فقط در نانوساختارها دیده می شود در ۱، ۲ یا هر ۳ بعد بلور نیمرسانا رخ می دهد.

۱-۶-۱ حبس ۱ بعدی

حبس یک بعدی همان لایه های نازک^۱ و چاه های کوانتومی هستند. لایه های نازک روی یک زیرلایه رشد داده می شوند. در صورتی که زیرلایه ای در کار نباشد به ساختار موجود غشای نازک^۲ گفته می شود. یک ورقه گرافن نمونه ای از این نوع ساختارهاست. چاه کوانتومی به قرار گیری یک لایه نازک از یک نیمرسانای مشخص میان دو نیمرسانای دیگر گفته می شود. هر چاه از یک نیمرسانا با گاف نواری کوچک تشکیل می شود که در میان دو سد با گاف نواری بزرگتر قرار دارد. وجود این دو سد مانع از حرکت حامل های بار در یکی از سه راستای حرکت می شود. در صورتی که تعداد بسیار زیادی چاه و سد پشت سر هم قرار بگیرند، یک چاه کوانتومی چندگانه^۳ (شکل ۱-۱۵) تشکیل می شود که از بهره وری اپتیکی بالایی برخوردار است. اما نوع خاصی از MQW ها به نام ابر شبکه^۴ ها نیز وجود دارند که دارای یک تفاوت اساسی با MQW های معمولی است. سد ابر شبکه ها نازک است. وجود سد نازک باعث نفوذ تابع موج الکترون و ورود به چاه همسایه می شود (اثر تونل زنی^۵). البته در این پدیده کمی از انرژی

¹ Thin film

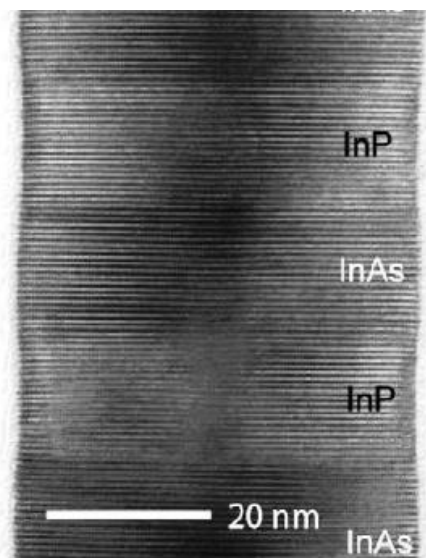
² Thin foil

³ Multiple Quantum Well

⁴ Super lattice

⁵ Tunneling effect

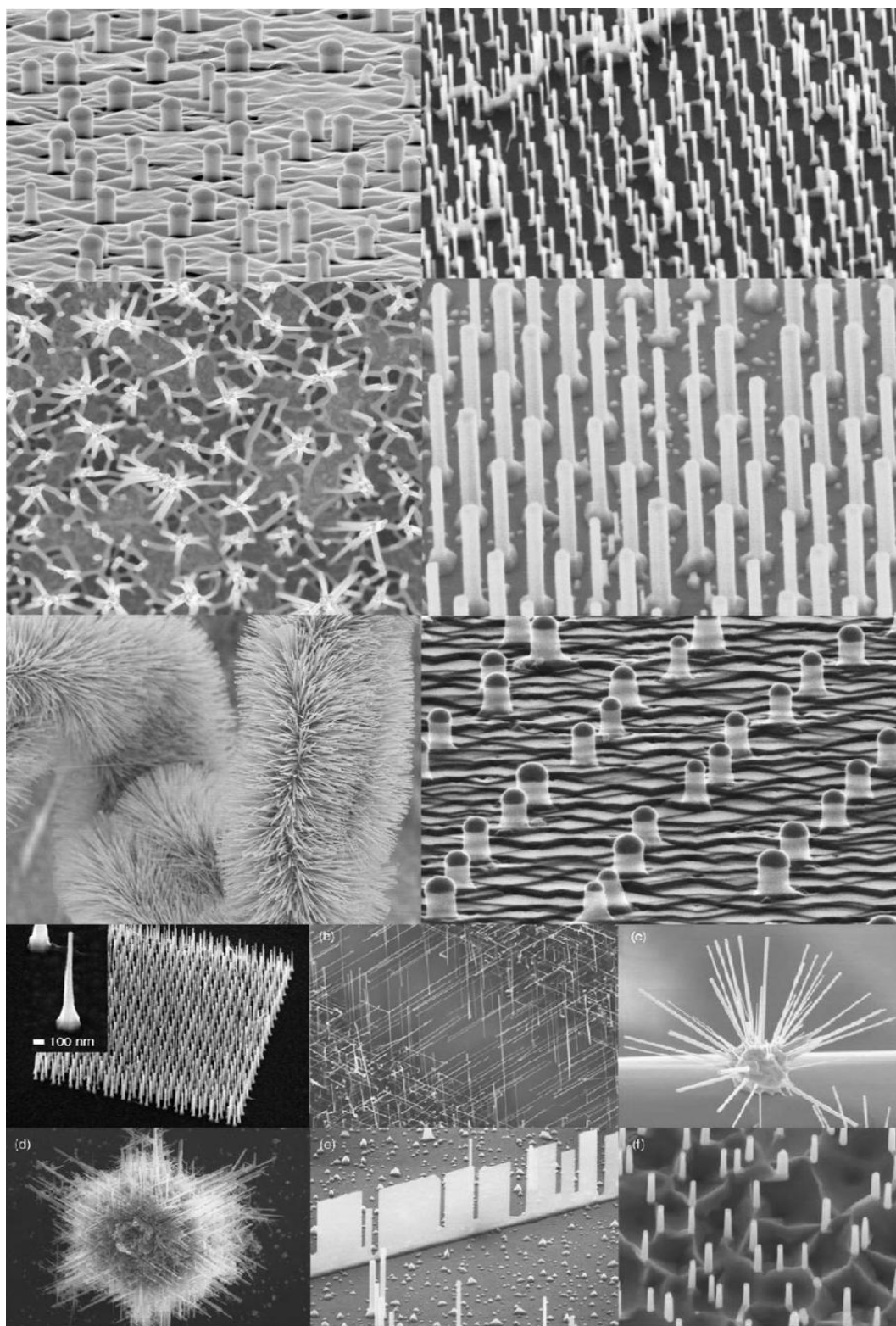
الکترون گرفته می شود ولی به طور کلی در دنیای ماکروسکوپیک چنین پدیده ای وجود ندارد. ساختارهای ابرشبهه در لیزرهای نقطه کوانتومی نقش آینه را بازی می کنند.



شکل ۱-۱۵: تصویر TEM از ساختارهای نامتجانس InP/InAs [۹].

۱-۶-۲ حبس ۲ بعدی

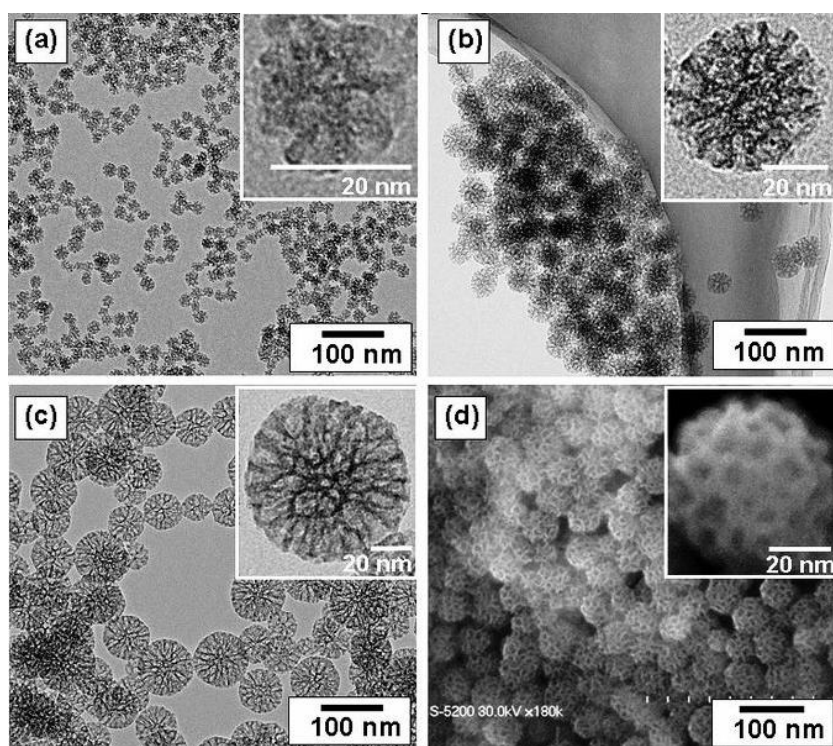
از لحاظ هندسی، ساختارهای زیادی هستند که شامل حبس ۲ بعدی می شوند که اصطلاحاً به آنها نانو ساختار تک بعدی گفته می شود. ساختارهایی چون نانو سیم، نانو میله، نانو لوله، نانو سوزن، نانو شاخ، نانو روبان از این دست هستند. هرکدام از این ساختارها ویژگی خاص خود را دارند. به عنوان مثال، نانو میله های منظم برای دیود های لیزری استفاده می شود، رشته های طویل نانو سیم ها می تواند استحکام مواد مرکب را بالا ببرد و نانو سوزن ها به دلیل نوک تیزشان، در پروب میکروسکوپ های روبشی استفاده می شوند. دقت کنید که قاعده خاصی برای نام گذاری این نوع نانو ساختارها وجود ندارد و نام هر ساختاری بسته به شکل ظاهری انتخاب می شود (شکل ۱-۱۶).



شکل ۱-۱۶: چند تصویر SEM از نانو ساختارهای تک بعدی. به تنوع ساختارها توجه فرمایید [۱۰].

۱-۶-۳ حبس ۳ بعدی

نانو ذرات (شکل ۱-۱۷) به دلیل به دام انداختن حامل های بار به اتم مصنوعی^۱ شهرت دارند. در صورتی که یک نانو ذره در میان یک لایه نازک باشد، به آن ذره کوانتومی گفته می شود. نانو ذرات توخالی هم به نانو قفس مشهور هستند. بعضی از نانو قفس ها بسیار درشتند و در ظاهر از "تا شدن" چند باره یک لایه نازک بدست می آیند. ساختار کربنی C-60 و دیگر فلورین^۲ های کروی شکل نیز جزو نانوقفس ها به شمار می آیند. ساخت قطعات نوری و مواد مرکب از فواید این نوع ساختارها محسوب می شود.



شکل ۱-۱۷: تصویر SEM و TEM نانوذرات متخلخل SiO_2 [۱۱].

¹ Artificial atom

² fullerene

فصل دوم:

معرفی نیمرساناهای نیتروژندار



تصویری از یک نمونه تجاری دیود لیزری ۴۵۰ نانومتری.

۱-۲ مقدمه

در این فصل قصد داریم چند نوع سرامیک و نیمرسانا نیتروژندار معرفی کنیم. در دنیای اپتیک و لیزر، زمانی که از نیمرساناهای نیتروژندار صحبت می شود، منظور خانواده ای از مواد مرکب با نام تری نیتريد^۱ هاست. نام این خانواده به این دلیل انتخاب شده که عناصر تشکیل دهنده آنها از گروه سوم جدول تناوبی بعلاوه نیتروژن بدست می آید:

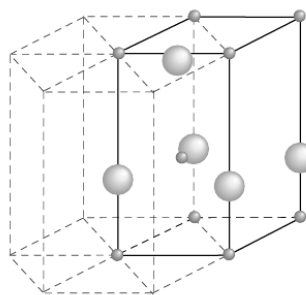
نیتريد آلومینیم (aluminum nitride - AlN)

نیتريد گالیم (gallium nitride - GaN)

نیتريد ایندیم (indium nitride - InN)

این سه نیمرسانا امروزه به عنوان پرچمدار گسیلنده های نوری و دیودهای لیزری شناخته می شوند. هر سه در حالت معمول (و پایدار) به صورت ساختار شش گوشه^۲ (شکل ۱-۲) بدست می آیند [۱۲] (ص. ۱).

NITRIDES IN WURTZITE STRUCTURES:

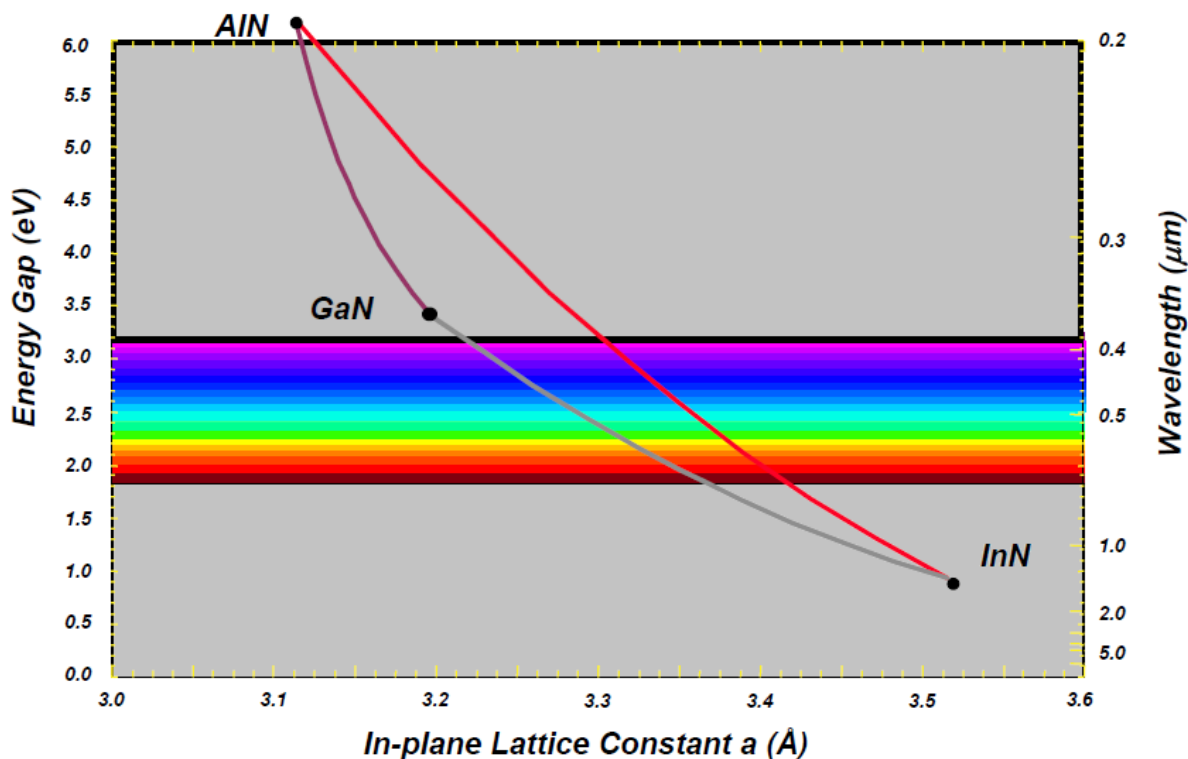


شکل ۱-۲: شبکه بلوری شش گوشه نیمرساناهای تری نیتريد.

¹ III-nitride

² wurtzite

پیوند های تری نیتrideها از درجه یونش بالایی برخوردار هستند و به همین دلیل به سختی آرایش می پذیرند [۱۲] (ص. ۱۲). بازه گسیلی تری نیتrideها از طول موج های فرورسرخ شروع می شود و در ناحیه فرابنفش تمام می شود. تصور اینکه از تنها سه نوع نیمرسانا مربوط به یک خانواده بتوان چنین طیف گسترده ای بدست آورد سخت است. یکی از اصلیتیرین دلایل بدست آمدن این بازه وسیع آلیاژ سازی این سه نیمرسانا با هم است. به کمک آلیاژهایی چون AlInN , AlGaIn , InGaIn و AlInGaIn می توان هر طول موجی را تهیه کرد. دقت کنید که با تغییر دادن آلیاژها، نه فقط تابش گسیلی، بلکه ثابت شبکه نیز تغییر می کند و به نوعی قابل تنظیم است. شکل ۲-۲ این مسئله را به طور واضح نشان می دهد. از دیگر نکات مثبت این خانواده از نیمرساناها، همخوانی بسیار خوب ثابت های شبکه GaN و AlN است تا در صورت لزوم بتوان به راحتی میان این دو نیمرسانای با ارزش پیوندگاه نامتجانس تهیه کرد.



شکل ۲-۲: جدولی از طول موجهای گسیلی به وسیله تری نیتride و آلیاژهای مربوطه.

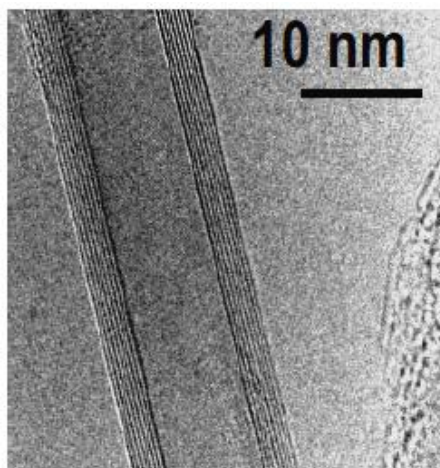
البته اعضای خانواده نیمرساناهای نیتروژندار به همینجا ختم نمی شود. چند نوع سرامیک بسیار با ارزش دیگر نیز وجود دارد که به خاطر مقاومت بسیار بالای آنها به دما و تغییرات دمایی، استحکام و سختی، مقاومت سایشی و خمشی، انعطاف پذیری و غیره شناخته شده هستند. موادی چون نیتريد بور، نیتريد سيليكون و حتی خود نیتريد آلومینیم به همراه چند نوع سرامیک دیگر چون نیتريد تیتانیم، برید تیتانیم، کرید تیتانیم، کرید سيليكون، کرید بور و غیره جایگاه ویژه ای در صنعت سرامیک ها پیدا کرده است. در این فصل فقط به دو تا از این سرامیک ها اشاره می شود، یکی نیتريد بور (boron nitride - BN) به دلیل عضویت در خانواده تری نیتريدها (که بر خلاف دیگر تری نیتريدها برای کاربری های الکترونیکی و اپتیکی مناسب نیست) و دیگری نیتريد سيليكون (silicon nitride – Si₃N₄) که به سنتز و آنالیز نمونه هایی از نانو ساختارهای آن در فصل های بعد خواهیم پرداخت.

۲-۲ نیتريد بور

بعد از الماس، نیتريد بور سختترین ماده دنیاست که دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بسیار بالاییست و در اسید حل نمی شود. به دلیل ایزو الکترونیک^۱ بودن، نیتريد بور و کربن دارای شبکه بلوری و خواص مکانیکی مشابه هستند [۴] (ص. ۱۵۸). گاف نواری BN در حدود ۵/۵ الکترون ولت برآورد شده و نارساناست. این سرامیک می تواند دماهای نزدیک ۳۰۰۰ °C را تحمل کند و به همین دلیل است که ساختارهای نیتريد بور رقیبی برای کربن در حالت حجیم (الماس) و نانو ساختار (نانو لوله کربنی) است چرا که ساختارهای کربنی مقاومت حرارتی کمی دارند. معروفترین نانو ساختار BN نانو لوله های (شکل

¹ isoelectronic

۳-۲) آن است که در سال ۱۹۹۴ به صورت نظری [۱۳] پیش بینی و در سال ۱۹۹۵ میلادی کشف شد [۱۴].



شکل ۳-۲: تصویر TEM نانولوله BN [۱۵].

معلوم می شود که چه از لحاظ نظری و چه از لحاظ تجربی، ضریب کشسانی نانولوله BN مشابه CNT است (حداکثر ۱/۲۲ ترا پاسکال) [۴] (ص. ۱۵۸). شناخته شده ترین کاربرد BN تهیه بوته های ضد حرارت و فیبر برای تهیه انواع ماده مرکب است. با توجه به سختی بالای آن، از نیتريد بور برای ساخت قطعات تراش و برش فولاد نیز استفاده می شود و در این زمینه از الماس (به دلیل قیمت و فراوانی) محبوب تر است. چون BN عایق الکتریکی است و نسبت به آب و اکسیژن واکنش نشان نمی دهد، می توان از آن برای پوشش دادن دیگر نیمرساناهای استفاده کرد تا از صدمه دیدنشان جلوگیری شود [۱۶]. فازهای بلوری BN مانند کربن است به این ترتیب که BN هم به صورت آمورف (a-BN)، و هم به صورت بلور با ساختار هگزاگونال (α -BN)، ساختار زینک بلند^۱ (β -BN) و ورتسایت (w-BN) تهیه می شود. فاز

¹ Zinc-blende

α نیتريد بور پايدارترين حالت محسوب مي شود و درست مانند گرافيت، به صورت لايه ها و ورقه هاي متعدد روي هم است. فاز زينک بلند نیتريد بور هم رفتاري مشابه الماس دارد.

۲-۳ نیتريد آلومينيم

از ميان انواع نيمرساناها، کمتر اتفاق مي افتد که ماده اي پيدا شود که هم در مواد مرکب کاربرد داشته باشد، هم کاربرد اپتيکی-الکترونيکی داشته باشد. از بلور هاي حجيم AIN براي تهيه زيرلايه هاي مخصوص تری نیتريدها استفاده مي شود ولی تا اين لحظه دانشمندان موفق به تهيه قالب هاي اقتصادي از آن نشدند. به عنوان مثال بزرگترين بس بلور AIN (که از ارزش بسيار بالايي به عنوان زيرلايه قطعات اپتوالکترونيکی دارد) به شکل یک استوانه به قطر ۰/۵-۱/۵ cm و طول ۱-۲ cm است. چگالي جا به جا شدگی^۱ اين زيرلايه ها بين $10^2-10^3 \text{ cm}^{-2}$ است که یک نمره عالي محسوب مي شود. اين چگالي ها براي تهيه قطعات الکترواپتيکال^۲ بسيار مناسب است ولی به دليل اندازه کوچک اين بلورها از حوزه تجاری سازی خارج مي شود. البته مي توان یک لايه ضخيم^۳ از GaN يا AIN را به عنوان لايه واسطه^۴ روي زيرلايه هاي ارزانتر تهيه کرد تا نقش زيرلايه نيمرساناهاي نيتروژندار را بازی کنند، ولی از کيفيت قطعه فوتونيکی کاسته مي شود. شکل ۲-۴ تفاوت آزمون فوتولومينسانس^۵ چاه کوانتومي AlGaIn/AIN روي زيرلايه AIN و زيرلايه SiC را به نمايش مي گذارد.

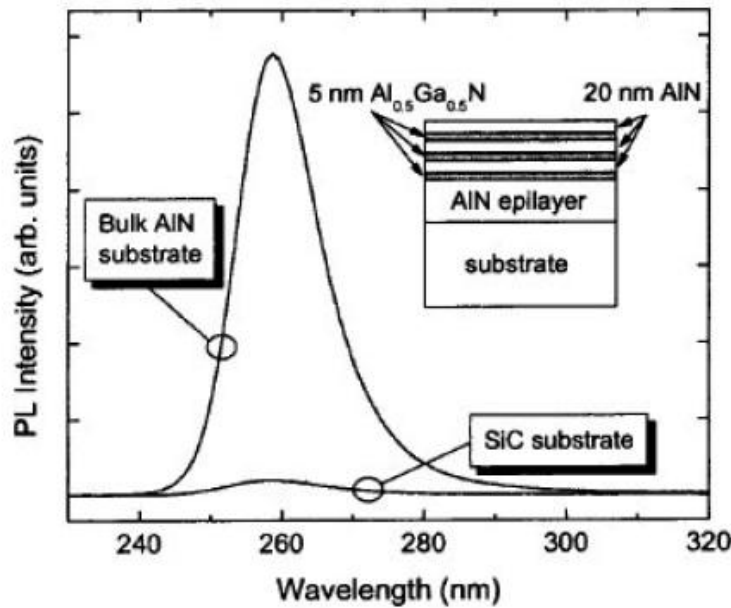
¹ dislocation

² Electro optical

³ Thick film

⁴ Buffer layer

⁵ photoluminescence



شکل ۲-۴: شدت گسیل چاه کوانتومی AlGaIn/AIn سنتز شده بر روی زیر لایه AlN ۲۸ برابر بیشتر از حالت سنتز شده روی زیر لایه SiC است. توجه کنید که این قطعه اپتیکی در ۲۶۵ نانومتر گسیل می کند [۱۷].

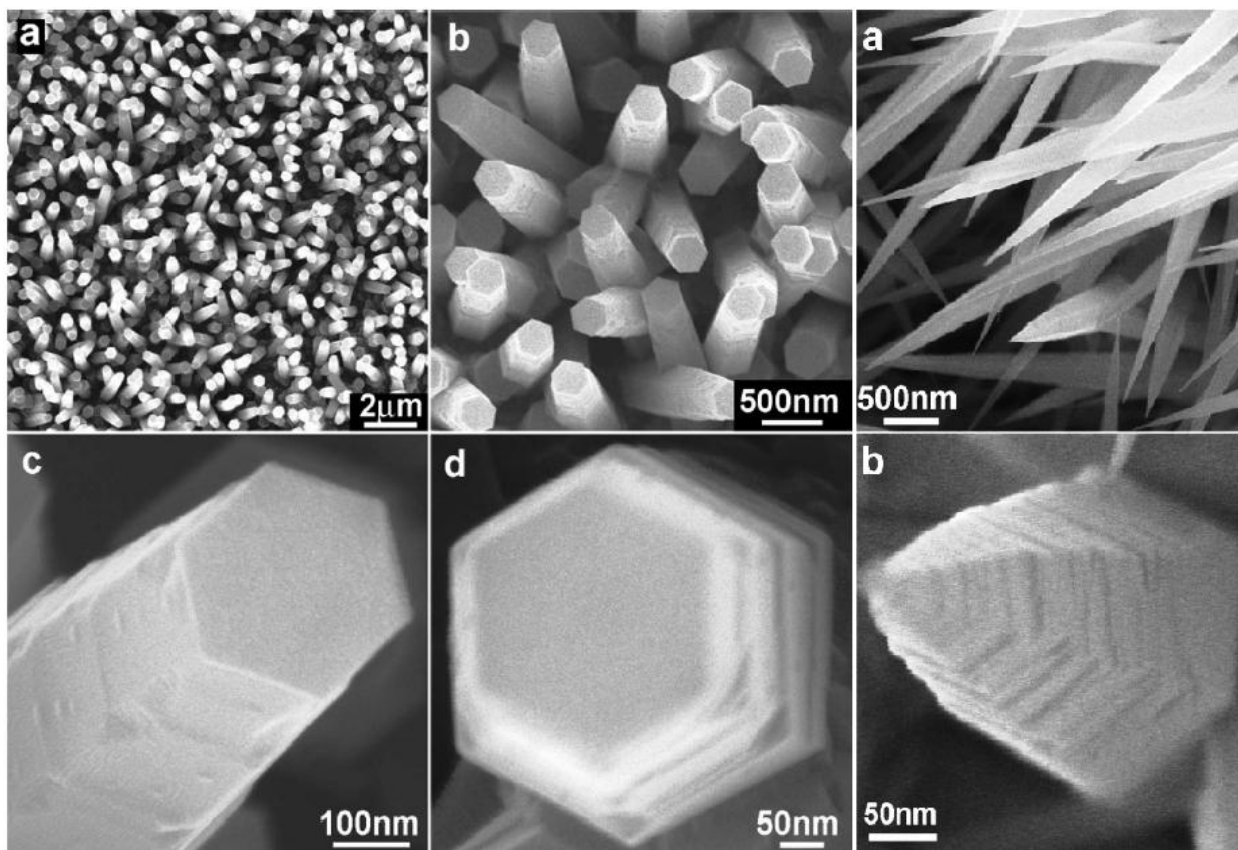
دمای ذوب AlN حدود 3000°C برآورد شده است. می توان از AlN برای تهیه لایه واسطه روی سیلیکون استفاده کرد چرا که ضریب انبساط دمایی هر دو یکی است [۱۸]. در مقیاس نانو، AlN را می توان در اشکال متفاوتی مانند، نانو سوزن و نانو میله (شکل ۲-۵)، نانو سیم و نانو لوله، نانو ستاره، نانو ذره و نانو روبان سنتز کرد. این اشکال را می توان به کمک انواع روش های سنتز مانند MBE، روش های CVD و قوس پلاسمایی بدست آورد. به دلیل پایداری شیمیایی، سختی، استحکام، انعطاف پذیری و مقاومت دمایی بسیار بالای آن، از AlN به همراه بعضی دیگر از سرامیک ها مانند BN، Si_3N_4 و TiN برای تهیه مواد مرکب پیشرفته استفاده می شود. با این اوصاف پیشنهاد شده که از نانو سوزن های AlN برای تهیه پروب میکروسکوپ های روبشی استفاده شود [۱۹]. البته پایداری شیمیایی آن شامل رطوبت و

اکسیژن نمی شود، و همه نمونه های AIN به دلیل اکسایش دارای یک غلاف محافظ اکسیدی است که از واکنش بیشتر AIN با محیط جلوگیری می کند. به دلیل داشتن انرژی الکترون خواهی نزدیک صفر (و حتی منفی)، AIN گزینه مناسبی برای کاربری های گسیل میدانی¹ به حساب می آید [۱۹]. با توجه به رسانش گرمایی بالا و رسانش الکتریکی پایینی AIN، می توان از AIN برای تهیه قطعات الکترونیکی توان بالا مانند ترانزیستور های HEMT² استفاده کرد [۲۰]. این قطعات به دلیل سرعت بالای پاسخ گویی حامل های بارشان به میدان در تهیه قطعات مربوط به ارتباطات ماهواره ای کاربرد دارند. علاوه بر خواص دی الکتریکی، AIN از خواص جالب پیزوالکتریکی نیز برخوردار است تا در قطعات SAW³ مورد استفاده قرار گیرد [۲۱]. نیتريد آلومینیم دارای بزرگترین گاف نواری مستقیم میان نیمرساناها و سرامیک هاست. این مقدار حدود ۶/۲ الکترون ولت محاسبه شده است. در نتیجه، کاربرد های اپتیکی AIN در طیف UV مسلم است. البته به کمک روش هایی، می توان ناحیه گسیل AIN را وارد طیف مرئی کرد تا هر سه رنگ اصلی صفحات نمایش (قرمز، سبز و آبی) بدست آید. به دلیل همین خواص است که الان میان AIN، GaN و ZnO رقابت سختی برای تعیین مهمترین نیمرسانای اپتیکی در جریان است.

¹ Field emission

² High Electron Mobility Transistor

³ Surface Acoustic Wave



شکل ۲-۵: تصاویری از نانو میله (ستون سمت چپ و وسط) و نانو سوزن (ستون سمت راست) AlN [۲۲].

۴-۲ نیتريد گاليم

شکل ۲-۶ تصویری از یک آرایه منظم از نانو میله های GaN است. نیتريد گاليم برای اولین بار به خاطر سختی بالایش مورد توجه قرار گرفت ولی امروزه ادعا می شود که با ارزشترین نیمرسانای صنعت پس از سیلیکون است. نیتريد گاليم نیمرسانایی سخت با مقاومت حرارتی بالایی است. این نیمرسانا را بیشتر به خاطر گاف نواری آن (۳/۴ الکترون ولت) می شناسند که باعث گسیل در ناحیه آبی/ماورا بنفش^۱ می شود.

^۱ Blue-UV

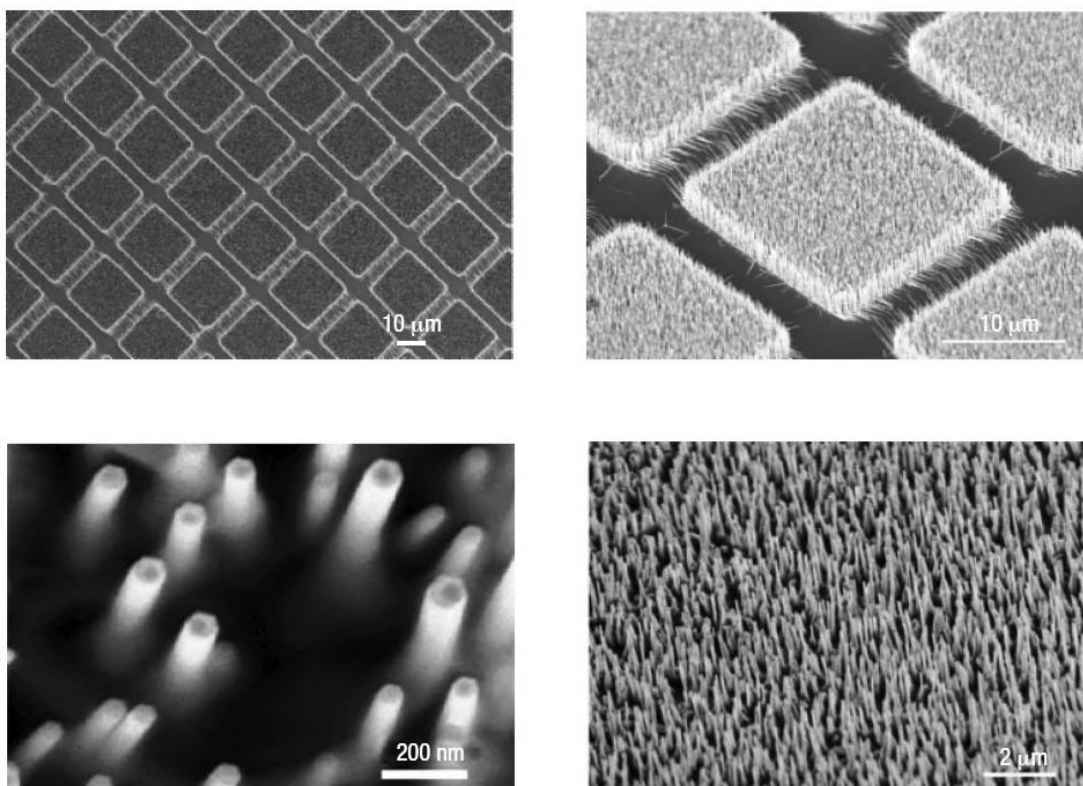
اولین دیود لیزر آبی را به وسیله GaN تهیه کردند [۲۳] و امروزه به دلیل دیودهای لیزری GaN است که ظرفیت حافظه های اپتیکی را تا به امروز به مقدار ۵۰ گیگابایت (نمونه تجاری دیسک های بلو-ری^۱) رساندند. از دیگر کاربردهای اپتیکی GaN به کار رفتن در سلول های خورشیدی ماهواره هاست چرا که GaN مانند AlN مقاومت بالایی در مقابل تابش های پر انرژی و یونش دارد. به غیر از کاربردهای اپتیکی، تصور می شود که GaN (مانند AlN) گزینه مناسبی برای قطعات اسپینترونیکی^۲ باشد چون زمانی که با فلزات مناسب آرایش می شود تبدیل به یک نیمرسانای مغناطیسی می شود [۱۲] (ص. ۱۰۴۶). دمای ذوب آن در °C ۲۵۰۰ است که رقم قابل توجهی است. از کاربردهای الکترونیکی GaN می توان به ترانزیستورهای HEMT و FET^۳ اشاره کرد [۲۴]. تکنولوژی تهیه قطعات الکترونیکی بر اساس GaN در دست تعداد انگشت شماری از کشورهاست چرا که قطعات الکترونیکی و اپتیکی GaN کاربرد نظامی دارند. نمونه آن را می توان در ساخت رادارهای AESA^۴ ذکر کرد.

^۱ Blu-ray

^۲ spintronics

^۳ Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

^۴ Active Electronically Scanned Array

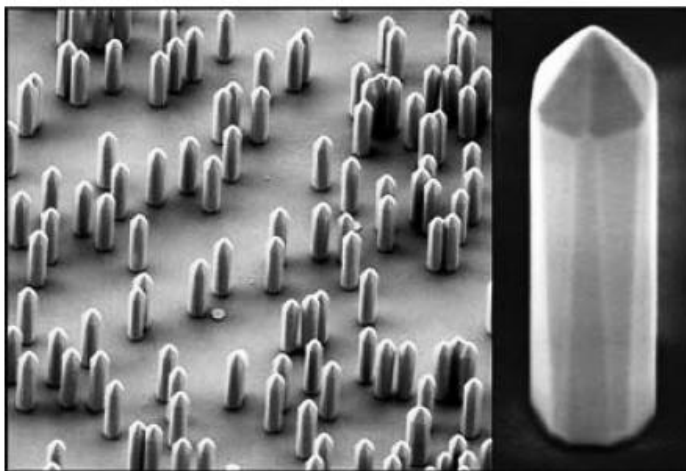


شکل ۲-۶: آرایه های منظم از نانو میله های GaN در قطعات 20×20 میکرون. نیروهای وان در والس باعث جاذبه میان میله های همسایه می شود [۲۵].

۲-۵ نیتريد اينديم

بر عکس دیگر اعضای تری نیتريدها، گاف نواری InN بسیار کوچک است (۰/۶۵ الکترون ولت). قبلا تصور می شد که این مقدار حدود ۲ الکترون ولت باشد اما اختلاف نظرها پا بر جا ماندند و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد [۲۶]. علت بوجود آمدن چنین اختلافی را باید در مشکلات مربوط به تهیه InN به صورت بس بلور (شکل ۲-۷) دانست. نیتريد اينديم دارای پایداری حرارتی بسیار کمی است و به راحتی در دمای رشد تجزیه می شود. تهیه پیوند نامتجانس و آلیاژ InN با AlN و GaN مشکل است اما

دانشمندان به دلیل گاف بسیار کوچک و سرعت سوق^۱ بالای آن، InN را گزینه مناسبی برای تهیه قطعات الکترونیکی پر سرعت مانند ترانزیستورها می دانند [۲۷].



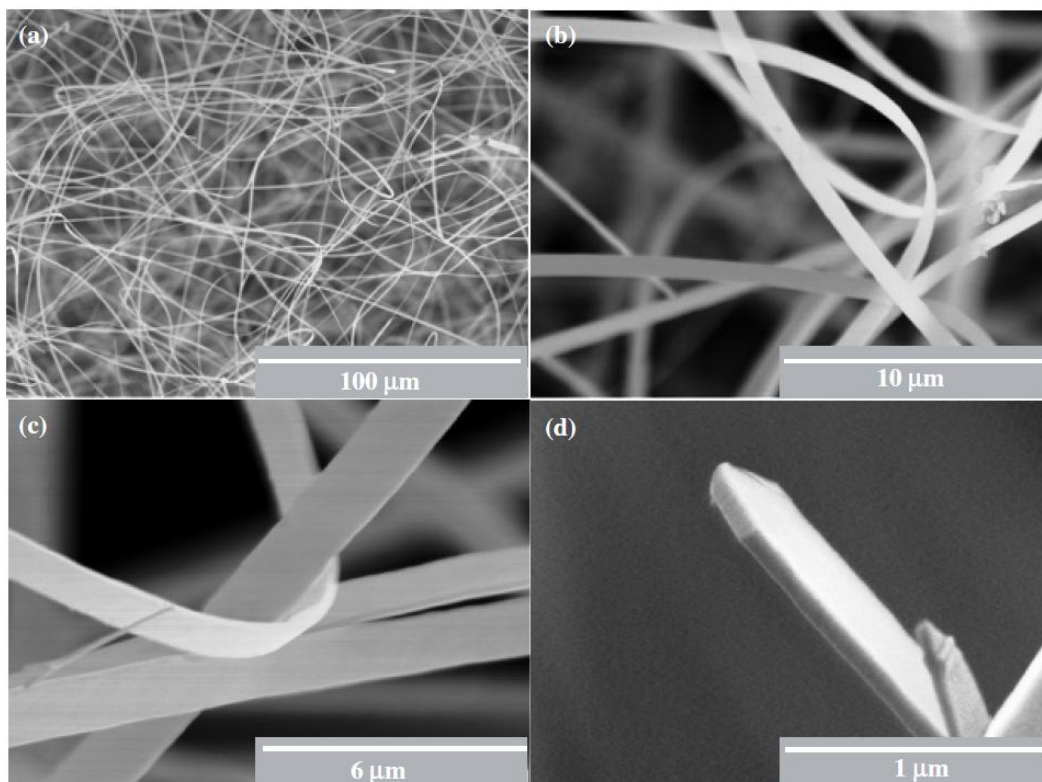
شکل ۲-۷: نانو میله های InN [۲۸].

۶-۲ نیتريد سيليكون

نیتريد سيليكون جزو سرامیک هایی است که توانایی تحمل دمای بالا و شوک حرارتی را دارد. از طرفی این سرامیک دارای سختی، مقاومت در برابر سایش و ضریب کشسانی بالایی است که در سرامیک ها کمتر دیده می شود [۲۹]. این خواص همگی در دماهای بالا خودش را حفظ می کند، به عبارت بهتر، نیتريد سيليكون مقاومت بالایی در مقابل خستگی آن هم در دماهای بالا (تا نزدیکی 1900°C) دارد. در نتیجه، این ماده با ارزش جایگاه خودش را در صنعت تراش، قطعات اتوموبیل و هوافضا مانند نازل موشک، توربین، بلبرینگ و کمک فنر پیدا کرده است. از نانو ساختارهای Si_3N_4 (شکل ۲-۸) برای تهیه مواد مرکب مخصوصا با TiN استفاده می شود. حتی از دید نظری هم ثابت می شود که نانو سیم Si_3N_4 از

¹ Drift velocity

رشته های حجیم آن قدرت انعطاف پذیری بالاتری دارد [۳۰]. که شبکه بلوری نیتريد سيليكون به صورت سه فاز α (سه گوش^۱)، β (شش گوش^۲) و γ (مكعبی) تهیه می شود.



شکل ۲-۸: نانو روبان های Si_3N_4 [۳۱].

^۱ trigonal
^۲ hexagonal

فصل سوم:

طراحی سیستم CVD حرارتی برای رشد نانو ساختارهای نیمرسانای

نیتروژندار



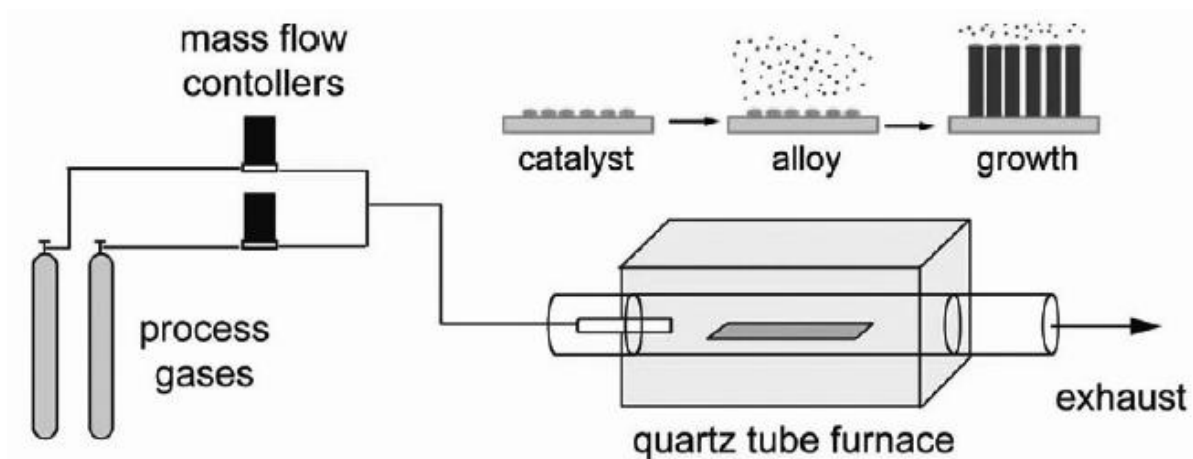
مجموعه CVD حرارتی.

**The Designing of a Thermal CVD Synthesis System for Nitride
Semiconducting Nanostructures**

در این فصل قصد داریم که مجموعه CVD به همراه مراحل طی شده برای طراحی و مونتاژ آن را معرفی کنیم. سیستم نشست بخار شیمیایی حرارتی^۱ جزو کم هزینه ترین روشهای سنتز بر اساس مکانیسم VLS/VS به شمار می آید. در فصل بعدی بیشتر در مورد مکانیسم VLS/VS صحبت خواهیم کرد. با این وجود سیستم CVD توانایی قابل توجهی در سنتز انواع نانو ساختارهای ۲ بعدی، ۱ بعدی و صفر بعدی دارد که فارغ از هر گونه هزینه گزاف برای ایجاد حالت فوق خلا در محیط واکنشگر است. در این روش تحت شار گاز و دمای معین، گاز فعال با مواد اولیه داخل لوله کوره الکتریکی واکنش نشان می دهد. با "نشست" کردن مواد حاصل از واکنش روی یک زیرلایه که معمولاً حاوی یک لایه فوق نازک فلزی به عنوان کاتالیست است، نانو ساختارهایی مانند نانو میله ها و نانو سوزن ها تشکیل می شود. بررسی دقیقتر مکانیسم رشد و فرایند های مربوطه در فصل بعد انجام می شود. شکل ۳-۱ معرف یک طرح شماتیک از یک مجموعه CVD حرارتی است. با توجه به اینکه این روش سنتز فقط برای تهیه نیمرساناها مناسب است، عمدتاً فرایند واکنش میان گازهای فعال از گروه V یا VI جدول تناوبی با پودر فلزات گروه II و III می باشد. در صورتی که علاقه مند به کنترل دقیقتر فرایند رشد باشیم، می توان از واکنش میان گازهای آلی دارای یون فلزی بهره جست. این کار کمی هزینه بر است، اما در عوض روش مطلوبی به شمار می آید که علاوه بر ایجاد تنوع و کنترل بیشتر بر روی محصولات، تفاوت چندانی (از لحاظ ترکیب مجموعه) با روش CVD حرارتی ندارد. به این روش CVD فلز-آلی^۲ گفته می شود. البته در نظر داشته باشید که این نوع گازها هم گران و هم بسیار سمی هستند.

¹ Thermal Chemical Vapor Deposition

² Metal Organic CVD



شکل ۱-۳: طرح شماتیک از مجموعه CVD به همراه مکانیسم رشد VLS [۳۲].

حال قصد داریم که به صورت مرحله به مرحله، مونتاژ یک مجموعه CVD را معرفی کنیم.

۲-۳ گازهای فعال

کپسول گازها اجباراً می بایستی مجهز به رگلاتور (فشار شکن) باشند. رگلاتورها علاوه بر وظیفه کنترل فشار گاز خروجی، ما را از مقدار گاز داخل کپسول مطلع می کنند. از ابتدا توصیه می شود که جنس رگلاتورها، فلومترها، شیرهای سوزنی و غیره را متناسب با نوع گاز انتخاب شود. در سیستمی که مورد استفاده ما بود، لازم بود حتی الامکان از وسایلی از جنس فولاد ضد زنگ استفاده شود. در شکل ۲-۳ می توان تصویر ۳ کپسول مورد نیاز برای سنتز نیمرساناهای نیتروژندار را ملاحظه کرد: ازت، آرگون و آمونیاک.



شکل ۳-۲: تصویر کپسول های ازت، آرگون و آمونیاک به همراه رگلاتورهای نصب شده.

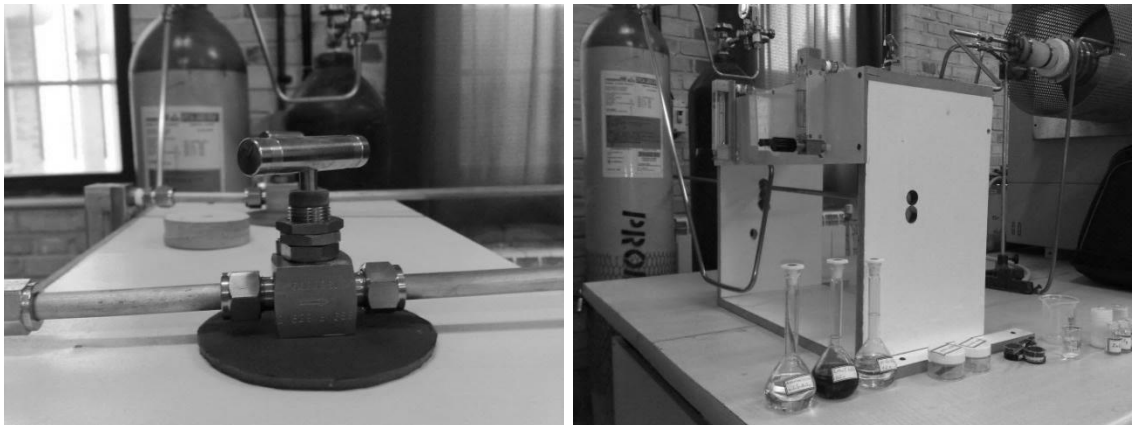
۳-۳ لوله کشی

جنس لوله کشی ها بایستی از فولاد باشد. دلیل این انتخاب به دو مسئله بر می گردد. اول اینکه یکی از گازهای فعال مورد استفاده ما آمونیاک (NH_3) است که دارای خاصیت خوردندگیست (مخصوصا در مورد مس، آلومینیم و آلیاژ برنج). دوم اینکه در اتصالهای میان لوله هایی که به اجبار متناسب با محیط آزمایشگاه و سیستم، خم و بریده می شود باید از اتصالات ویژه^۱ برای به هم وصل کردن لوله ها استفاده کرد تا هوا بندگی سیستم را تضمین کند، ولی قابل استفاده برای لوله های مسی و آلومینیمی نیست چرا که این فلزات نرم بوده و دارای خلل و فرج های سطحی زیادی هستند، در نتیجه سفت بستن اتصال ها جلوی نشتی احتمالی را نمی گیرد. نکته مهمی که نباید فراموش کرد مسئله آلودگی است. لوله ها قبل از استفاده شدن باید به طور کامل پاکیزه شوند. هر نوع آلودگی در داخل لوله ممکن است باعث ایجاد اختلال در فرایند رشد شود به طوری که نمونه ها به طور کامل خراب شوند. بهترین راه برای مقابله کردن با این موضوع شستن محیط داخل لوله ها به کمک یک محلول رقیق اسید مانند HCl است.

¹ Union connector

۴-۳ شارسنج^۱

در مسیر لوله کشی بین رگلاتورها و درپوش ورودی لوله کوره، وجود دو قطعه دیگر ضروریست. یکی شیرهای سوزنی از جنس استیل (شکل ۳-۳) و دوم فلومتر (شارسنج) هاست (شکل ۴-۳). وظیفه فلومتر، تعیین و کنترل شار ورودی گاز به درون لوله کوره است. فلومترها انواع مختلفی دارند مانند فلومتر ساچمه ای شکل ۴-۳ که ساده ترین نوع فلومتر به شمار می آید. پیشنهاد می کنیم فلومترهای کامپیوتری^۲ مورد استفاده قرار گیرد چرا که قابلیت تنظیم و برنامه ریزی دارد و می توان به طور خودکار و به کمک شیرهای مغناطیسی در زمانهای مختلف شار گاز را کم، زیاد یا قطع کند. به وسیله شیرهای سوزنی هم می توان جریانی گاز را قطع یا وصل کنیم.



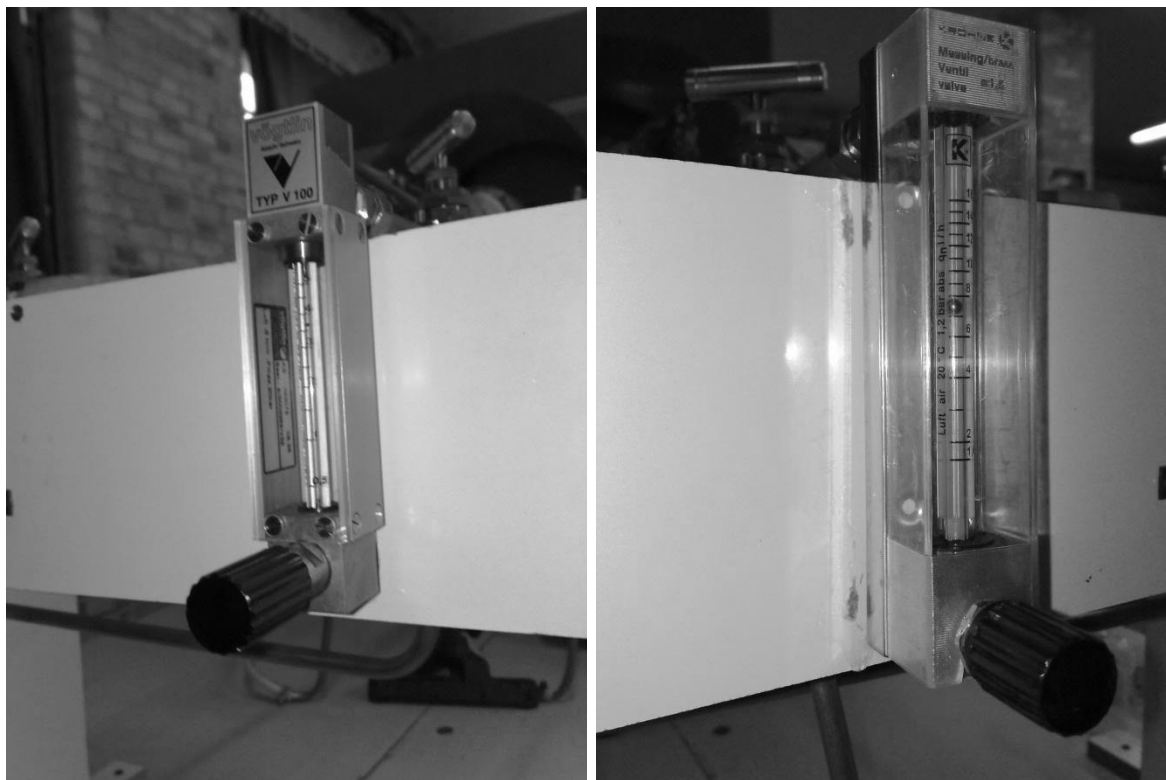
شکل ۳-۳: تصویری از جعبه کنترل. جعبه کنترل محل نصب فلومترها و شیرهای سوزنی به لوله کشی هاست (تصویر سمت راست). تصویر شیر سوزنی استیل که به وسیله اتصال های ویژه به لوله های استیل متصل شده است (تصویر سمت چپ).

¹ flowmeter
² Mass Flow Control

۳-۵ درپوش ها

پس از طی این مراحل لوله می بایستی به ورودی درپوش لوله بسته شود. این درپوش ها وظیفه متصل کردن لوله کوره (از جنس آلومینا یا کوارتز) به لوله گاز را دارد. در این جا سه نکته مهم مطرح می شود. اول اینکه این درپوش ها بایستی هوابندی شدن سیستم را تضمین کند. دوم، درپوش ها نباید در اثر افزایش دما صدمه دیده یا منبسط شوند که این مسئله باعث نشت گاز می شود. و سوم، تمامی این شرایط باید برای یک لوله شکننده فراهم شود. این ۳ شرط به سادگی بدست نمی آیند و حاصل تجربه است. به عنوان مثال در ابتدا درپوش های سیستم ما از جنس تفلون بود. این درپوش ها که مجهز به چند واشر مخصوص^۱ است محکم به لوله بسته می شدند و در آخر درب های آهنی به وسیله پیچ هایی محکم به درپوش ها بسته می شد. برای اطمینان از هوابندی شدن حد فاصله بین درب های آهنی و درپوش های تفلونی، از یک واشر لاستیکی ضد حرارت مابین این دو استفاده می کنیم. به کمک پمپ خلا و خلاسنج، هوابندی شدن سیستم را می توان تست کرد. در آزمایشی که ترتیب دادیم حاصل کار رضایت بخش بود، اما در صورت روشن شدن کوره، درپوش ها و اورینگ های مربوطه منبسط می شدند، و خلا می شکست. به همین دلیل این نوع درپوش ها کنار گذاشته شد.

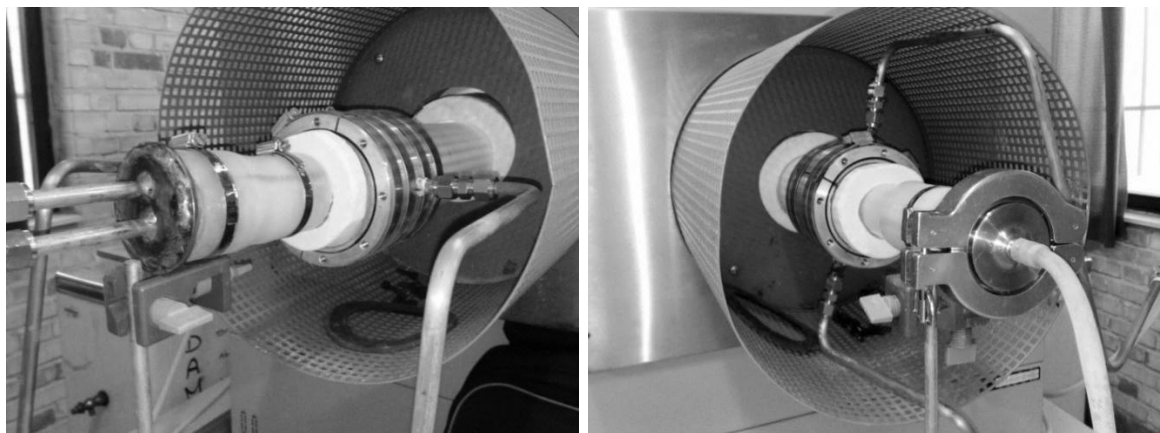
¹ O ring



شکل ۳-۴: تصویر دو فلومتر نصب شده روی جعبه کنترل.

در تلاش بعدی، این بار از درپوش های آلومینیومی تو خالی استفاده کردیم. این درپوش ها به کمک چسپ ضد حرارات، در جای خود قرار می گرفتند. برای اینکه جلوی انبساط درپوش ها گرفته شود، جریان آب سردی به وسیله یک پمپ آب از داخل درپوش ها عبور می کند. این درپوش ها باعث می شد که دمای انتهای لوله در حدود 50°C باشد. با توجه به اینکه این مسئله باعث تاثیر روی ذراتی می شود که روی سطح متخلخل آلومینا می نشینند، نتیجه نهایی سنتز ساختارهای منحصر به فردی شد که در فصل بعد معرفی می کنیم. اما به دلیل باز و بستن بیش از اندازه درب آهنی و فشاری که به این درپوش ها وارد می شد، درپوش ها شروع به نشت آب کردند که می توانست در حین عملیات کوره بسیار خطرناک باشد و باعث شکستن لوله کوره شود.

در آخرین اقدام برای ایجاد یک اتصال میانه لوله کشی ها و لوله کوارتز کوره الکتریکی، به جای استفاده از درپوش های متعارف، از یک واسط پلاستیکی با قابلیت انعطاف پذیری خوب بهره جستیم. از یک طرف لوله کوارتز را درون واسط پلاستیکی قرار داده و از طرف دیگر یک درپوش کوچک از جنس استیل به واسط پلاستیکی متصل می کنیم. نتیجه را می توان در شکل ۳-۵ مشاهده کرد.



شکل ۳-۵: بخش ورودی (تصویر سمت چپ) و خروجی (تصویر سمت راست) کوره. به جزئیات مربوط به اتصالات درپوش لوله کوارتز توجه فرمایید.

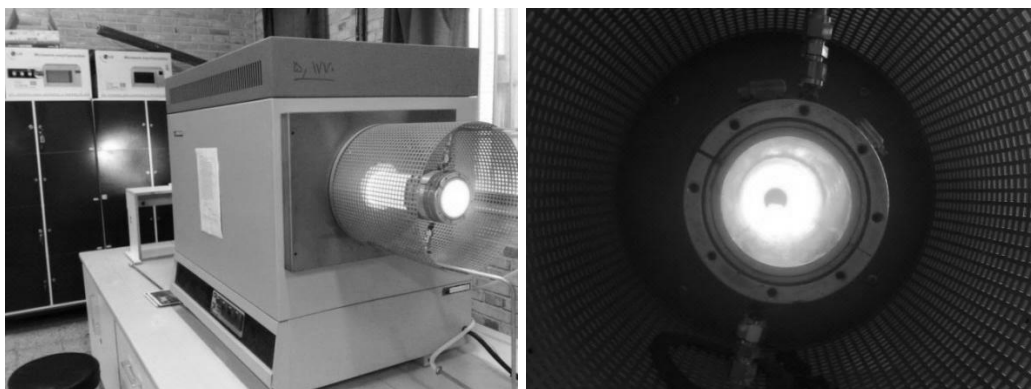
۳-۶ لوله کوارتز

کوره های الکتریکی همگی دارای یک لوله بلند هستند که محل قرار دادن بوتله سرامیکی، زیرلایه و محل واکنش مواد اولیه است. این لوله را از جنس کوارتز (SiO_2) یا آلومینا (Al_2O_3) می سازند چون مقاومت بسیار بالایی در مقابل دمای بالا و تغییرات دمایی شدید دارند در حالی که قیمتی نسبی خوبی دارند. باید دانست که طول و حجم کوره در نتیجه آزمایشات تاثیر دارد به همین دلیل ذکر قطر لوله کوره ضروری است.

نکته: لوله کوارتز بسیار شکننده است! در هنگام استفاده از آن بسیار دقت کنید.

۷-۳ کوره و کنترلر

کوره الکتریکی مورد استفاده ما از نوع Carbolite TZF 1800 می باشد. به کمک المنت های از جنس کربید سیلیکون (SiC) می توان دمای کوره را تا 1800°C بالا برد (شکل ۳-۶).



شکل ۳-۶: کوره الکتریکی در دمای 1800°C .

با عبور تنظیم شده جریان برق از این المنت ها، می توان کوره را برنامه ریزی کرد. به کمک کنترلر^۱ می توان فعالیت کوره را در هشت مرحله تعریف کرد و در هر مرحله پارامترهای دما و زمان را تغییر داد. به عنوان مثال می شود تعیین کرد کوره با چه شیب دمایی به دمای هدف برسد و یا برای فعالیت کوره بازه زمانی تعریف کرد. در شکل ۷-۳ تصویر ۴ کنترلر مربوطه را ملاحظه می کنید. علت وجود ۴ کنترلر بر می گردد به طراحی ۳ منطقه دمایی^۲ در کوره است. این سه منطقه می توانند به طور مستقل یا یکپارچه

¹ controller

² zone

عمل کنند. وجود مناطق دمایی مستقل زمانی ارزش خودش را نشان می دهد که قصد داشته باشیم مواد اولیه و زیر لایه داخل کوره را در دو دمای متفاوت قرار دهیم. البته در صورتی که بخواهیم هر سه منطقه دمایی به یک شکل عمل کنند، کنترل ها را در حالت ارباب/برده^۱ قرار می دهیم تا کنترلر مرکزی وظیفه برنامه ریزی هر سه منطقه دمایی را بر عهده گیرد. اما کنترلر چهارم جزئی از سیستم مطمئن العمل^۲ کوره است. اگر به هر دلیلی دمای کوره از دمای هدف کنترلر چهارم بالاتر رود، سیستم به طور خودکار المنت ها را از مدار خارج می کند تا از بروز هر گونه حادثه ای جلوگیری کند.



شکل ۳-۷: کنترلر های کوره الکتریکی.

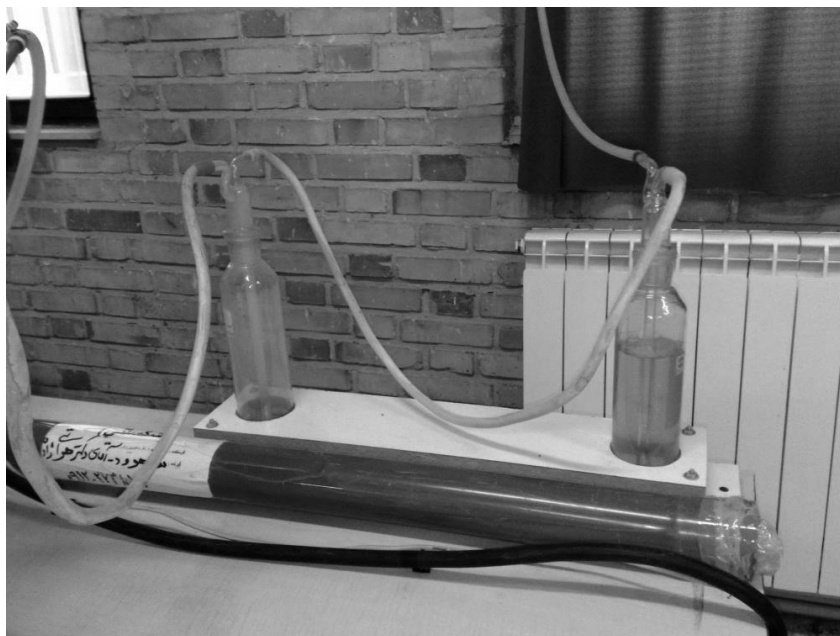
¹ Master/slave

² Fail safe

۳-۸ گازشو^۱

در انتهای کوره بخش خروجی قرار می‌گیرد که به کمک یک شلنگ لاستیکی به گازشو ها متصل است. وظیفه گازشو ها تصفیه گازهای خروجی قبل از ورود آنها به محیط بیرون است. گازهای خروجی ترکیبی از گازهای واکنش گر و بخارات تشکیل شده در حین فرایند رشد می‌باشد. در مجموعه ما این خروجی ترکیبی از گاز ازت، آرگون و آمونیاک است. گاز آمونیاک سمی و خورنده است که به محیط زیست آسیب می‌رساند. علاوه بر این، بخارات سمی ناشی از تجزیه و ترکیب مواد از جمله اسید هیدروفلوریک، اسید هیدروکلریک و ترکیبهای گوگردار نیز حضور دارند. خوشبختانه هر سه گاز نامبرده در آب حل می‌شوند. گازشو ظرف استوانه ای شکل است که حاوی یک حلال مناسب است تا گازهای خروجی را از آلاینده ها پاک کند. در شکل ۳-۸ دو گازشوی مورد استفاده مجموعه دیده می‌شود. وجود ۲ گازشو بی دلیل نیست. همانطور که دیده می‌شود یکی از گازشو ها پر و دیگری خالیست. در زمان فعالیت کوره، فشار گاز خروجی آب درون گازشو اول را با فشار به درون گازشو دوم می‌فرستد. عبور گاز از گازشو دوم حاوی آب باعث عملیات پالایش می‌شود. پس از اتمام کار کوره، گاز باقی مانده درون لوله کوارتز که به دلیل فعالیت کوره داغ و منبسط شده بود، آرام آرام سرد و منقبض می‌شود. این مسئله باعث ایجاد یک حالت مکش می‌شود و نتیجه آن ورود آب به درون لوله کوره است. در این حالت وجود گازشو خالی از سرازیر شدن آب به درون لوله کوره جلوگیری می‌کند. البته برای این کار باید به ورودی و خروجی دقت کرد چرا که ورودی و خروجی دو گازشو برعکس هم هستند. توجه داشته باشید که هر چند وقت یک بار بایستی آب گازشو را با آب مقطر عوض کرد. توصیه می‌شود که علاوه بر بخش خروجی، یک تصفیه کننده گاز در ابتدا ورودی لوله کوره نیز نصب شود تا از ورود هرگونه رطوبت یا اکسیژن موجود در کپسول گازها جلوگیری شود.

¹ scrubber



شکل ۳-۸: تصویر گازشو ها در انتهای مجموعه CVD.

۹-۳ روش آماده سازی و رشد

حال که با مجموعه CVD آشنا شدیم به مراحل طی شده برای سنتز نیتريد آلومينيم و نيتريد سيليكون می پردازيم.

۹-۳-۱ نيتريد آلومينيم (AlN)

برای سنتز نيتريد آلومينيم که جزئی از خانواده III/V ها به حساب می آید می توان از مواد مختلفی بهره جست (شکل ۳-۹). در این بین ما از چهار نوع ماده اولیه متفاوت استفاده کردیم:

۱. پودر آلومينيم ۹۵٪

۲. پودر کلرید آلومینیم (AlCl_3) ۹۹٪

۳. گاز ازت با خلوص ۹۹۹۹/۹۹٪

۴. گاز آمونیاک با خلوص ۹۹/۹۹٪

در این میان از چهار نوع کاتالیست نیز استفاده شده است:

۱. محلول ۰/۲ مولار سولفات آهن آمونیاکی^۱

۲. پودر فلورید آمونیم (NH_4F) ۹۹٪

۳. پودر کلرید آمونیم (NH_4Cl) ۹۹٪

۴. پودر یدید آمونیم (NH_4I) ۹۹٪

۵. طلا



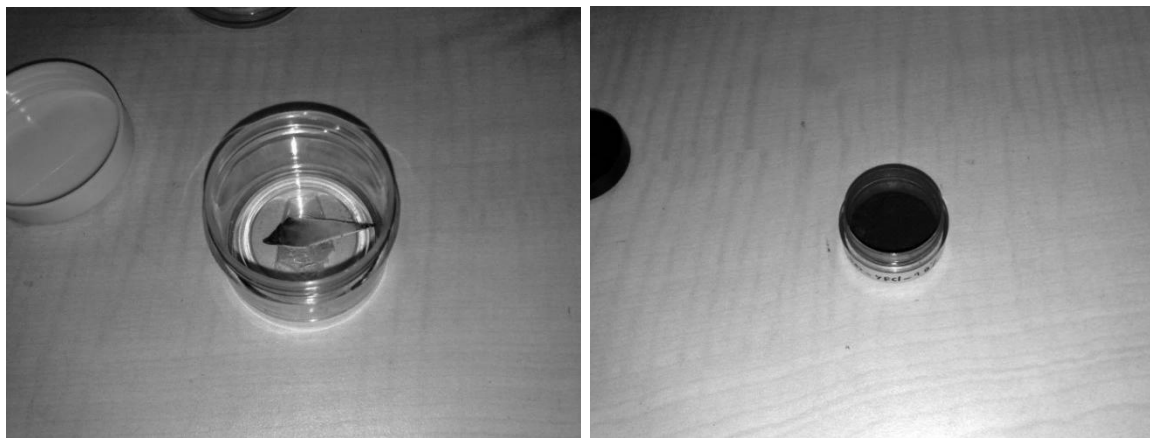
شکل ۳-۹: تصویر مواد اولیه مورد استفاده برای رشد نیمرساناهای نیتروژندار.

مورد چهارم مربوط است به پوشش ۱۰ نانومتری از طلا بر روی ورقه های سیلیکون (زیرلایه حاوی کاتالیست). این لایه فوق نازک به وسیله دستگاه لایه نشانی کندوپاش تهیه شده است. به غیر از زیرلایه

¹ Ammonium ferrous sulfate

های سیلیکونی، ورقه های خاصی از جنس آلومینا با نام علمی APAT¹ نیز زیرلایه های مناسبی به شمار می آیند که دارای تعداد بسیار زیادی حفره در ابعاد نانومتری است.

به طور کلی برای عملیات سنتز، پس از اطمینان از پاکیزه بودن وسایل و زیرلایه های مورد استفاده، مقداری از مواد اولیه که حالت پودری شکل دارند را به کمک یک آسیاب معمولی مخلوط می کنیم و درون बोته سرامیکی قرار می دهیم. در صورتی که علاقه داشته باشیم از محلول نمکی نیز استفاده کنیم، ورقه APAT را در درون محلول قرار می دهیم تا ذرات تشکیل دهنده محلول درون حفره های ورقه جمع شود. محلول نمکی فلزات واسطه در دماهای بالا به نانو ذرات اکسید فلز تبدیل می شوند که خاصیت کاتالیستی دارد. پس از آماده سازی مواد اولیه، زیرلایه ها را روی बोته می گزاریم و خود बोته را درون کوره قرار می دهیم. پس از بستن کوره، گاز آرگون را باز می کنیم تا اکسیژن و رطوبت داخل لوله کوره خارج شود سپس متناسب با برنامه رشد، کنترلر کوره را برنامه ریزی می کنیم. در شکل ۳-۱۰ می توان تصویر دو نمونه سنتز شده پس از اتمام کار کوره ملاحظه کرد.



شکل ۳-۱۰: نمونه ای از پودر AlN تشکیل شده در قایق سرامیکی (تصویر سمت راست). تصویر ورقه سیلیکونی پوشیده شده از نانوساختارهای AlN (تصویر سمت چپ).

¹ Anodic Porous Alumina Template

۳-۹-۲ نیتريد سيليكون (Si_3N_4)

در عمليات سنتز نانوساختارهاى تك بعدى نيتريد سيليكون، هدف ما رشد مستقيم اين ساختارها از خود ورقه سيليكونى بود. براى اين كار ابتدا به كمك محلول HF روى ورقه هاى سيليكون معمولى خوردگى^۱ ايجاد مى كنيم. به اين ترتيب كه اول ورقه ها را به مدت يك ساعت درون محلول غليظى از H_2SO_4 ، HCl ، HNO_3 يا مخلوطى از اينها مى جوشانيم، سپس به مدت ۱۵ الى ۳۰ دقيقه درون محلول HF به هم مى زنيم. در نظر داشته باشيد كه اسيد هيدروفلوريك جزو خورنده ترين و سمى ترين محلول هاست كه قابليت حل انواع فلزات و حتى شيشه را دارد. سپس مخلوطى از پودر هاى كلريد آمونيم و فلوريد آمونيم را درون بوتله سراميكى قرار مى دهيم و ورقه سيليكونى را روى بوتله مى گذاريم و بوتله را درون كوره قرار مى دهيم تا با وجود جريان گاز آمونياك، و كاتاليسست هاى پودرى، نانوساختارهاى نيتريد سيليكون از خود زيرلايه سيليكونى تشكيل شوند.

¹ etch

فصل چهارم:

آنالیز و بررسی مکانیسم رشد نانو سیم های نیم رسانای نیتروژندار



تصویر الکترونی نانو سیم های AlN (نمونه ردیف ۱، جدول ص. ۵۹).

**Analysis and Investigation of the Nitride Semiconducting Nanowire
Growth Mechanism**

۴-۱ معرفی و آنالیز نمونه های سنتز شده

در این فصل قصد داریم مکانیسم رشد نانو ساختارهای دو نیمرسانای مهم صنعتی را معرفی کنیم، نیتريد آلومینیم و نیتريد سیلیکون. برای اینکه به این مهم دست پیدا کنیم، بایستی علاوه بر معرفی پدیده هایی چون VLS^۱، VTCP^۲، پخش سطحی و جرمی^۳ و اثر کرکندال^۴، که در بدست آمدن چنین ساختارهایی تاثیر دارند، اقدام به قیاس نمونه ها با نمونه های مقالات علمی دیگر محققین کرد. با ارزیابی نتایج آنالیز نمونه ها با مشروح تحقیقات دیگر دانشمندان، می توان تا حدی با مکانیسم رشد و راه و رسم تهیه یک نانو ساختار (با شکل و ریخت شناسی^۵ دلخواه) آشنا شد. در جدول زیر، ترتیب تصاویر SEM نمونه های سنتز شده (که بر اساس آنها مکانیسم رشد تعریف شده) معرفی شده است:

ردیف	شماره شکل	نام نمونه	دمای واکنش (°C)	شار گاز (sccm)	کاتالیست	محل برداشت
۱	-	نانو سیم	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	۱۶۰ (ازت)	NH ₄ Cl ۰/۲gr	ورقه Si
۲	۶	نانومیله	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	> ۱۶۰ (ازت)	NH ₄ I ۰/۲gr	ورقه Si اچ شده به وسیله HF
۳	۷	نانو سیم	۹۵۰ (۹۰ دقیقه)	۴۵ (ازت) و ۴۵ (آمونیاک)	NH ₄ F ۰/۲gr	ورقه Si به همراه ۱۰ نانومتر Au
۴	۸	نانو سیم	۱۰۵۰ (۴۵ دقیقه) و ۹۵۰ (۴۵ دقیقه)	۴۵ (ازت) و ۳۰ (آمونیاک)	NH ₄ F ۰/۱gr و AlCl ₃ ۰/۵gr	ورقه Si به همراه ۱۰ نانومتر Au
۵	۹	نانو پولک	۹۵۰ (۹۰ دقیقه)	۴۵ (ازت) و ۴۵ (آمونیاک)	NH ₄ F ۰/۲gr	ورقه Si
۶	۱۰	نانو میله	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	> ۱۶۰ (ازت)	NH ₄ I ۰/۲gr	ورقه Si اچ شده به وسیله HF
۷	۱۲	نانو لوله؟	۱۰۵۰ (۴۵ دقیقه)	۹۰ (ازت) و ۶۰ (آمونیاک)	ammonium ferrous sulfate	ورقه APAT
۸	۱۳	نانو سیم	۱۰۵۰ (۴۵ دقیقه)	۹۰ (ازت) و ۶۰ (آمونیاک)	ammonium ferrous sulfate	ورقه APAT
۹	۱۴	نانو میله	۱۰۵۰ (۳۰ دقیقه) و ۸۵۰ (۶۰ دقیقه)	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	NH ₄ Cl ۰/۲gr	ورقه Si
۱۰	۱۶	نانو سوزن	۹۵۰ (۶۰ دقیقه)	۱۶۰ (ازت)	NH ₄ Cl ۰/۲gr	بوته واکنش

¹ Vapor-Liquid-Solid

² Vapor Transport & Condensation Process

³ Surface & Mass diffusion

⁴ Kirkendall effect

⁵ morphology

نوک نانو میله ها	NH_4I ۰/۲gr	> ۱۶۰ (ازت)	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	نانو ریسمان	۱۹	۱۱
انتهای لوله آلومینا	NH_4Cl ۰/۲gr	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	۹۵۰ (۹۰ دقیقه)	نانو سیم	۲۰	۱۲
بوته واکنش	NH_4Cl ۰/۲gr	۱۶۰ (ازت)	۹۵۰ (۶۰ دقیقه)	خارپشتک	۲۱	۱۳
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4I ۰/۲gr	> ۱۶۰ (ازت)	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	میکرو کره	۲۲	۱۴
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4I ۰/۲gr	> ۱۶۰ (ازت)	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	نانو میله	۲۴	۱۵
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4F ۰/۳gr و NH_4Cl ۰/۸gr	۷۵ (آمونیاک)	۱۲۵۰ (۹۰ دقیقه)	نانو سوزن	۲۵	۱۶
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4Cl ۰/۲gr	۱۶۰ (ازت)	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	نانو سیم	۲۶	۱۷
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4Cl ۰/۲gr	۱۶۰ (ازت)	۱۰۰۰ (۶۰ دقیقه)	نانو سیم	۲۷	۱۸
ورقه Si اچ شده به وسیله HF	NH_4F ۰/۳gr و NH_4Cl ۰/۸gr	۷۵ (آمونیاک)	۱۲۵۰ (۹۰ دقیقه)	نانو سوزن	۲۹	۱۹
بوته واکنش	NH_4Cl ۰/۲gr	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	۹۵۰ (۹۰ دقیقه)	نانو ذره	۳۱	۲۰
انتهای لوله آلومینا	NH_4Cl ۰/۲gr	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	۱۰۵۰ (۳۰ دقیقه) و ۸۵۰ (۶۰ دقیقه)	نانو ذره	۳۳	۲۱
انتهای لوله آلومینا	NH_4Cl ۰/۲gr	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	۹۵۰ (۹۰ دقیقه)	نانو قفس	۳۴	۲۲
انتهای لوله آلومینا	NH_4Cl ۰/۲gr	۲۰۰ (ازت) و ۴۰۰ (آرگون)	۱۰۵۰ (۳۰ دقیقه) و ۸۵۰ (۶۰ دقیقه)	نانو قفس	۳۶	۲۳

۴-۲ مکانیسم های رشد

اولین مسئله ای که در مورد مکانیسم رشد نیتريد آلومینیم (با هر نانو ساختار تک بعدی دیگر) بوجود می آید منازعه ایست که میان محققین وجود دارد: آیا ساختار مربوطه از مکانیسم VLS پیروی می کند یا VS؟ پاسخ دادن به این سوال ساده نیست، مخصوصاً این که در میان گزارشات محققین و نمونه ها، داده ها و نتایج متناقض زیاد دیده می شود. به همین دلیل بایستی اشاره کوتاهی به دو مکانیسم رشد مربوط فعال در تشکیل نانو ساختارهای تک بعدی اشاره کرد:

مکانیسم VLS و مکانیسم VS.

۴-۲-۱ مکانیسم VLS

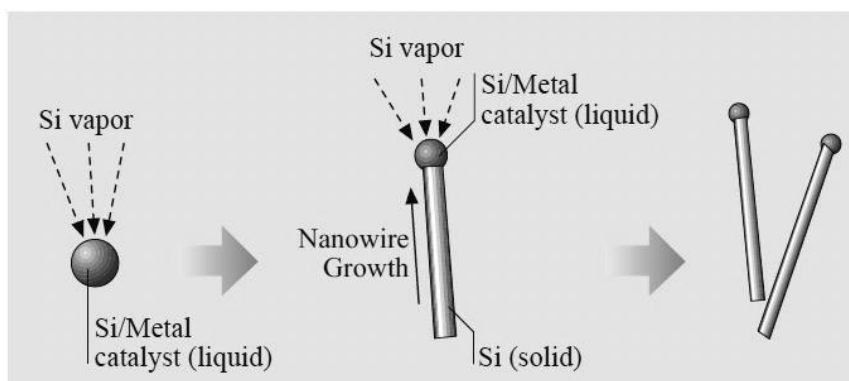
ابتدا به مکانیسم VLS می پردازیم. مکانیسم VLS برای اولین بار توسط وگنر و الیس^۱ [۳۳] در دهه ۶۰ میلادی برای معرفی مکانیسم رشد میکرو رشته های نیمرسانا معرفی شد، مکانیسمی که کم و بیش از آن زمان بدون رقیب و بدون تغییر باقی مانده است. این مکانیسم معمولاً به سنتز به شیوه CVD مربوط می شود. روش کار ساده است، ابتدا باید از یک کاتالیست فلزی برای رشد نیمرسانای مورد نظر استفاده کرد. انتخاب این کاتالیست بر اساس بررسی نمودار فاز تعادلی^۲ مربوط به ترکیب اتکتیکی^۳ واکنش دهنده ها و یک فلز واسطه مناسب برای تشکیل قطره آلیاژی است. قطره آلیاژی اتکتیکی ترکیبی از واکنش دهنده های گازی با فلز کاتالیستی است که در دمای اتکتیک به صورت مایع در می آید. این قطره دو وظیفه مهم بر عهده دارد: اول اینکه اندازه قطره تعیین کننده ضخامت سیم در حال رشد خواهد بود و دوم اینکه به دلیل دارا بودن یک ضریب چسبندگی بالا، بیشتر ذرات معلق گازی را به خود جذب می کند. پس می توان گفت که قطره های آلیاژی نقش سایت های جوانه زنی^۴ را بازی می کنند. زمانی که قطره آلیاژی این ذرات را جذب می کند، کم کم از وجود واکنشگرهای گازی اشباع خواهد شد بدین ترتیب قطره شروع به دفع نیمرسانا می کند و نتیجه آن رشد سیم نیمرسانا از یک انتهای قطره می شود، به همین دلیل است که قطره آلیاژی تعیین کننده ضخامت سیم می شود. طرح شماتیک مکانیسم VLS را می توان در شکل ۴-۱ مشاهده کرد.

¹ Wagner & Ellis

² Equilibrium phase diagram

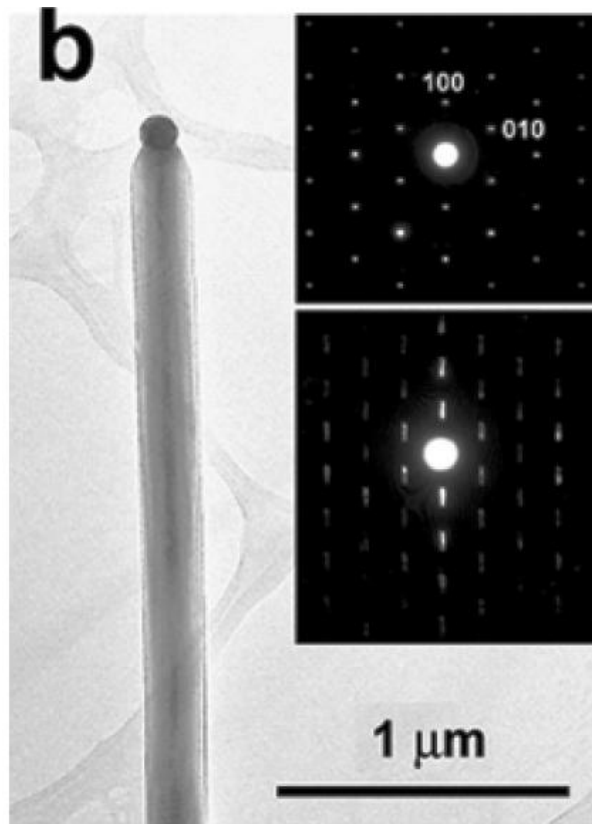
³ Eutectic composition

⁴ Nucleation sites



شکل ۴-۱: مکانیسم رشد VLS مربوط به رشد نانو سیم های سیلیکونی [۳۴].

هر چه قدر زمان رشد طولانی تر شود، قطره ها واکنشگر های بیشتری جذب می کند و طول سیم ها نیز بیشتر می شود. مهمترین نشانه پیروی یک رشته نیمرسانا از مکانیسم رشد VLS، حضور همین قطره آلیاژی در نوک سیم می باشد. البته باید دانست که بعضی مواقع این قطره ها به دلیل وجود ضریب انبساط متفاوت بین سیم نیمرسانا و قطره آلیاژی، در مرحله سرد شدن از نوک سیم جدا می شود. مهمترین ایراد این قطره های آلیاژی، احتمال ایجاد آلودگی در نیمرسانا است. در شکل ۴-۲ وجود قطره آلیاژی به وسیله عکس برداری TEM تایید می شود تا نشانه ای بر پیروی فرایند رشد از مکانیسم VLS باشد.



شکل ۴-۲: تصویر TEM نانو سیم GaN. به قطره آلیاژی (متشکل از Ga و Au) در نوک سیم توجه فرمایید [۳۵].

با این اوصاف سوال ابتدای بحث را باید دوباره پرسید که آیا نانو سیم های AlN هم مانند بسیاری از نیمرساناها از مکانیسم VLS پیروی می کنند؟ پاسخ کمی گمراه کننده است. چرا که به ندرت شاهد وجود قطره آلیاژی در نوک نانو سیم های AlN هستیم (با وجودی که دمای واکنش بالاتر از دمای ذوب AlN است). به همین دلیل برای نانو سیم هایی که فاقد قطره آلیاژی هستند مکانیسمی تعریف می کنند که به مکانیسم^۱ VS^۱ شهرت دارد.

^۱ Vapor-Solid

معمولا وقتی بخواهیم نانو سیم های AIN تهیه کنیم، از کاتالیست‌هایی مانند طلا، نقره، پلاتین، نیکل، اکسید نیکل، اکسید آهن و اکسید کبالت استفاده می کنند. در صورت استفاده کردن از فلز خالص، آنرا به کمک کندوپاش روی زیرلایه لایه نشانی می کنند. ضخامت لایه کاتالیستی مهم است و هر چه ضخامت آن بیشتر باشد، نانو سیم ها ضخیمتر و بزرگتر می شوند. در مورد اکسید فلزات، یا نانو پودر آنرا با پودر آلومینیم مخلوط می کنند یا اینکه زیرلایه مورد استفاده را با محلول نمکی آن شست و شو می دهند. در هر صورت، در سنتز نانو ساختارهای AIN محققین توصیه می کنند که از کاتالیست های فلزی استفاده شود تا هم بتوان اندازه ساختارها را معین کرد و هم اینکه تراکم بیشتری از نانو ساختارهای بس بلور تهیه شود. ولی بر عکس بسیاری از نیمرساناها، استفاده از کاتالیست فلزی برای سنتز AIN واجب نیست. موارد متعددی از سنتز AIN آن هم بدون نیاز به کاتالیست فلزی گزارش شده است. با این اوصاف، ظاهرا نانو ساختارهای AIN از مکانیسم VLS پیروی نمی کنند. در این جاست که بسیاری از محققین برای تفسیر مکانیسم رشد نانو ساختارهای AIN به مکانیسم VS روی آوردند.

۴-۲-۲ مکانیسم VS

مکانیسم VS به واکنش میان بخار و جامد گفته می شود. این مکانیسم برای توصیف ساختارهایی به کار می رود که فاقد قطره آلیاژی هستند یا اینکه اصلا در سنتز آنها از کاتالیست فلزی استفاده نشده باشد. این مکانیسم هنوز به طور مشخص شناخته نشده، و تا این لحظه بر اساس ملاحظات ترمودینامیکی و جنبشی چند تفسیر برای آن معرفی شده است [۳۵]:

۱- مکانیسم رشد غیر همسانگرد^۱

¹ anisotropic

۲- مکانیسم دررفتگی پیچشی فرانک^۱

۳- یک مکانیسم القا شده به وسیله دیگر نقص های بلوری

۴- مکانیسم VLS خود کاتالیستی

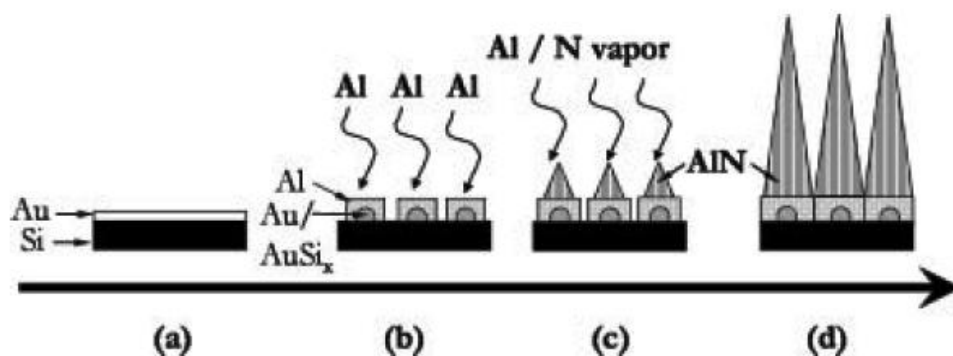
در مکانیسم رشد غیر همسانگرد، به دلیل وجود پارامترهای ترمودینامیکی و جنبشی، مواد در فاز بخار ترجیح می دهند که در راستاهای بلوری خاصی واکنش و پیوند ایجاد کنند. این مسئله بعلاوه خاصیت سیستم برای کاهش انرژی سطحی باعث رشد در یک راستای مشخص و تشکیل نانو سیم ها می شود. به همین دلیل است که نام دیگر این مکانیسم، VTCP است. همین مکانیسم است که باعث تشکیل نانو ساختارهایی در انتهای سردتر لوله کوره الکتریکی می شود.

مکانیسم دررفتگی پیچشی که در گذشته برای اولین بار به وسیله فرانک معرفی شد، اولین اقدام محققین قبل از معرفی مکانیسم VLS برای تفسیر علت رشد نیمرساناها در یک بعد بود. علت اصلی کنار گذاشتن این روش این بود که معمولا وجود نقص پیچشی در میکرو رشته ها مشاهده نمی شد. اما این احتمال وجود دارد که نقص های بلوری یکی از عوامل رشد در مکانیسم VS باشد چرا که نقص ها در بس بلورها از ضریب چسپندگی بیشتری برای جذب واکنش دهنده های گازی برخوردار هستند

آخرین تفسیر مربوط به پدیده خود کاتالیستی می شود. همان طوری که قبلا پیشنهاد داده شد، بهتر است که برای سنتز نانو ساختارهای AIN از یک لایه نازک فلزی (معمولا طلا) روی زیرلایه استفاده شود. اما وجود این لایه اجباری نیست. زمانی که قصد داشته باشیم یک آرایه شبه منظم از نانو سوزن ها یا نانو میله ها روی زیر لایه سیلیکونی رشد دهیم، با افزایش دما، لایه نازک طلا مقداری از سیلیکون سطحی را در دمای اکتیک حل می کند. به این ترتیب قطره آلیاژی تشکیل می شود. هر چه ضخامت لایه نازک

¹ Frank's screw dislocation

بیشتر باشد، قطره ها نیز بزرگتر خواهند بود به طوری که باعث تشکیل ساختار ضخیمتری می شود (شکل ۳-۴).



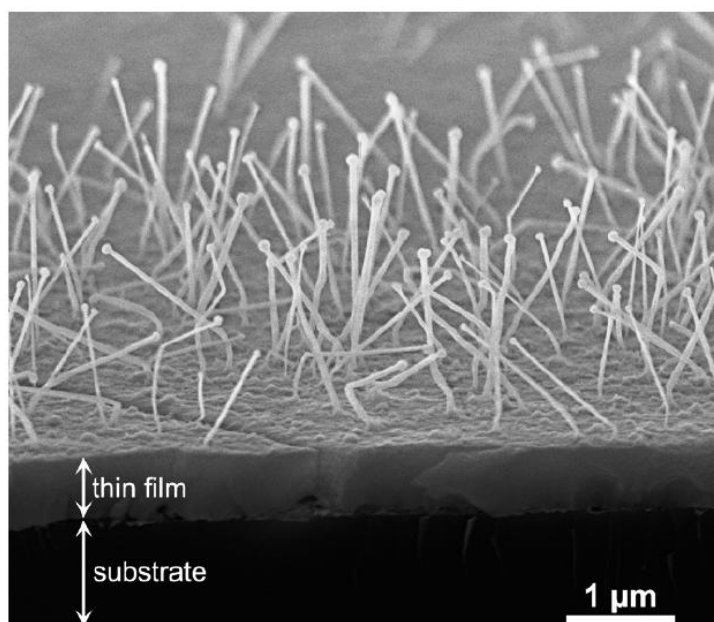
شکل ۳-۴: طرح شماتیک سنتز نانو سوزنهای AlN و نقش کاتالیست در بوجود آمدن قطره آلیاژی [۳۶].

این پدیده که در آن طلا مقداری از سیلیکون را حل می کند شامل چند فلز دیگر از جمله خود آلومینیم نیز می شود. در سنتز نانو ساختارهای AlN، این پدیده معمولاً خودش را با مکانیسم رشد غیر همسانگرد همراه می کند تا نانو ساختارها تشکیل شود. در صورت عدم وجود لایه نازک کاتالیستی، مقداری از آلومینیم که به صورت پودر فلزی درون بوته آزمایش قرار دارد تبخیر شده و روی زیرلایه سیلیکون قرار می گیرد، پس در نتیجه همیشه یک لایه نازک فلزی نقش کاتالیست را بازی می کند. با این اوصاف پدیده VLS خود کاتالیست نیز خودش را در سنتز AlN نشان می دهد.

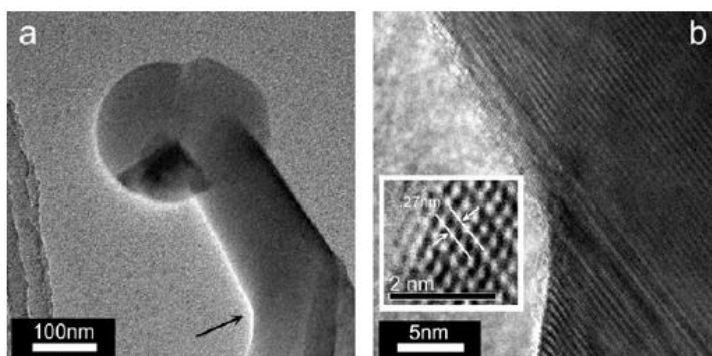
حال که با مکانیسم های رشد مرتبط سنتز نانو ساختارهای تک بعدی آشنا شدیم، نمونه ها را بر حسب شکل هندسی طبقه بندی و معرفی می کنیم:

۳-۴ نانو سیم ها

قبل از اینکه شروع به معرفی مکانیسم رشد نانو سیم ها بپردازیم، باید ابتدا به یک سوال مهم پاسخ داد. چرا برعکس نانو سیم های دیگر (مانند GaN و Si) قطره کاتالیستی در نوک نانو سیم های AlN قرار نمی گیرد؟ چرا این قطره های آلیاژی معمولا در ریشه نانو ساختارهای AlN (مانند آرایه های نانو سوزن ها) حضور پیدا می کند؟ شاید بهترین روش برای پاسخ دادن به این سوال مقایسه این پدیده با یکی از معدود مواردی است که در آن نانو سیم AlN دارای یک قطره کاتالیستی در نوک آن است. این مورد استثنایی زمانی بدست آمد که تیم تحقیقاتی/سمت^۱ با هدف باز پخت ساختارهایی متشکل از لایه های نازک BaS و Al_2S_3 ، لایه ها را درون یک مجموعه حاوی لامپ های تنگستنی قرار می دهند [۳۷]. در این سیستم، از جریان گاز ازت نیز استفاده می شد. با آنکه هدف صرفا بازپخت ترکیب $BaAl_2S_4$ در دمای $900^\circ C$ بود اما نتیجه کارشان رشد تعداد زیادی نانو سیم بر روی سطح لایه نازک از آب درآمد (شکل ۴-۴).

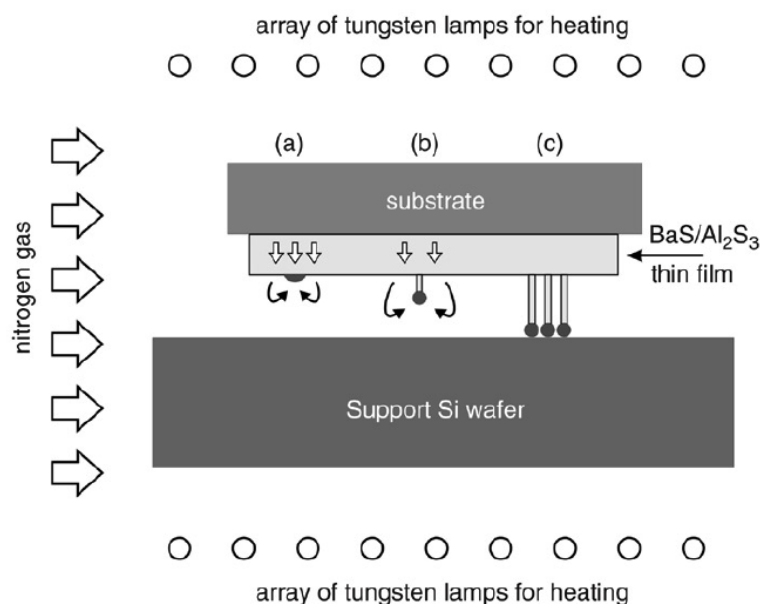


¹ Smet & et al



شکل ۴-۴: نانو سیم های AlN. به حضور قطره آلیاژی بر روی نوک سیم ها توجه کنید [۳۷].

مکانیسم تشکیل این ساختارها به این ترتیب است که ترکیب $BaAl_2S_4$ در دمای بازپخت شروع به "نشت" آلومینیم مایع می کند. به دلیل عبور از لایه نازک BaS، آلومینیم به عنصر باریم آلوده می شود. همین ترکیب نقش قطره آلیاژی را بازی خواهد کرد. قطره با جذب نیتروژن محیط، نیمرسانای AlN دفع می کند در حالی که همچنان آلومینیم مایع از سطح لایه نازک خارج می شود تا نانو سیم ها تشکیل شود. می توان طرح شماتیک این مکانیسم را در شکل ۴-۵ مشاهده کرد.



شکل ۴-۵: طرح شماتیک رشد نانو سیم های AlN بر اساس مکانیسم VLS [۳۷].

آنالیز EDX^۱، تشکیل قطره آلیاژی را روی نوک نانو سیم ها تایید می کند. ظاهراً وجود مقدار بسیار کم باریوم در این قطره علت اصلی تشکیل این سیم هاست. البته عوامل دیگری چون خارج شدن مستمر آلومینیم از لایه های نازک BaS/Al_2S_3 نیز بی تاثیر نیست. این احتمال نیز وجود دارد که مقداری از آلومینیم در قطره کاتالیستی برای تهیه نانو سیم مصرف می شود که توجیه خوبی برای عدم وجود قطره ها روی نوک بعضی از سیم های بلند است.

اما به غیر از AlN نانو سیم های دیگری نیز وجود دارند که معمولا حاوی قطره کاتالیستی هستند مانند نانو سیم های سیلیکون شکل ۴-۱ است. به کمک گاز Si_2H_6 ^۲ و کلوئید^۳ های طلا (که به کمک یک

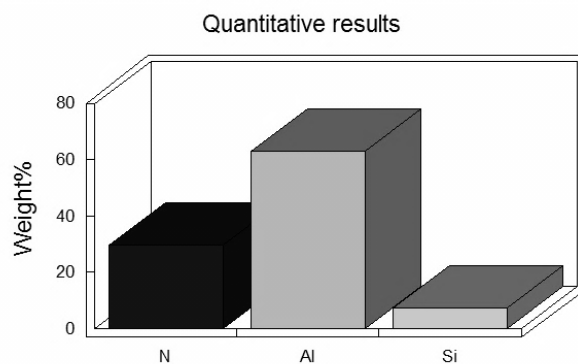
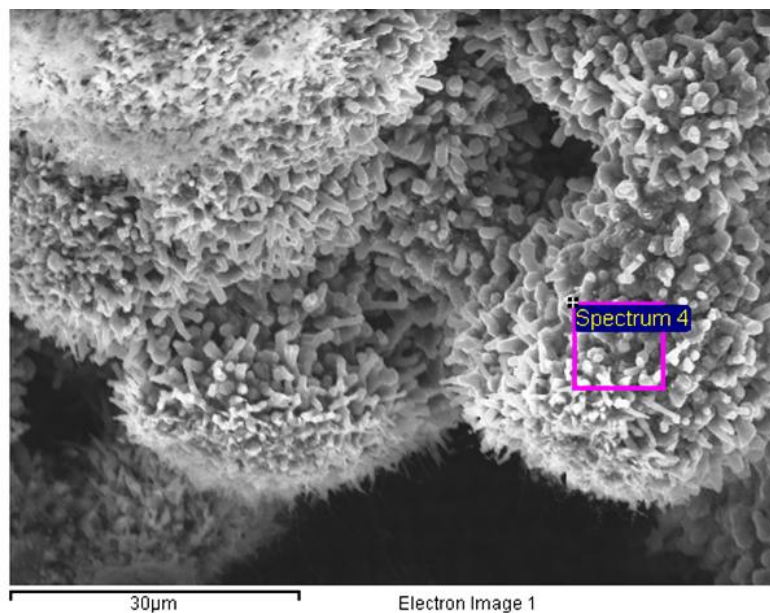
^۱ Energy Dispersive X-ray spectroscopy

^۲ disilane

^۳ colloid

محلول شیمیایی بر روی سطح زیرلایه پخش شدند) می توان این سیم ها را تهیه کرد. وجود نانو ذرات طلا باعث شکسته شدن پیوندهای گاز دی سیلان و آزاد شدن گاز هیدروژن می شود. تشکیل آلیاژ طلا و سیلیکون در دمای اتکتیک با جذب گاز سیلیکون شروع می شود. زمانی که آلیاژ اشباع شود، قطره شروع به دفع نیمرسانا (Si) می کند.

با این اوصاف کم و بیش معلوم می شود که چرا معمولا نانو سیم های AIN دارای قطره کاتالیستی نیستند، چرا که قطره آلیاژی آنها حاصل واکنش یک فلز کاتالیستی (مانند طلا یا خود آلومینیم) با سیلیکون زیرلایه است! در دو موردی که مکانیسم VLS عامل رشد معرفی شده قطره آلیاژی مستقل از زیرلایه تشکیل می شود. ولی در اکثر موارد مربوط به سنتز نانو سیم AIN در کوره الکتریکی، تشکیل آلیاژ به علت حل شدن سیلیکون زیرلایه با فلز آلومینیم یا طلا در دمای اتکتیک است. در نتیجه قطره محکم به زیرلایه چسپیده و با اشباع شدن آلیاژ جدا هم نمی شود. تحلیل بالا به طور کامل با جواب آزمایشات نمونه های ما در توافق است. به کمک کوره الکتریکی، نانو میله و نانو بلورهایی سنتز شدند که به کمک آنالیز EDX معلوم شده حاوی مقدار قابل توجهی سیلیکون است (شکل ۴-۶). از نکات جالب این مسئله تاثیر حضور ناخالصی سیلیکون در خواص اپتیکی و طیف گسیلی ساختارهاست که بعدا به آن خواهیم پرداخت. به این ترتیب می توان حدس زد که اگر به جای استفاده از زیرلایه های سیلیکونی، از زیرلایه های مخصوص تری نیتريد ها (که به وسیله طلا یا آلومینیم حل نمی شوند) استفاده کنیم، بتوان شاهد حضور قطره آلیاژی در نوک نانو سیم ها و نانو میله ها بود.

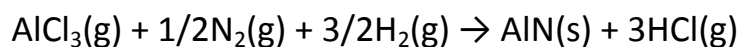
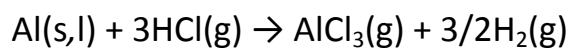


شکل ۴-۶: تصویر SEM نانو میله های AlN . آنالیز EDX نمونه ها وجود ناخالصی سیلیکون را به اثبات می رساند (نمونه ردیف ۲، جدول ص. ۵۹).

حال که به بخشی از مسئله پاسخ داده شده سوال جدیدی بوجود می آید: نانو ساختارهای AlN بدون وجود قطره کاتالیستی چطوری می توانند افزایش طول پیدا کنند و به رشد خودشان ادامه دهند؟ پاسخ این سوال به شناسایی مکانیسم رشد نانو سیم های AlN کمک زیادی می کند.

۴-۳-۱ سنتز بر روی زیرلایه سیلیکونی

طبق مراحل طی شده برای سنتز نانو سیم های AlN، توصیه شده است که از پودر یکی از نمک های آمونیاکی استفاده شود. نقش نمک های آمونیاکی را می توان به این صورت شرح داد که با اندک افزایش دما، پیوند های نمک های آمونیاکی مانند کلرید آمونیم شکسته و باعث نیتراسیون سریع پودر آلومینیم می شود، این پودر که در دمای بالا به قطرات مایع تبدیل می شود به دلیل همین نیتراسیون سریع فرصت ترکیب شدن با یکدیگر و شکل دادن قطرات بزرگتر را از دست می دهد. از میان نمک های NH_4Cl ، NH_4F و NH_4Cl استفاده از NH_4F توصیه نمی شود چرا که باعث بوجود آمدن ترکیب پایدار AlF_3 می شود. در عوض NH_4Cl و NH_4I نه فقط سریع تجزیه می شوند، بلکه با آلومینیم ترکیب های ناپایداری تشکیل می دهند. روابط زیر نحوه واکنش میان کلرید آمونیم و پودر آلومینیم را به نمایش می گذارد:

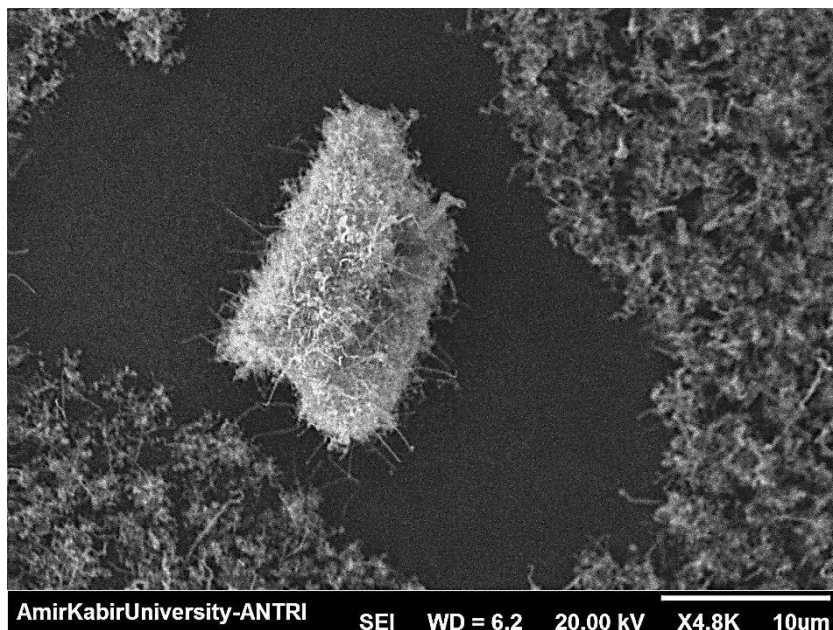
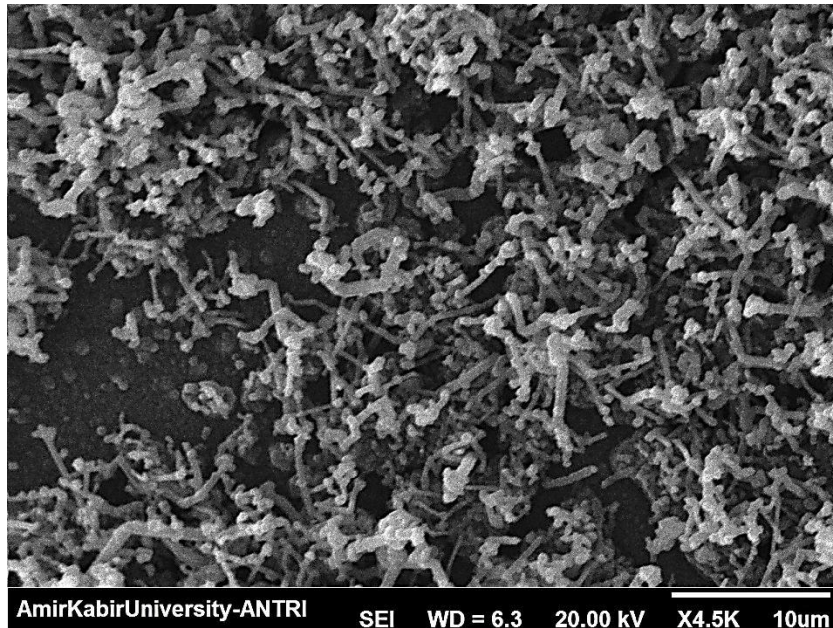


$$T > 900 \text{ }^\circ\text{C}$$

این کاتالیست ها با تولید تعداد بسیار زیادی ذره معلق AlN فعال که به وسیله سایت های جوانه زنی جذب می شوند، باعث تولید شدن سیم های بلند و نازک AlN می شوند. این ذرات به دلیل رشد غیر همسانگرد ترجیح می دهند فقط در یک راستا روی هم جمع شده و با پیوند های آزاد^۱ همدیگر شبکه بلوری را تشکیل دهند در حالی که رشد در دیگر راستاها (ضخامت سیم) تقریباً متوقف می شود. به این

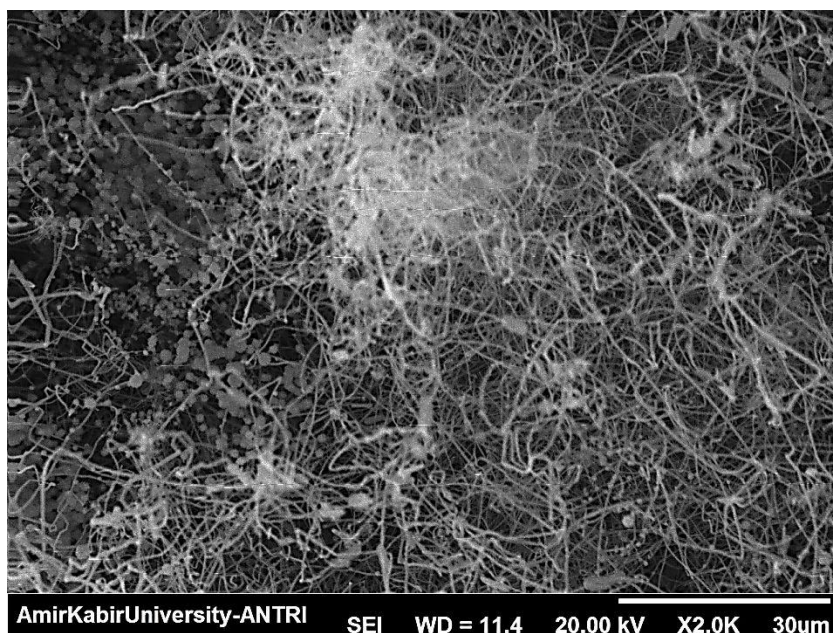
¹ Dangling bonds

ترتیب می توان گفت که نانو سیم های AlN که بر روی زیرلایه سیلیکونی تشکیل شدند از مکانیسم VTCP پیروی می کنند (شکل ۴-۷).



شکل ۴-۷: تصویری از نانو سیم های AlN با ضخامت های متفاوت (نمونه ردیف ۳، جدول ص. ۵۹).

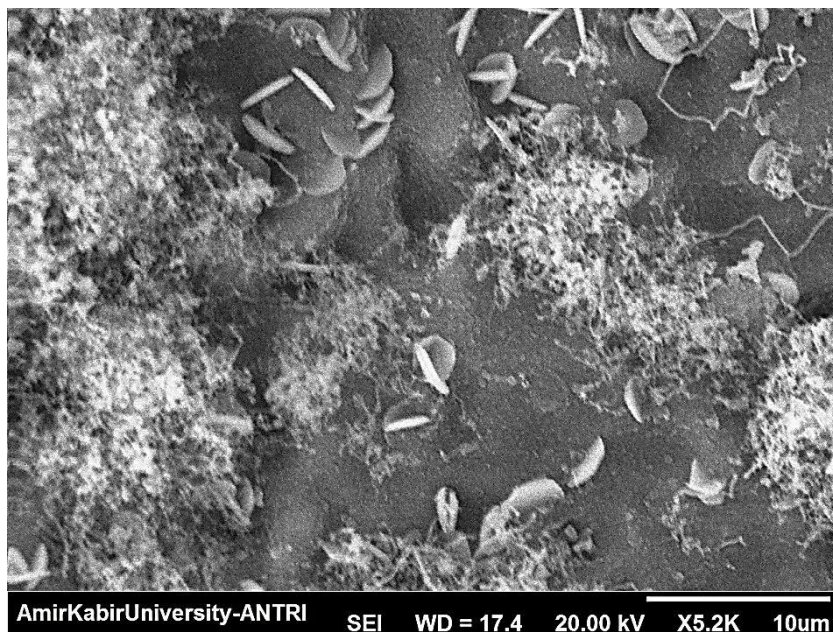
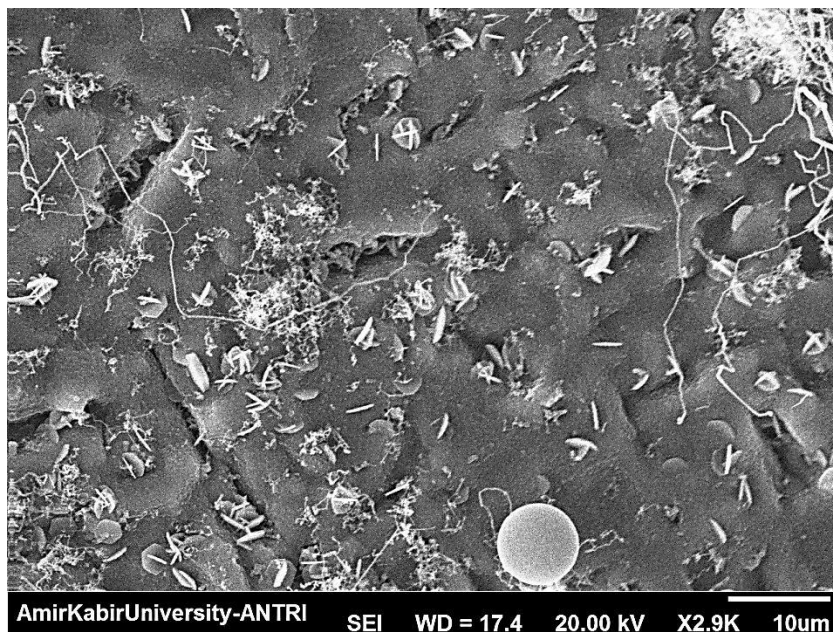
در بعضی مواقع می توان لا به لا به نانو سیم ها، نانو ذرات Al_2O_3 مشاهده کرد (شکل ۴-۸).



شکل ۴-۸: نانو ذرات اکسید آلومینیم در میان نانو سیم های AlN . وجود این ذرات به علت حضور ناخالصی اکسیژن است

(نمونه ردیف ۴، جدول ص. ۵۹).

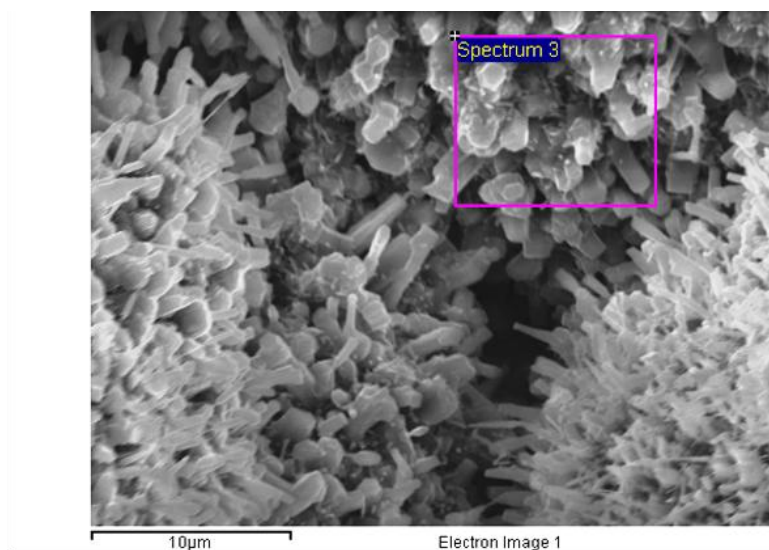
البته گاهی در میان نانو سیم ها ساختارهای تشکیل می شود که هم کمتر مشاهده می شوند و هم اینکه مکانیسم رشد مشخصی که شکل نهایی این ساختارها را توصیف کند برای آنها وجود ندارد (شکل ۴-۹).



شکل ۴-۹: تصویر نانو پولک های AlN و یک میکرو کره ناشناخته در میان نانو سیم ها (نمونه ردیف ۵، جدول ص. ۵۹).

۴-۳-۲ سنتز بر روی ورقه APAT به کمک محلول های نمکی

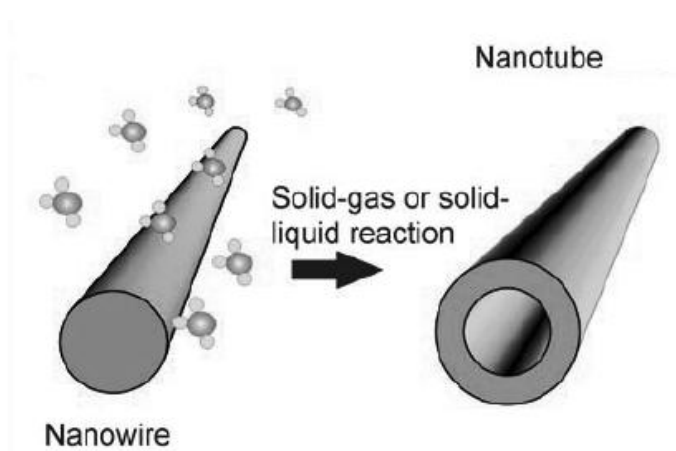
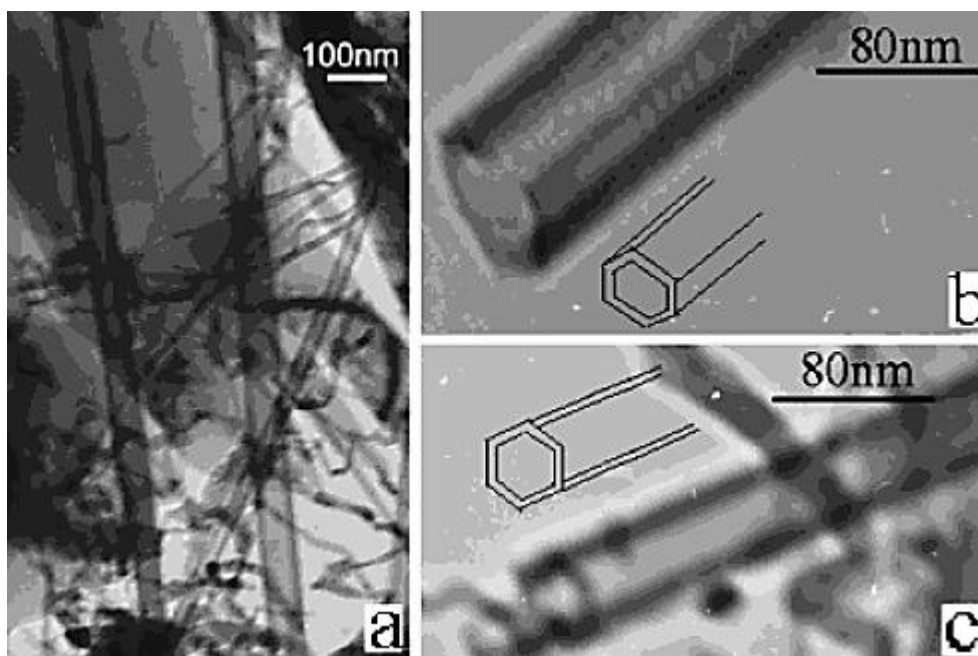
در صورتی که به جای استفاده از زیرلایه سیلیکونی، از ورقه APAT استفاده کنیم، ممکن است به ساختار جدیدی دست پیدا کنیم که معمولا دارای نقص های بلوری بیشتری است. این نوع نقص ها در گسیل در طیف مرئی نقش مثبتی دارند. در گذشته محققین به دلیل اضافه کردن محلول سولفات کبالت به پودر آلومینیم، موفق به تهیه نانو لوله های AIN شدند [۳۸]. این نانو لوله ها در میان سیم های نازک و طویل قرار داشتند و چون گزارش شده است که در بهترین حالت فقط ۳۰٪ رشته ها تو خالی (نانو لوله) هستند، بایستی فرایند رشد بالا را جزو فرایندهای آماری دانست. می توان حدس زد که به دلایلی (مانند نرسیدن گاز ازت یا آمونیاک به بخش هایی از نمونه و وجود جریان سرد آرگون) در طی فرایند رشد، مقداری نانو بلور آلومینیم خالص بوجود آمده است (شکل ۴-۱۰).



شکل ۴-۱۰: تصویر SEM نانو بلورهای آلومینیم. خلوص ۱۰۰٪ این بلورها به وسیله EDX تایید شده است (نمونه ردیف ۶،

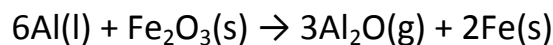
جدول ص. ۵۹).

ظاهراً وجود نانو ذرات اکسید فلز به افزایش طول این بلورها کمک می کند. در نتیجه نانو میله ها و نانو سیم های فلزی با واکنش با گازهای محیطی، توخالی شده و باعث تشکیل نانو لوله می شود (شکل ۴-۱۱).



شکل ۴-۱۱: تصویر TEM نانو لوله AlN [۳۸]. نانو سیم Al با واکنش با ذرات NH_3 و تاثیر پذیری از اثر کرکندال، تبدیل به نانو لوله AlN می شود.

فرایند تشکیل به این صورت است که به دلیل تشکیل پوسته به دور این ساختارها، که عامل آن گازهای محیطی مانند اکسیژن و نیتروژن است، و انبساط آلومینیم مایع درون پوسته، مقداری از آلومینیم به دلیل پخش جرمی شروع به نشت کردن می کند به این معنا که آلومینیم با عبور از موانع فیزیکی (پوسته) خودش را به محیط بیرون می رساند. آلومینیم مایع با واکنش با محیط، تبدیل به AlN می شود. چون سرعت پخش آلومینیم مایع از میان پوسته سریعتر از نفوذ نیتروژن به درون کره است [۳۹]، نشت آلومینیم باعث ایجاد تهی گاه^۱ در درون نانو ساختار می شود که ترکیب آنها با یکدیگر، باعث توخالی شدن و تشکیل نانو لوله می شود. این پدیده به اثر کرکندال [۴۰] معروف است و یکی از اصلیتترین دلایل تو خالی شدن نانو ذرات و نانو لوله های نیمرسانا محسوب می شود. در شکل ۴-۱۲ می توان نتیجه سنتز AlN بر روی ورقه APAT و استفاده از محلول سولفات آهن آمونیاکی را مشاهده کرد. این محلول در دماهای بالا به نانو ذرات اکسید آهن تجزیه می شود:

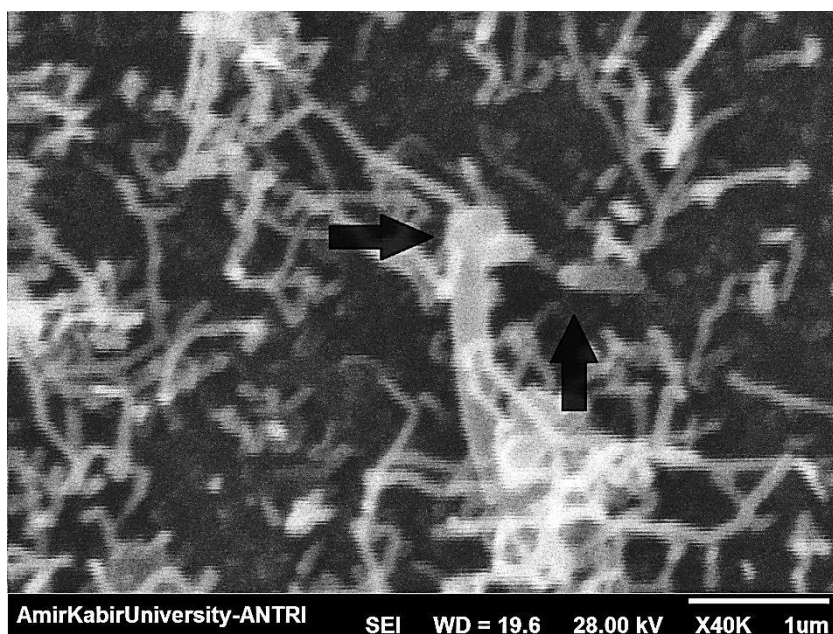


$T > 900 \text{ } ^\circ\text{C}$

بر اساس روابط بالا، نانو ذرات اکسید آهن نیز باعث تولید هر چه بیشتر مولکول های AlN می شود که با پیروی از مکانیسم رشد ناهمسانگرد VTCP وابسته به شبکه بلوری ورتسایت ساختارهای طویل و رشته مانند یک بعدی بوجود می آورد [۴۱]. محرک^۲ اصلی این رشد ناهمسانگرد میل سیستم به کاهش هر چه بیشتر انرژی آزاد سطح عنوان شده است.

¹ void

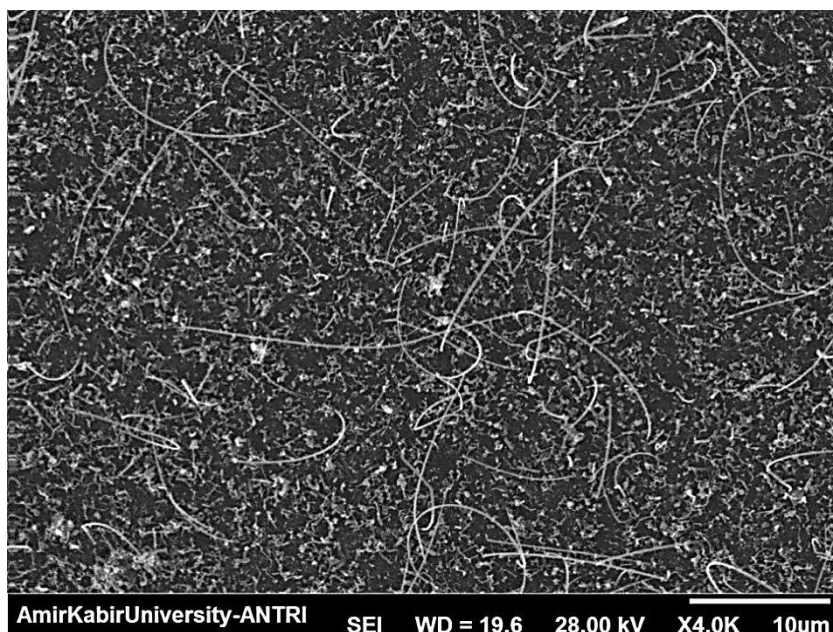
² Driving force



شکل ۴-۱۲: استفاده از محلول نمکی باعث تشکیل ریسمان های بلند و صاف با ضخامتی در حدود ۱۵۰ نانومتر شده است (تصویر بالا). ظاهرا انتهای بعضی از این ساختارها یک دهانه باز قرار دارد (تصویر پایین) (نمونه ردیف ۷، جدول ص. ۵۹).

همانطوری که ملاحظه می شود، وجود این کاتالیست منجر به تهیه سیم های ضخیمر، بلندتر و کاملاً صاف می شود. به دلیل ضخامت سیم ها و شکل ظاهری انتهای بعضی از آنها، ممکن است که به جای نانو سیم شاهد تشکیل نانو لوله AIN باشیم. البته تنها راه برای تایید قطعی این موضوع استفاده از آنالیز TEM است.

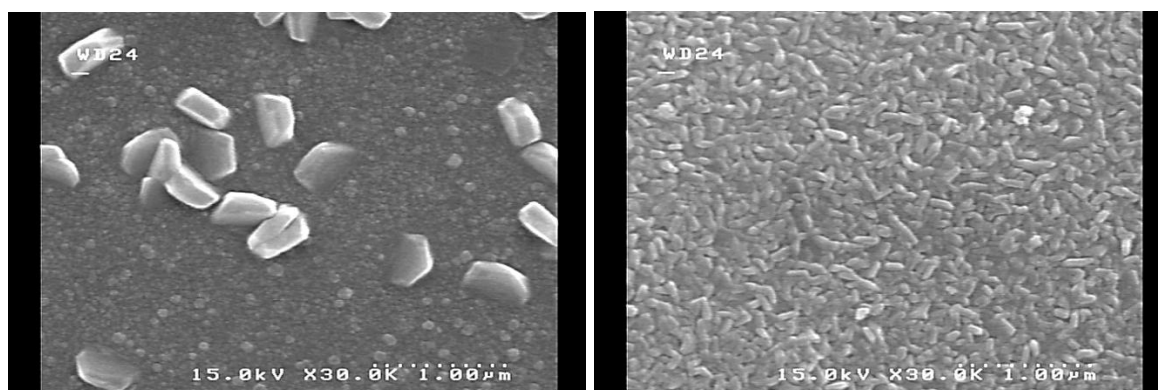
در شکل ۴-۱۳ یک نمای باز از نانو ساختارهای تشکیل شده بر روی ورقه APAT دیده می شود. اولین نکته ای که صرفاً با دیدن تصویر می توان فهمید انعطاف پذیری بسیار خوب نانو ساختارهای AIN است که در مواردی به خم شدن ۱۸۰ درجه ای هم منجر شده است. با توجه به دمای ذوب بسیار بالا و سختی قابل قبول آنها، می توان از این رشته های در تهیه مواد مرکب پیشرفته بر پایه نانو سیم ها استفاده کرد.



شکل ۴-۱۳: نانو سیم های طولی AIN. تصویر بالا ثابت می کند که این ساختارها از انعطاف پذیری بسیار خوبی برخوردار هستند (نمونه ردیف ۸، جدول ص. ۵۹).

۴-۴ نانو سوزن ها و نانو میله ها

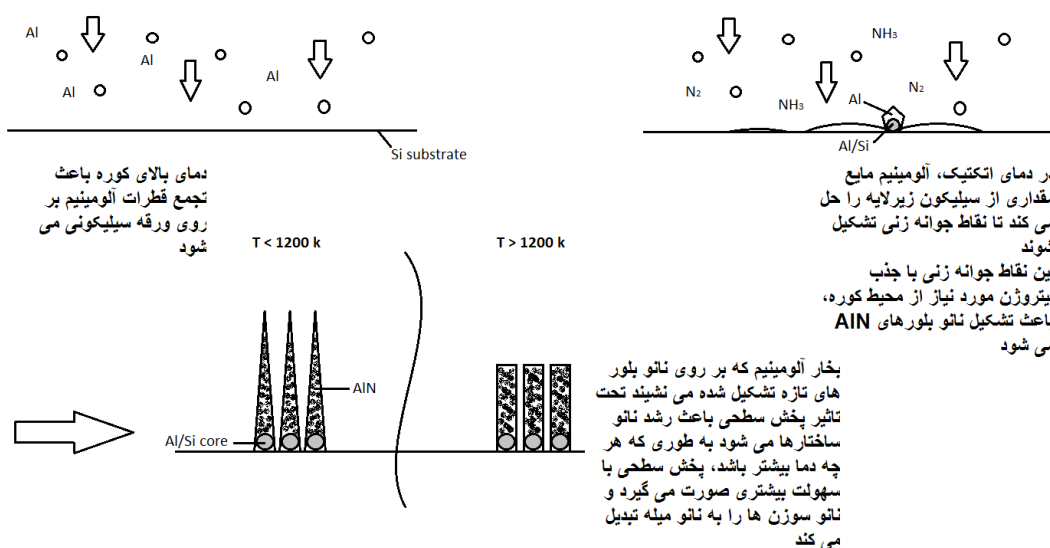
می توان نشان داد که به کمک تنظیم زمان دقیق تزریق گاز فعال به کوره در یک دمای معلوم، می توان اقدام به تهیه یک شبه آرایه (شکل ۴-۱۴) کرد. این آرایه حاصل تشکیل سایت های جوانه زنی به وسیله حل شدن مقدار کمی سیلیکون توسط آلومینیم تبخیری است که به سطح زیرلایه می چسبد. پارامترهای رشد مانند دمای واکنش، شار گاز (چه گاز فعال و چه گاز حامل)، زیرلایه و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن (جنس، سطح، وجود یا عدم وجود کاتالیست، دما و غیره) و زمان دقیق تزریق گاز فعال در دماهای متفاوت کلید کنترل مکانیسم رشد برای تهیه شبه آرایه های AIN است. به همین دلیل برای کشف و معرفی مکانیسم رشد، باید تک تک این پارامترها را معرفی کرد تا بیشتر با مکانیسم VTCP و نقش آن در شکل پیدا کردن نانو میله ها و نانو سوزن ها آشنا شد.



شکل ۴-۱۴: تصویر نانو میله های کوتاه به صورت شبه آرایه (سمت راست). این نانو میله ها در دمای 1050°C و شار گاز ازت تهیه شدند. ثابت می شود در صورتی که شار گاز کمتری به سطح زیرلایه برسد، نانو ساختارهای درشتتری بدست می آید (سمت چپ). این مسئله به جریان گاز و نحوه قرار گرفتن زیرلایه سیلیکونی بر روی بوته واکنش بر می گردد (نمونه ردیف ۹، جدول ص. ۵۹).

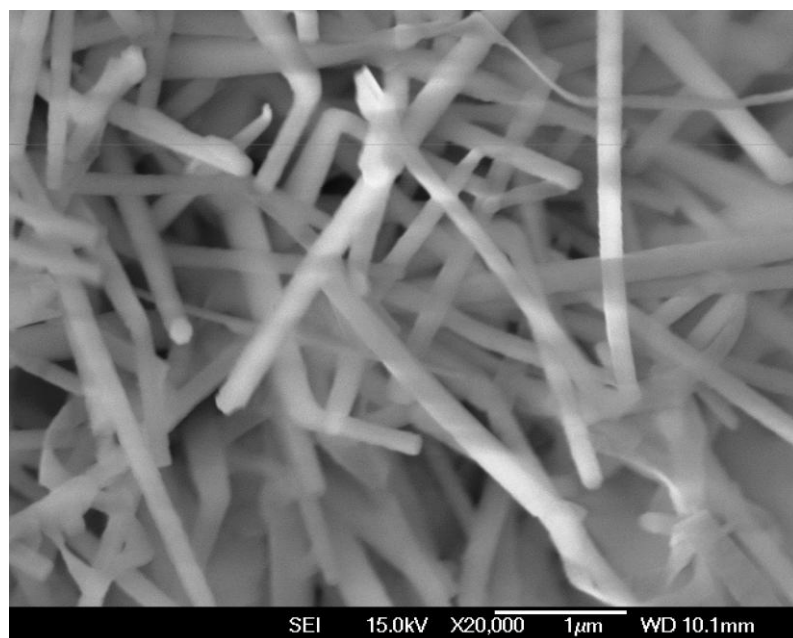
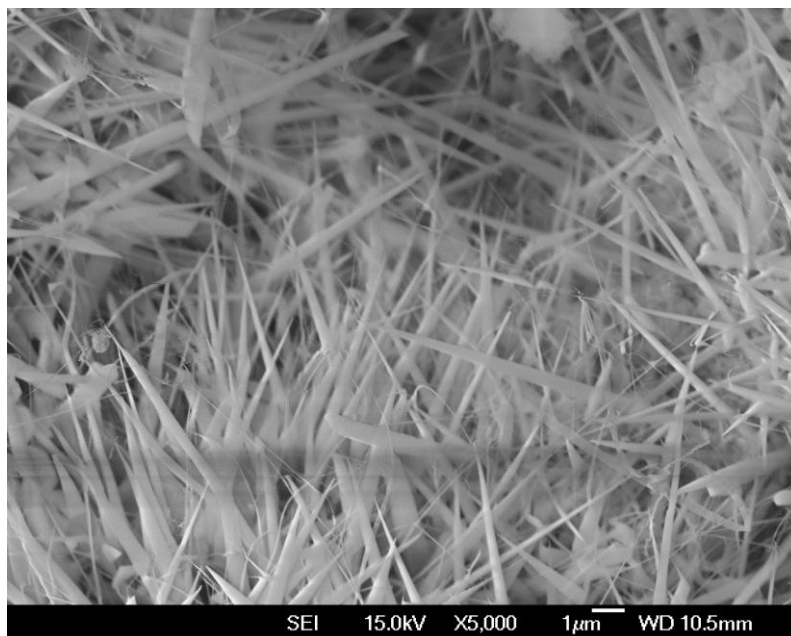
۴-۴-۱ دمای واکنش و شار گاز

دمای نهایی واکنش روی شکل نهایی نانو ساختارها تاثیر می گذارد. این را می توان از مقایسه بین نتایج گروه های تحقیقاتی مختلف فهمید. در حقیقت برای تهیه یک آرایه شبه منظم از نانو ساختارهای AlN ، بین دمای نهایی واکنش و سنتز نانو سوزن و نانو میله رابطه مستقیمی وجود دارد. بر اساس گزارشات مختلف، نانو سوزن ها در دمای زیر $1000^{\circ}C$ تشکیل می شوند. زمانی که با افزایش دمای واکنش رو به رو می شویم، سوزن های نوک تیز و بلند کم کم به میله های کوتاه و ضخیم با نوک صاف تبدیل می شوند. تنها توجیهی که می توان برای این پدیده معرفی کرد، فرایند پخش جرمی و سطحی است (شکل ۴-۱۵).



شکل ۴-۱۵: طرح شماتیک مربوط به مکانیسم رشد نانو سوزن ها و نانو میله های AlN .

در شکل ۴-۱۶ دو تصویر از نانو ساختارهای AlN مشاهده می شود که در شرایط مشابه تهیه شدند و تفاوت آنها فقط در دمای نهایی رشد بوده است.



شکل ۴-۱۶: نانو سوزن های نیتريد آلومينيم که در دمای ۹۵۰ °C سنتز شدند (تصویر بالا). تنها با افزایش دمای واکنش به ۱۰۵۰ °C، نانو سوزن ها به نانو میله تبدیل می شوند (تصویر پایین) (نمونه ردیف ۱۰، جدول ص. ۵۹).

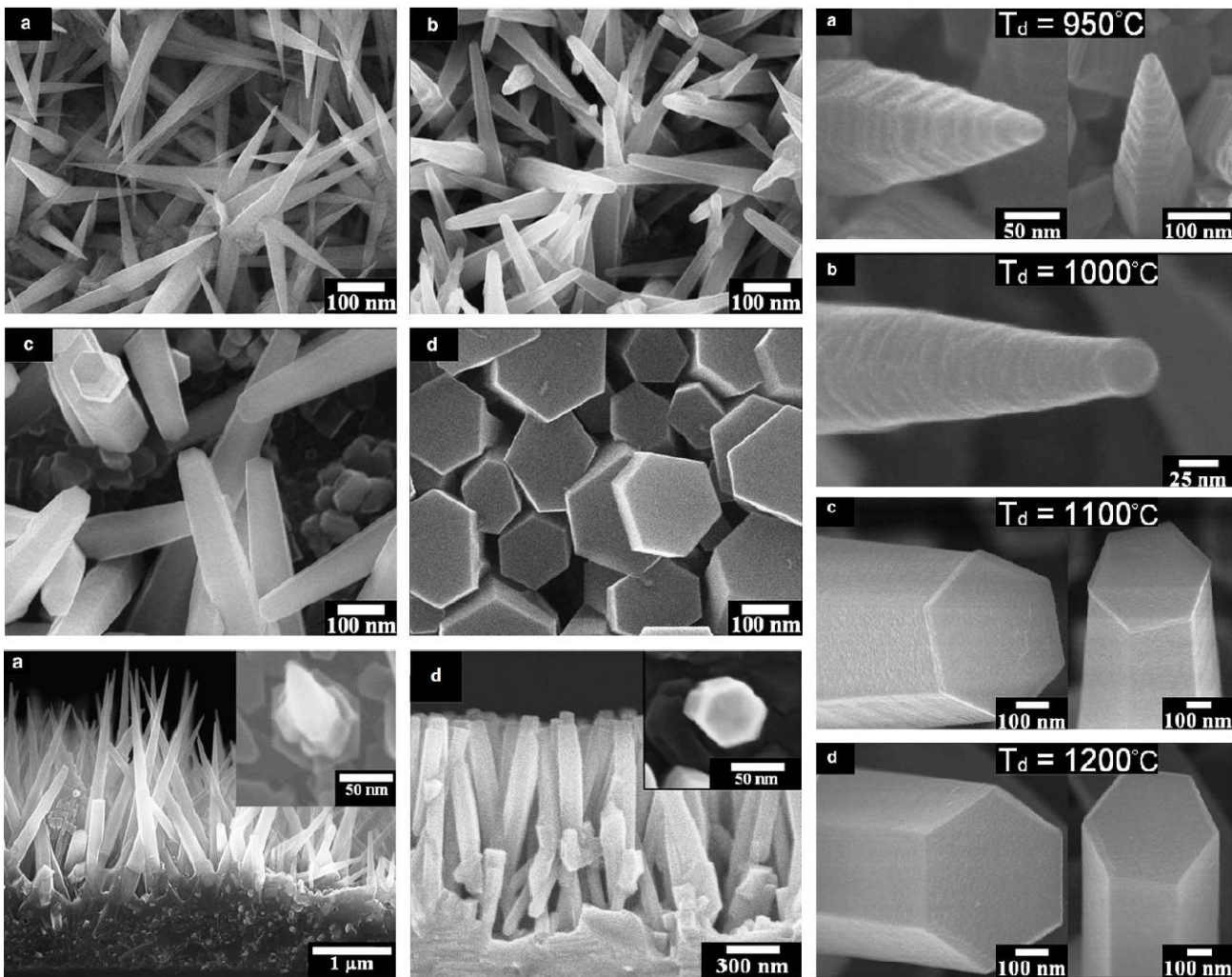
زمانی که قطره های آلیاژی سیلیکون و فلز (طلا یا آلومینیم) شروع به اشباع شدن از بخار آلومینیم و تشکیل نانو بلورهای آلومینیم می کند و با ازت و آمونیاک محیطی واکنش نشان می دهد، نانو بلور AIN شکل می گیرد. تحقیقات نشان می دهد در هر بار مقداری آلومینیم تبخیری روی این جزیره^۱ های AIN می نشیند و با منبع نیتروژن واکنش می کند و یک لایه جدید AIN روی لایه های قبلی ایجاد می کند. به این ترتیب نانو سوزن های AIN متشکل از تعداد زیادی لایه یا جزیره AIN است که روی هم قرار گرفتند. این جزیره ها نتیجه سد انرژی /رلیخ و شوپل^۲ [۴۲] است که باعث تشکیل این پله ها می شود. در صورتی که ما شاهد افزایش دمای واکنش باشیم، به دلیل اینکه فرایند پخش سطحی (به معنای پخش و مقدار یکنواختی لایه آلومینیم مایع بر روی سطح) بر اساس رابطه پایین با دما فعال می شود [۴۲]:

$$L_{Al} \sim t_{Al}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{Al}}{2k_B T}\right) \quad ۱-۴$$

طول پخش (L_{Al}) زیاد می شود (E_{Al} و t_{Al}) به ترتیب زمان پخش و انرژی فعال سازی آلومینیم است). زمانی که توان مورد نیاز برای غلبه بر سد انرژی بدست می آید اول اینکه لایه های جزیره ای کم کم دیگر قابل تشخیص نخواهند بود و دوم اینکه این لایه ها کم و بیش هم اندازه می شوند به طوری که به جای تشکیل نانو سوزن های نوک تیز، نانو میله های یک نواخت شکل می گیرند. شکل ۴-۱۷ این مسئله را به طور واضح نشان می دهد.

¹ island

² Ehrlich & Schwoebel

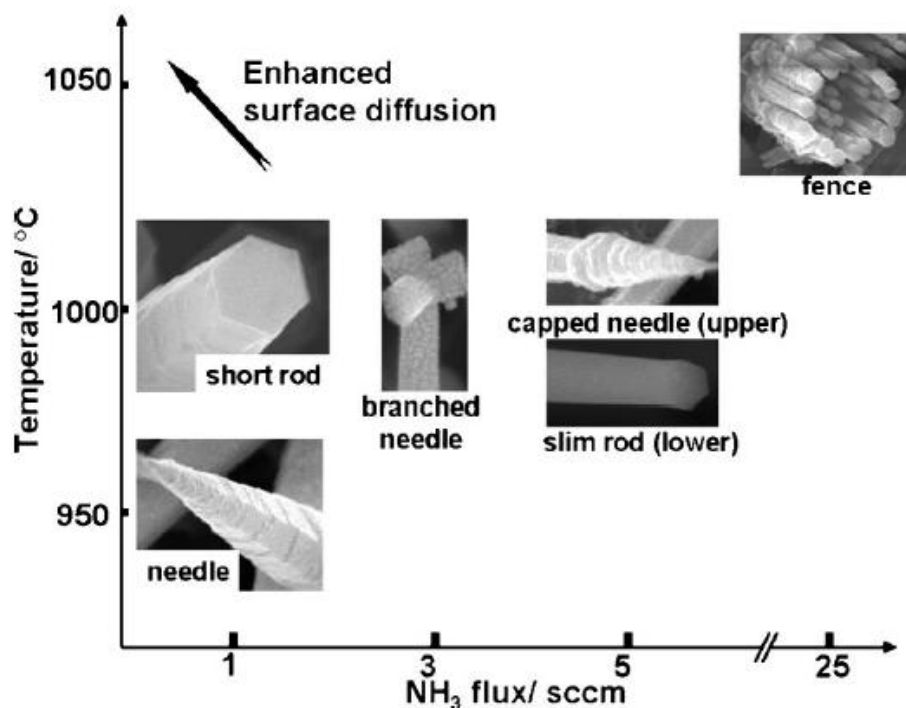


شکل ۴-۱۷: فرایند تکاملی سنتز نانو ساختارهای AlN تحت شرایط مشابه رشد ولی در دماهای واکنش متفاوت [۴۲].

اما فقط دما نیست که روی پخش سطحی اثر می گذارد. شار گاز هم از تاثیر بسیار بالایی برخوردار است چون هر چه شار گاز بیشتر باشد، نسبت آلومینیم به نیتروژن کمتر می شود، در نتیجه مقدار بیشتری آلومینیم با نیتروژن واکنش می کند تا تشکیل پیوندهای مستحکم کووالانت بدهد. این پیوند ها جلوی پخش سطحی را می گیرد. در عوض هر چه نسبت بزرگتر باشد، تعداد پیوندهای ضعیفتر فلزی بیشتر

خواهد بود و این پیوندها کمتر برای پخش مانع ایجاد می کند. پارامتر نام برده نسبت III/V نام دارد. به همین دلیل است که برای تهیه نانو ساختارهای ریزنقش تر، بایستی شار را افزایش داد.

با این اوصاف می توان صرفا به وسیله تنظیم ضخامت لایه کاتالیستی، دمای واکنش و شار گاز اندازه نانو ساختارها و شکل نهایی آنها را تعیین کرد (شکل ۴-۱۸).

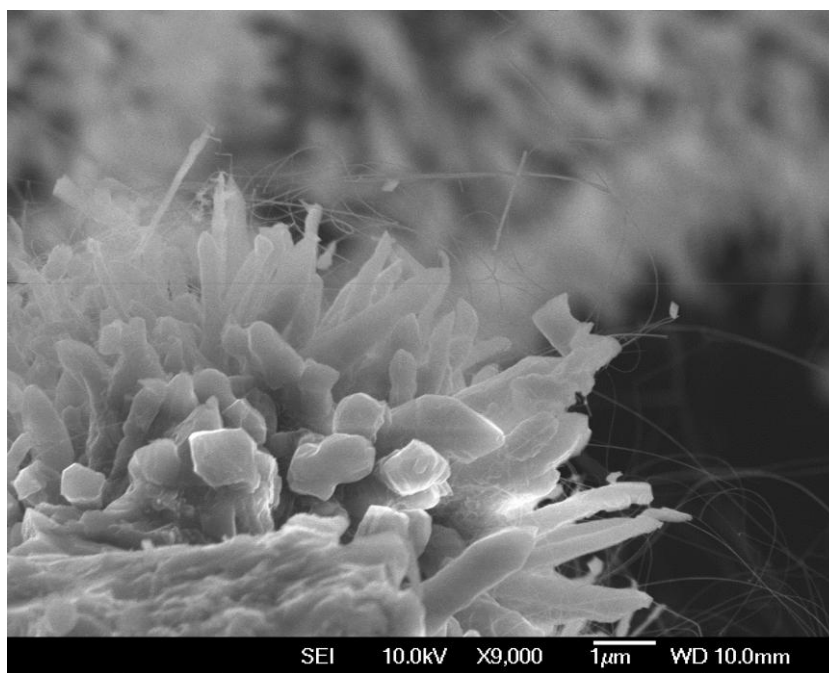


شکل ۴-۱۸: نمودار نسبت دمای واکنش به شار گاز در سنتز نانو ساختارهای AlN [۲۲].

البته دلایل و فرایندهای دیگری نیز با دما در ارتباط است. هر چه دما بیشتر باشد فشار بخار آلومینیم نیز بیشتر می شود و در نتیجه این بخار زودتر مصرف هم می شود تا نانو میله های ضخیم و کوتاه تشکیل شود. از طرفی با گذشت زمان، منبع آلومینیم مایع درون بوته به خاطر نیتراسیون دیگر بخار آلومینیم

تولید نمی کند و با گذشت زمان فشار بخار کم می شود و مقدار لایه نشانی روی سطح نانو بلور کمتر و کمتر می شود و همین مسئله باعث نوک تیز شدن نانو سوزن ها می شود.

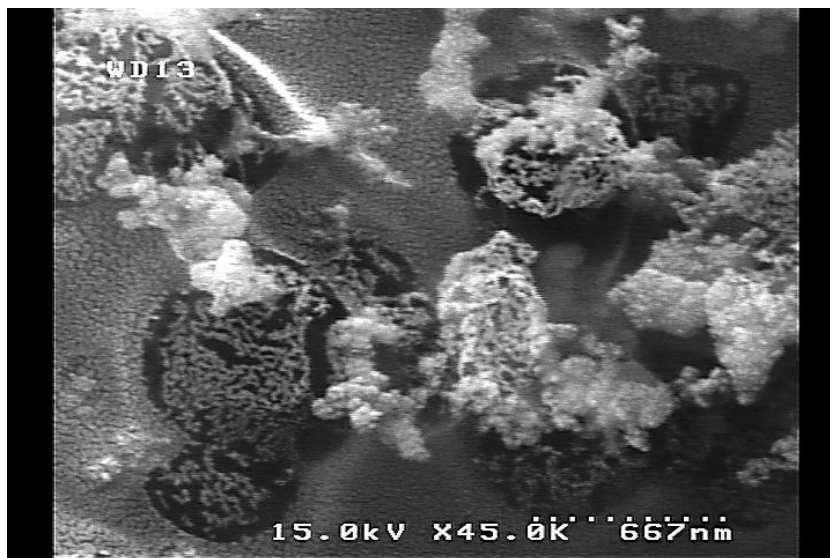
همانطوری که از نمودار قبلی مشخص می شود، دمای واکنش بالاتر باعث تسهیل در فرایند پخش می شود به طوری که نانو ساختار ترکیب یکپارچه تری پیدا می کند (نانو سوزن ها به نانو میله تبدیل می شود) و در مقابل، افزایش شار باعث مصرف شدن هرچه سریعتر آلومینیم تبخیری، کاهش نسبت III/V و تشکیل سطوح با خلل و فرج زیاد به دلیل کاهش پخش سطحی آلومینیم می شود. البته این سطوح ناصاف خود جزو سایت های جوانه زنی بسیار خوب محسوب می شوند. به طوری که باعث پدید آمدن ساختارهای جدیدی می شود. می توان این مسئله را در شکل ۴-۱۹ مشاهده کرد.



شکل ۴-۱۹: رشد نانو ریسمان های نازک از انتهای نانو میله هایی که به دلیل زبری سطح تبدیل به سایت جوانه زنی شدند

(نمونه ردیف ۱۱، جدول ص. ۶۰).

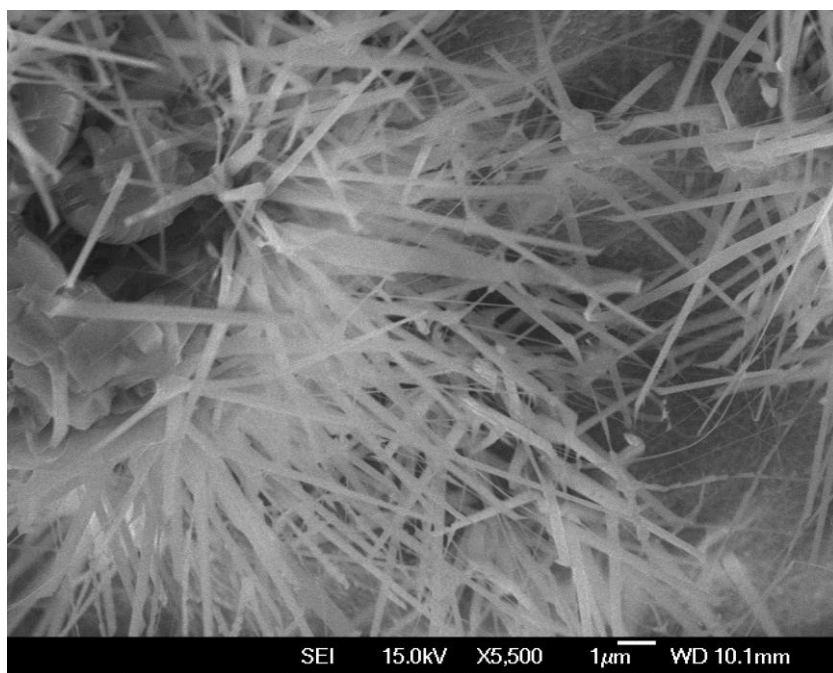
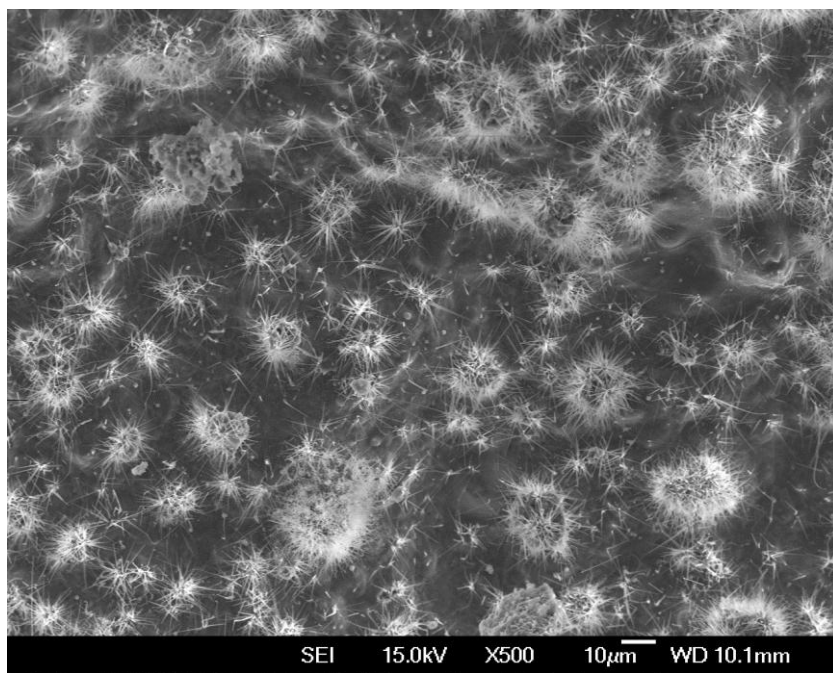
این رشته های نازک حاصل نشست کردن مولکول های تازه تشکیل شده AlN است که بر روی سطوح زبر می نشینند. همانطوری که قبلا هم مطرح شد، این ذرات معلق تاثیر بسزایی در سنتز نانو ساختارهای تک بعدی AlN بازی می کنند. نانو ساختارهای تشکیل شده به وسیله این ذرات ساختار لایه ای از خود نشان نمی دهند. و عامل اصلی شکل گرفتشان استفاده از NH_4Cl و $AlCl_3$ در واکنش هاست. وجود همین دو ماده می تواند از تشکیل شدن قطرات آلیاژی مورد نیاز برای رشد نانو سوزن و نانو میله جلوگیری و باعث تشکیل نانو سیم شود (شکل ۴-۲۰).



شکل ۴-۲۰: نانو سیم های نازک و خمیده. این سیم ها حاصل مکانیسم VTCP است که در آن مولکول های AlN با ایجاد پیوند با یکدیگر، رشته های طویل تشکیل می دهند (نمونه ردیف ۱۲، جدول ص. ۶۰).

۴-۲-۴ شبه آرایه ها و خارپشتک ها

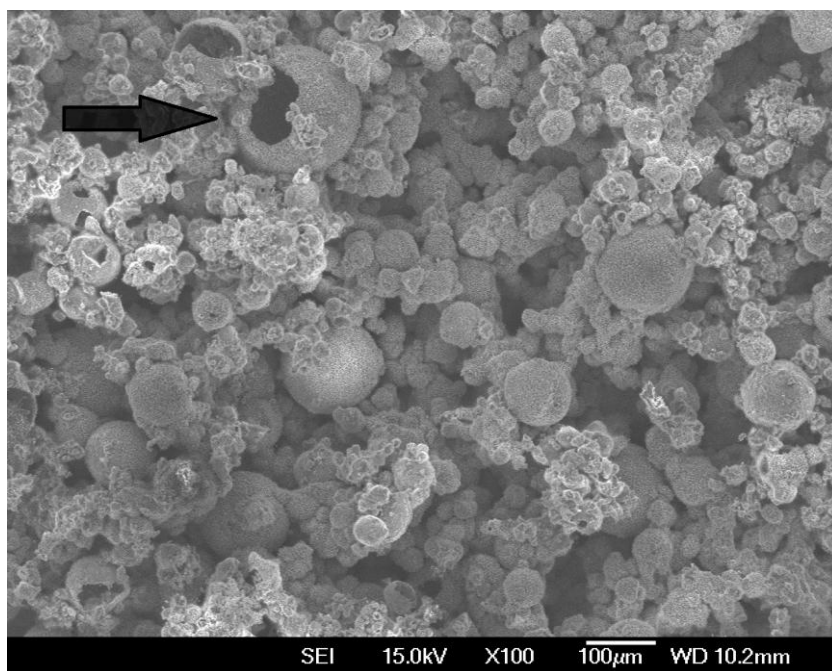
در صورتی که مقدار آلومینیم تبخیری که به سطح زیرلایه می رسد از یک حدی بیشتر شود، دیگر شبه آرایه شکل نمی گیرد، بلکه خارپشتک ها (شکل ۴-۲۱) و ساختارهای کروی شکل بوجود می آیند.



شکل ۴-۲۱: خارپشتک های AlN زمانی بوجود می آیند که از یک قطره آلیاژی نسبتا بزرگ تعداد زیادی سوزن خارج شود (نمونه ردیف ۱۳، جدول ص. ۶۰).

دلیل آن این است که هر قطره آلیاژی میزبان چندین نانو سوزن خواهد بود. برای رسیدن به این مهم کفایت اجازه دهیم کمی دیرتر از حد معمول گاز فعال را وارد کوره کنیم.

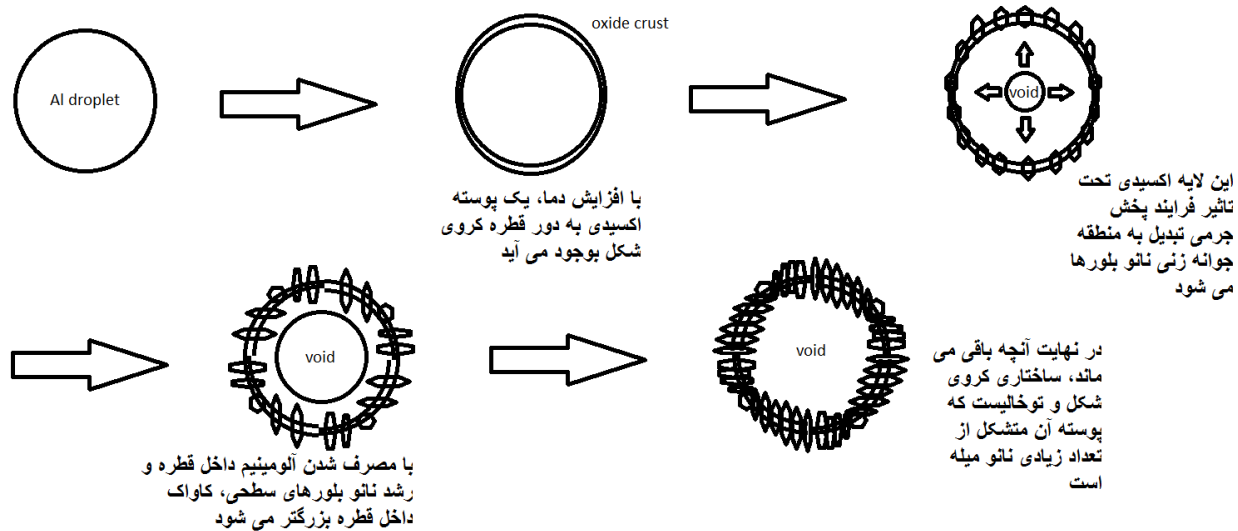
در صورتی که زمان تبخیر و رسیدن آلومینیم به سطح زیرلایه از قبل هم بیشتر بشود، قطرات آلومینیم حاوی مقدار زیادی سیلیکون با تشکیل میکرو کره هایی، نوع جدیدی از نانو ساختارهای AIN بوجود می آورند. این ساختارها به قطر بیش از ۱۰۰ میکرومتر هم می رسند و دارای سطوح بسیار ناهمواریست (شکل ۴-۲۲). عامل ایجاد این نوع ساختارها تشکیل یک پوسته احتمالا اکسیدی به دور قطره آلومینیم مایع است. با توجه به دمای بالای کوره، آلومینیم مایع شروع به نشت کردن می کند و باعث ایجاد کاواک هایی در درون میکرو کره می شود. از طرفی آلومینیم مایع با واکنش با گازهای محیطی، جزیره های کوچکی بوجود می آورند که محل رشد نانو بلورهای AIN خواهند بود.



شکل ۴-۲۲: میکرو کره های AIN. سطح این کره ها به دلیل اثر کرکندال تبدیل به محل رشد نانو ساختارها شده است

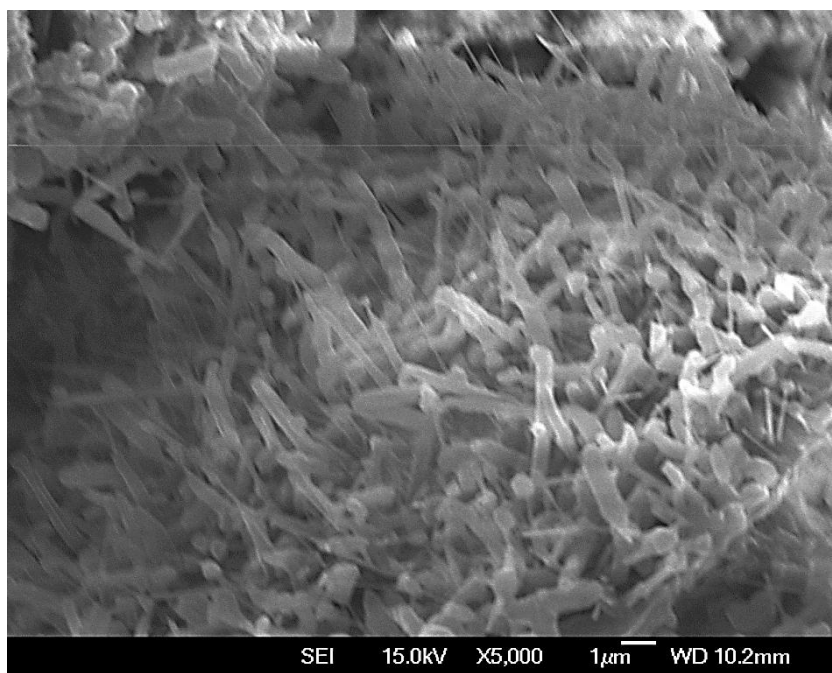
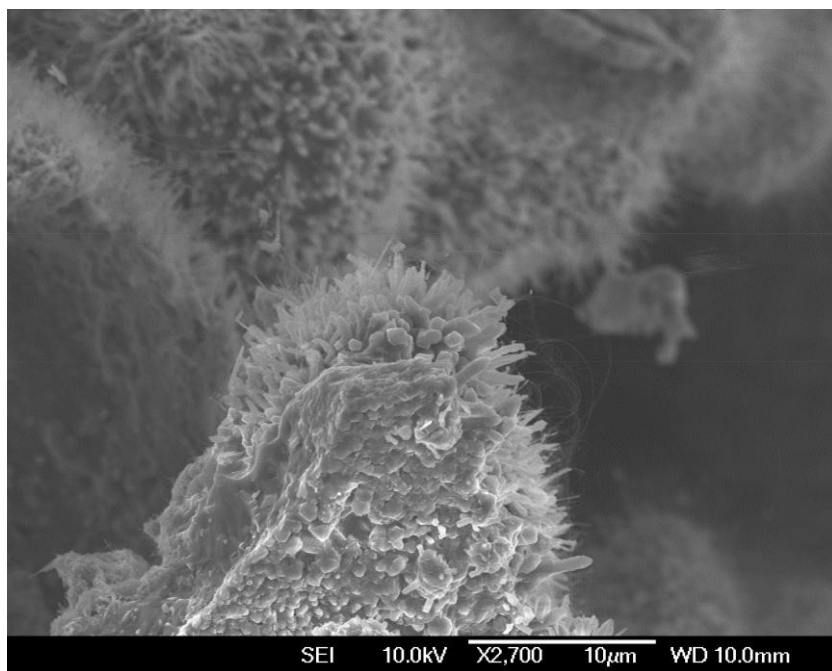
(نمونه ردیف ۱۴، جدول ص. ۶۰).

می توان طرح قدم به قدم تشکیل میکرو کره ها را به صورت زیر نشان داد (شکل ۴-۲۳).



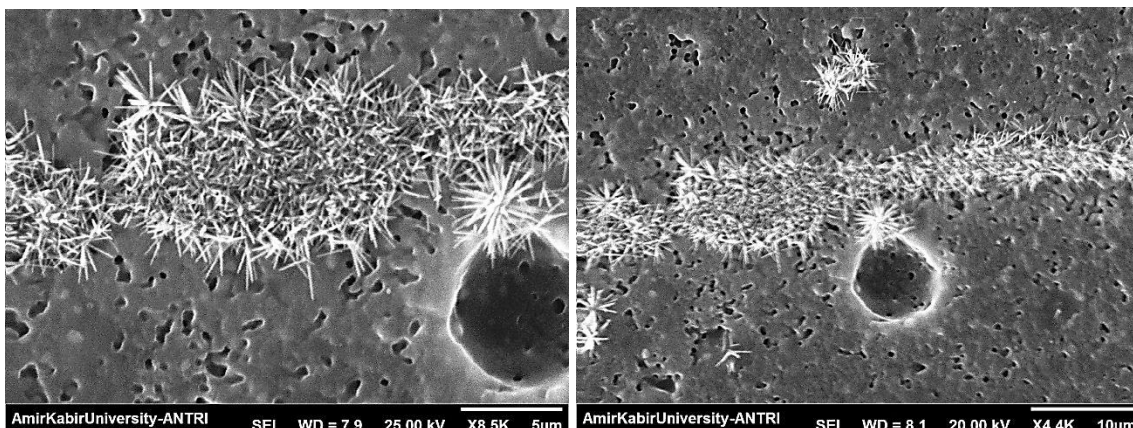
شکل ۴-۲۳: طرح شماتیک مراحل تشکیل میکرو کره های تو خالی و نانو بلورهای سطح آن.

و در شکل ۴-۲۴، می توان نمای نزدیکی از نانو بلورهای روی این کره ها را مشاهده کرد.



شکل ۴-۲۴: نانو بلورهای تشکیل یافته روی سطح میکرو کره های تو خالی (نمونه ردیف ۱۵، جدول ص. ۶۰).

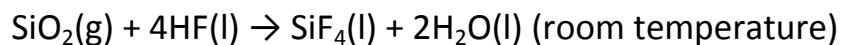
اما برعکس AlN ، در سنتز شبه آرایه و خارپشتک های Si_3N_4 (شکل ۴-۲۵) وجود کاتالیست ها الزامیست.



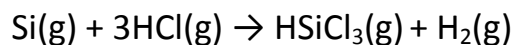
شکل ۴-۲۵: نانوساختارهای Si_3N_4 . به سطح خورده شده ورقه سیلیکون توجه فرمایید (نمونه ردیف ۱۶، جدول ص. ۶۰).

تعیین مکانیسم رشد نانوسوزن های Si_3N_4 پیچیده تر از آن چیزیست که نشان می دهد. مهمترین نکته این است که دمای رشد آنها ($1250^{\circ}C$) در دمای کمتر از دمای ذوب سیلیکون (حدود $1450^{\circ}C$) رخ داده است. در نتیجه نمی توان از مکانیسم VLS برای معرفی علت تشکیل این ساختارها استفاده کرد. حتی از کاتالیست فلزی هم استفاده نشده است. از طرفی این ساختارها به دلیل واکنش گازهای محیطی با خود ورقه سیلیکون تشکیل شدند.

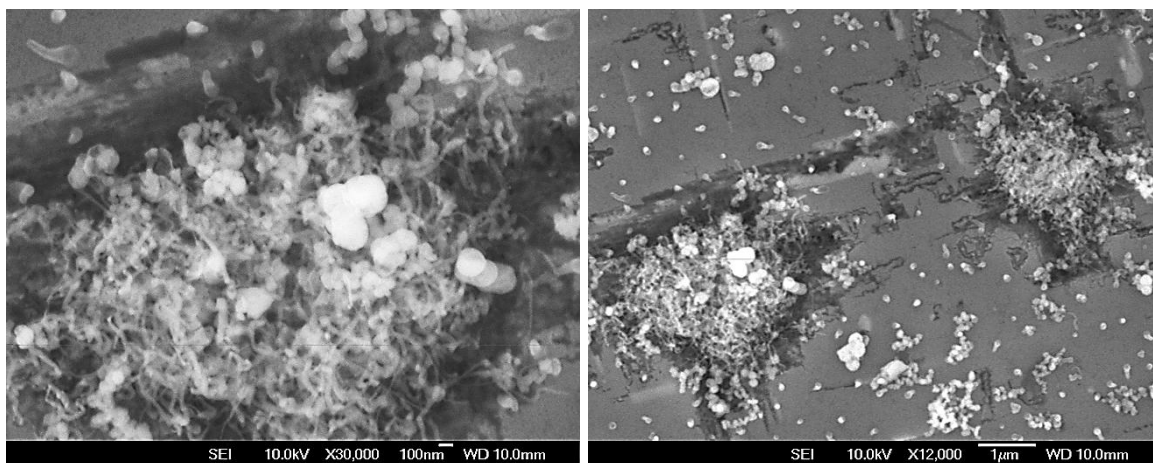
در ابتدا به اثری که کلرید آمونیم و فلورید آمونیم بر روی ورقه می گذارد می پردازیم. اول اینکه زمانی ورقه باعث تولید نانو ساختار می شود که به وسیله محلول HF خورده شده باشد. در این صورت واکنش بین ورقه با گاز ازت و کلرید آمونیم باعث تولید نانو ساختار می شود. زمانی که ورقه Si را با اسید شست و شو می دهیم، محلول HF باعث خورده شدن لایه بسیار نازک اکسیدی روی ورقه می شود:



این در حالیست که در دماهای بالا کلرید آمونیم تجزیه شده و تبدیل به HCl و NH₃ می شود. HCl در دماهای بالای کوره (چند صد درجه سانتیگراد به بالا) می تواند با سیلیکون واکنش کند:

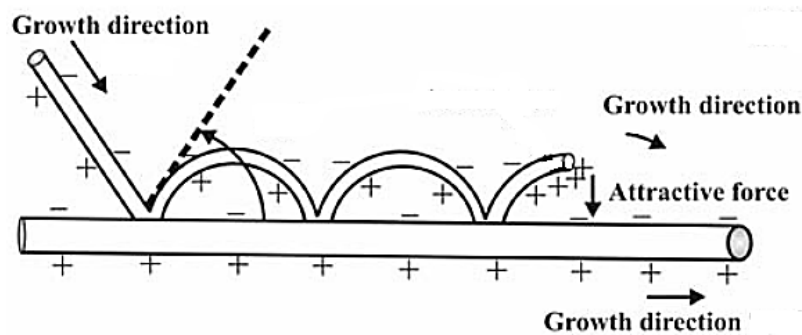
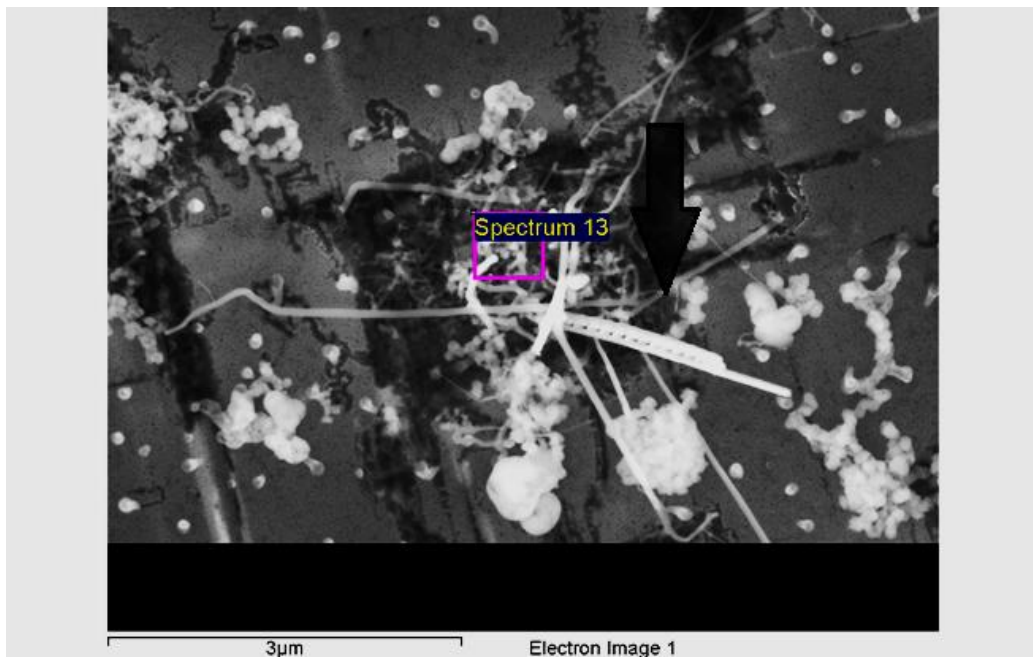


این ترکیب نیز با واکنش با آمونیاک حاصل از تجزیه NH₄Cl و ازت محیط کوره شروع به تولید ذرات معلق Si₃N₄ می کند. این ذرات با پیروی از مکانیسم VTCP باعث سنتز نانو سیم های بلندی می شود (شکل ۴-۲۶). ولی چون واکنش به محل های خورده شده به وسیله HF محدود است و ازت فعالیت کمتری نسبت به آمونیاک دارد، بهره وری تولید بالایی وجود ندارد.



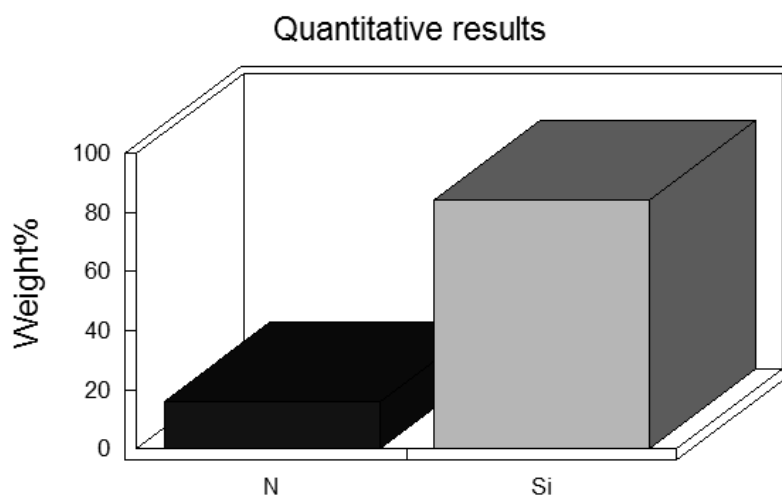
شکل ۴-۲۶: نانو سیم و نانو ذرات Si₃N₄. به محل تشکیل ساختارها توجه فرمایید (نمونه ردیف ۱۷، جدول ص. ۶۰).

در این میان ساختار منحصر به فرد دیگری نیز دیده شد (شکل ۴-۲۷):



شکل ۴-۲۷: یک ساختار نردبانی شکل Si_3N_4 در میان چند رشته نانو سیم (نمونه ردیف ۱۸، جدول ص. ۶۰).

برای فهمیدن علت تشکیل چنین ساختاری، بایستی در مورد شبکه بلوری آن صحبت کرد. شبکه های شش گوشه (مانند فاز α نیتريد سيليكون) دارای یک میدان الکتریکی خود به خودی هستند. پس ممکن است که به دلیل میدان قطبی القایی و ایجاد بارهای الکترواستاتیک روی رشته ها، چنین ساختاری بوجود آمده باشد [۴۳]. در شکل ۴-۲۸ می توان شاهد نتیجه آنالیز EDX تصویر ۴-۲۷ بود.

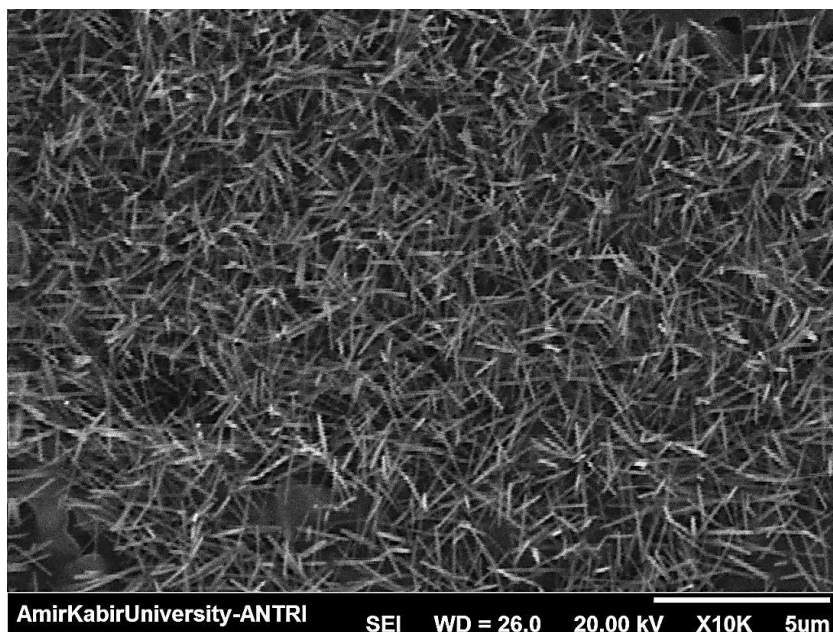


شکل ۴-۲۸: نتیجه آنالیز شکل ۴-۲۷. به دلیل عدم بهره وری تولید، بیشتر سیلیکون ورقه واکنش نشان نداده است.

می توان حدس زد که زمانی که به جای گاز ازت، از گاز آمونیاک و به جای پودر کلرید آمونیم از پودر فلورید آمونیم استفاده کنیم، بهره وری تولید بالا رود. چرا که واکنش میان گازهای محیطی با ورقه بیشتر می شود. در نتیجه تعداد ذرات تولیدی بیشتر و مراکز جوانه زنی بیشتری روی ورقه شکل می گیرد تا در نهایت بیشتر سطح ورقه از نانو سوزن های Si_3N_4 پوشیده شود (شکل ۴-۲۹). به دلیل خواص مکانیکی Si_3N_4 و هندسه نانو سوزن های آن، می توان گفت که این ساختار ها گزینه بسیار مناسب برای تهیه پروب^۱ میکروسکوپ های AFM^۲ می باشد.

¹ probe

² Atomic Force Microscope



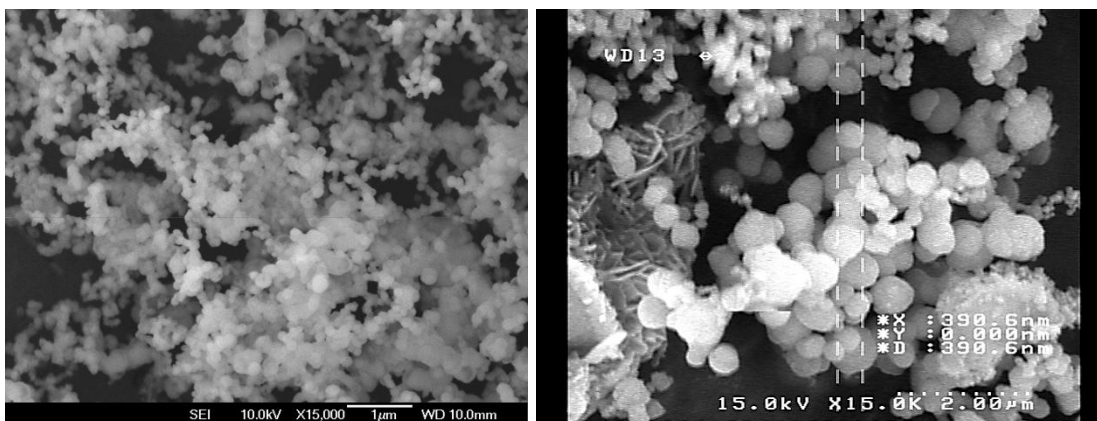
شکل ۴-۲۹: تصویر یک شبه آرایه از نانو سوزن های Si_3N_4 . افزایش بهره وری نتیجه استفاده از مواد اولیه مناسبتر است (نمونه ردیف ۱۹، جدول ص. ۶۰).

متاسفانه تعداد گزارشات بر مبنای سنتز نانوساختار Si_3N_4 به طور مستقیم از ورقه سیلیکونی محدود است. این اولین بار هم هست که گزارش مربوط به تهیه آرایه نانو سوزن ارائه شده و تا قبل از این، فقط نانو سیم سنتز شده بود. می توان تفاوت را در زمان و روش رشد جست و جو کرد چرا که از کاتالیست فلزی استفاده نشده است. از طرفی زمان رشد هم محدود (۹۰ دقیقه) بوده به طوری که ممکن است این مدت زمان برای تهیه رشته های بلند کافی نباشد. آخرین فرض را هم می توان به مصرف شدن سریع پودر نمک های آمونیاکی (به دلیل شار بالای گاز) دانست که نتیجه ای جز افت شدید فشار بخار و فقر واکنش دهنده ها ندارد. با این وجود، هنوز دلیل واضحی که بگویید چرا بر خلاف دیگر گزارشات، نمونه های ما به صورت یک شبه آرایه از نانو سوزن درآمده وجود ندارد.

۴-۵ نانو ذرات

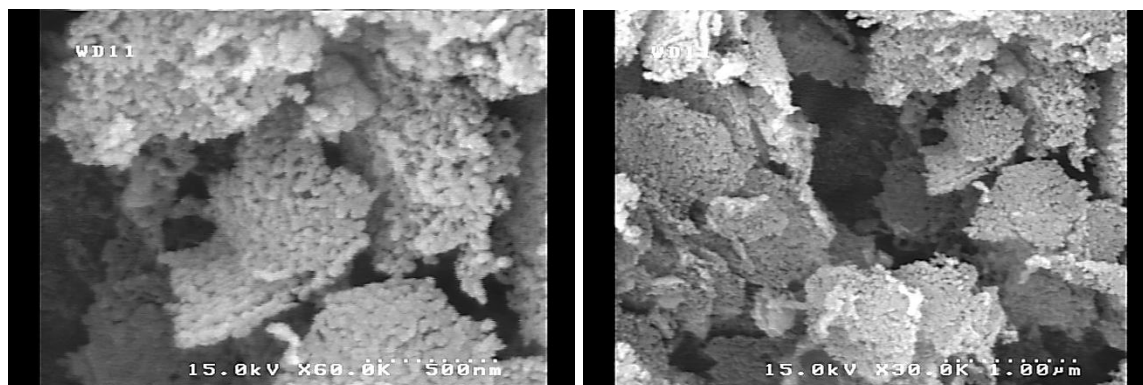
همانطوری که قبلا هم ذکر شد، از دیگر پارامترهای موثر در سنتز نانو ساختارها، شار گاز است. زمانی که شار از حدی بیشتر شود، در این حالت مقدار زیادی ناخالصی اکسیژن وارد محیط کوره می شود که در دمای کمتری نسبت به نیتروژن با آلومینیم واکنش می کند (در نظر داشته باشید که الکترونکاتیویته اکسیژن از نیتروژن بیشتر است)، این مسئله باعث بوجود آمدن یک پوسته اکسیدی بر روی قطرات مایع آلومینیم می شود. از این جاست که مقدار ناخالصی اکسیژن، نسبت III/V، فرایند پخش جرمی و مقدار آلومینیم تبخیر شده که روی زیرلایه می نشیند روی ساختار حاصل تاثیر می گذارد.

به عنوان مثال در صورتی که ناخالصی اکسیژن از حدی بیشتر شود، دیگر هیچ نوع نانو ساختاری بر اساس نیتريد آلومینیم نمی توان تهیه کرد و صرفا نانو ذرات اکسید آلومینیم (که احتمالا توخالی نیز هستند) شکل می گیرند (شکل ۴-۳۰).



شکل ۴-۳۰: نانو ذرات اکسید آلومینیم. این ساختارها معمولا در مواد مرکب بر پایه نانو ذرات کاربرد دارند.

اما اگر ناخالصی اکسیژن کمتری در محیط باشد ولی خود شار گاز فعال (آمونیاک یا ازت) از حدی بیشتر باشد (مثلا ۲۰۰ sccm) و از مقدار زیادی پودر NH_4Cl نیز به عنوان کاتالیست استفاده شود نتیجه نانو ذرات AlN خواهد بود که در درون بوته واکنش تشکیل می شوند (شکل ۴-۳۱). این مسئله که شار بالا باعث شکل گرفتن نانو ذره به جای نانو سیم AlN می شود عموماً مورد توافق محققین است [۴۴، ۴۵].

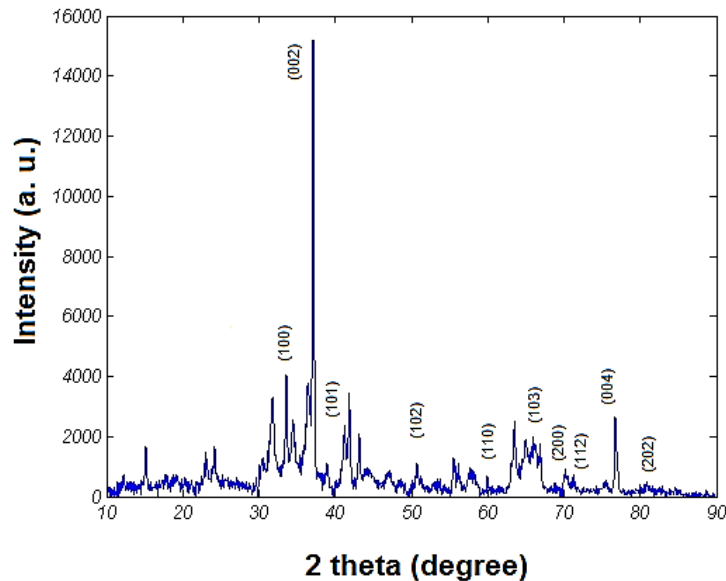


شکل ۴-۳۱: تصویر الکترونی نانو ذرات AlN . حدود اندازه آنها را می توان ۵۰ نانومتر برآورد کرد (نمونه ردیف ۲۰، جدول ص. ۶۰).

برای اطمینان از فعالیت صحیح سیستم در راستای سنتز نانو ساختارهای AlN (و نه نانو ذرات اکسید آلومینیم)، علاوه بر آنالیز EDX، می توان از آنالیز XRF^1 برای آنالیز عنصری و آنالیز XRD^2 (شکل ۴-۳۲) برای اطمینان از تشکیل شدن نیمرسانا و شبکه بلوری مورد نظر استفاده کرد. به وسیله این سه آزمون می توان از کم و کیف حضور ناخالصی اکسیژن مطلع شد.

¹ X-Ray Fluorescence

² X-Ray Diffraction

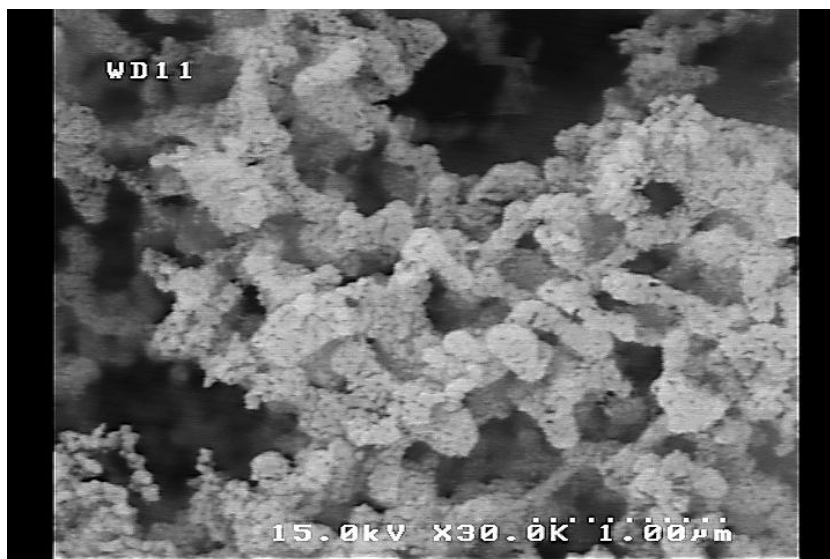


شکل ۴-۳: طیف اشعه ایکس بلور AlN. تحقیقات گذشته نشان می دهد که پیک واقع در حدود ۳۷ درجه معرف صفحه بلوری (۰ ۰ ۲) و رشد در راستای محور c شبکه wurtzite است [۴۶].

۴-۶ نانوقفس های سیمی شکل

در مورد انتهای لوله باید گفت که هر ساختاری که در آنجا تشکیل می شود لزوماً از مکانیسم VTCP پیروی می کند. چرا که انتهای لوله به مراتب سردتر از وسط آن است و بخار سنگین آلومینیم توانایی رسیدن به آنجا را ندارد. به همین دلیل برعکس وسط کوره که از یک فیلم نازک و تیره حاصل تبخیر آلومینیم پوشیده می شود، انتهای لوله محل نشست کردن پودر سفید رنگ AlN است. بر اساس آنالیز XRF، معمولاً آنچه که در آنجا نشست می کند ترکیبی از نانو ذرات AlN و Al_2O_3 است (شکل ۴-۳۳)، ولی در کوره مورد استفاده ما، به دلیل دمای بسیار پایین لوله (حدود $50^\circ C$) و سطح متخلخل لوله

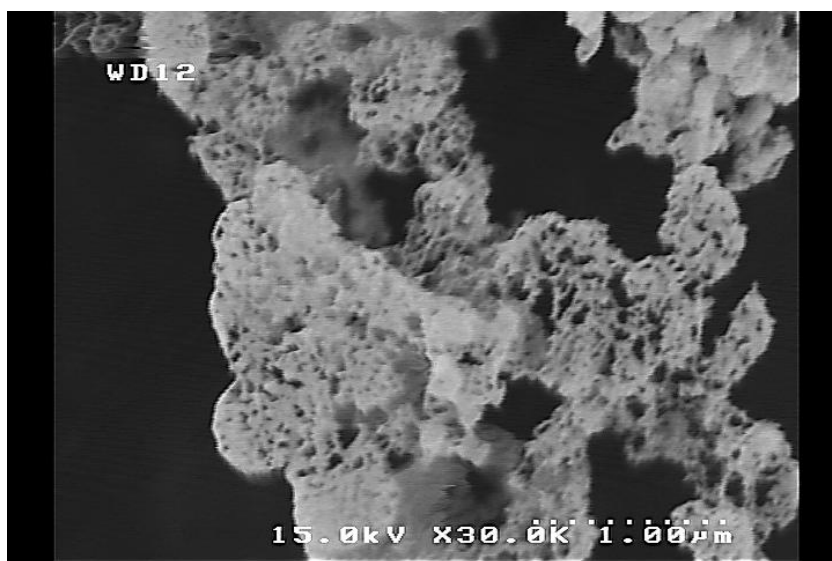
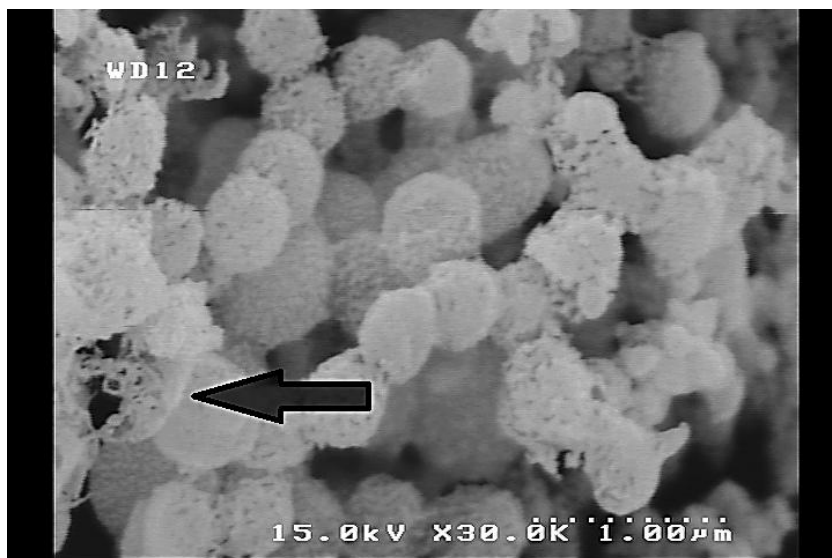
آلومینا چند مورد ساختار جالب توجه دیگر نیز بدست آمده است. این ساختارها علاقه زیادی به تشکیل نوارهای زنجیر مانند دارند که به احتمال زیاد به دلیل نیروی جاذبه واندر والس^۱ به این شکل در می آیند.



شکل ۴-۳۳: زنجیره های از نانو ذرات AlN (نمونه ردیف ۲۱، جدول ص. ۶۰).

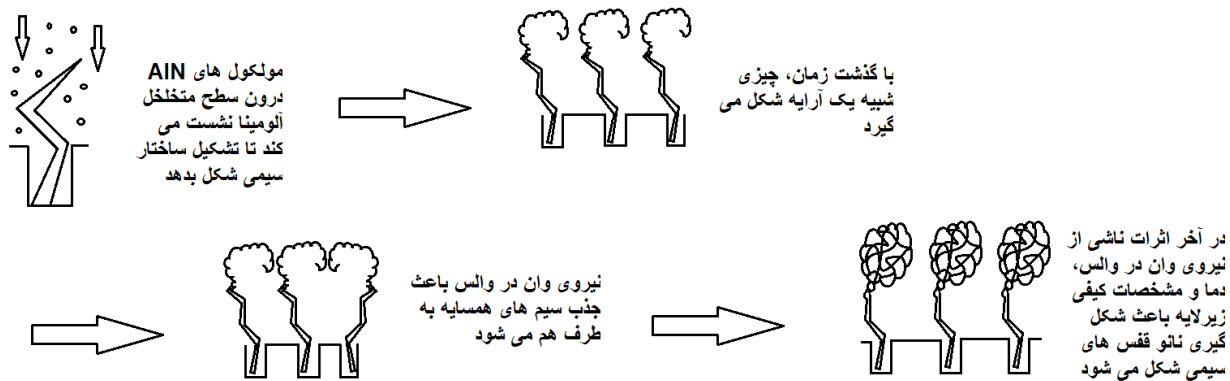
شکل ۴-۳۴ تصویر الکترونی نانو قفس های سیمی شکل را به نمایش می گذارد. چنین ساختاری برای اولین بار است که گزارش می شود. نکته جالب این ساختارها این است که عملا از پیچیده شدن سیم های خمیده به دور خود به دلیل نیروهای واندر والس [۴۷] شکل می گیرند.

¹ van der Waals



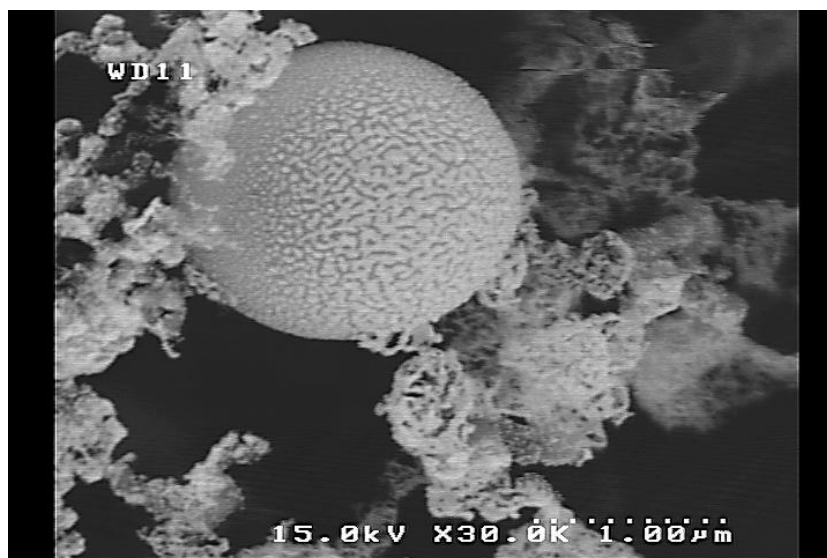
شکل ۴-۳۴: تصویر نانو قفس های سیمی شکل (تصویر بالا). این ساختارها همیشه موفق به ایجاد یک شکل کروی نمی شوند (تصویر پایین) (نمونه ردیف ۲۲، جدول ص. ۶۰).

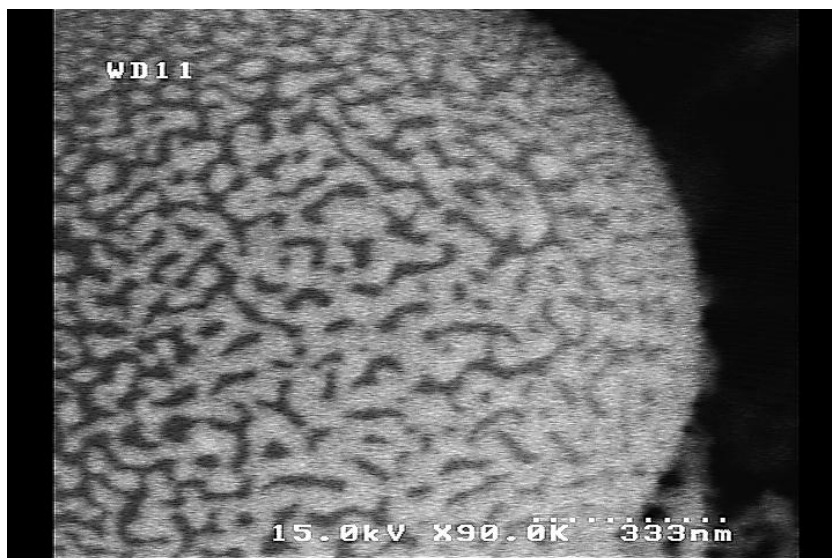
می توان طرح مکانیسم رشد این ساختارها را در شکل ۴-۳۵ نشان داد.



شکل ۴-۳۵: طرح قدم به قدم مکانیسم رشد نانو قفس های AlN.

این ساختارها به وسیله سنتز در دمای 950°C و شار گاز 200 sccm ازت به مدت 90 دقیقه بدست آمدند. در آزمایشی دیگر، کوره را به مدت 30 دقیقه در دمای 1050°C روشن سپس با کاهش سریع دما به 850°C ، 60 دقیقه دیگر به فعالیتش اضافه کردیم. نتیجه را می توان در شکل ۴-۳۶ مشاهده کرد.





شکل ۴-۳۶: میکرو کره منحصر به فردی که در میان اشکال سیمی شکل خمیده قرار گرفته است. به سطح عجیب این ساختار توجه کنید (نمونه ردیف ۲۳، جدول ص. ۶۰).

می توان حدس زد که عامل این تغییر همان فشار بخار آلومینیم باشد:

$$\text{Log P (pa)} = 5.006 + A + B/T, (A = 5.911, B = -16211) \quad [۴۸] \quad ۲-۴$$

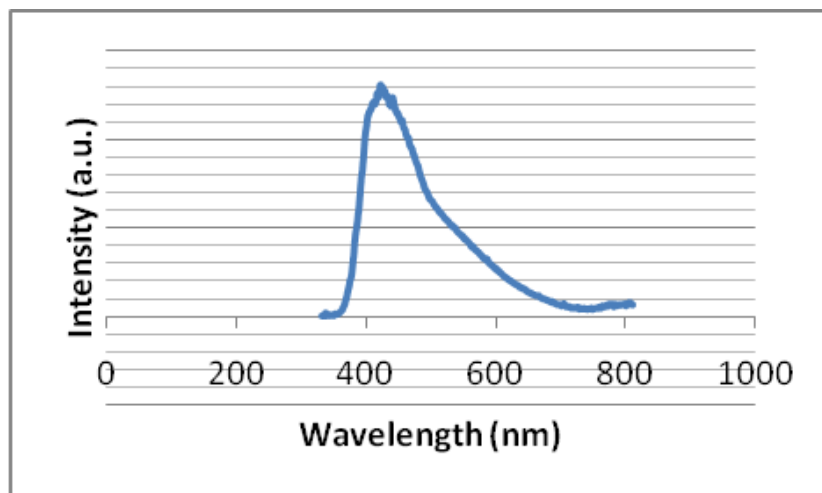
با توجه به این فرمول، فشار بخار در نیم ساعت اول آزمایش شماره دو، ۱۰ برابر بیشتر از آزمایش شماره یک است ولی بعد از کاهش دمای کوره به ۸۵۰°C ، فشار بخار ۱۵۰ برابر کم می شود. پس می توان نتیجه گرفت در آزمایش دوم قفس ها سریعتر رشد می کردند ولی اکثر آنها فرصت لازم برای تکمیل ساختارشان را پیدا نمی کنند.

تحقیقات گذشته نشان می دهد که دمای پایین زیرلایه می تواند عاملی برای ایجاد نقص بلوری مانند شکستگی و خمیدگی مورد بحث باشد [۴۵، ۴۹، ۵۰]. از طرفی این نقص ها دارای ضریب چسبندگی

بالایی هستند به این ترتیب، این سیم ها با جذب ذرات AIN به رشد خودشان ادامه می دهند. گفته شده که چنین ساختارهایی از AIN می توانند برای ذخیره کردن هیدروژن بسیار مفید باشند [۵۱].

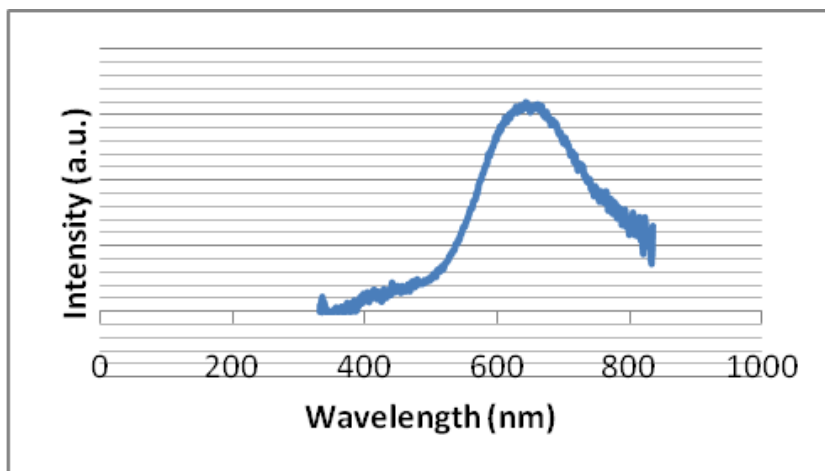
۷-۴ تاثیر پارامترهای رشد بر روی طیف گسیلی AIN

همانطوری که قبلا معرفی شده، مهمترین کاربرد نیتريد آلومینیم گسیل در ناحیه deep UV است. اما به دلایلی که هنوز به طور کامل مشخص نشده، گسیل نانو ساختارهای تک بعدی AIN مانند نانو سیم ها در ناحیه blue-UV قرار دارد (شکل ۴-۳۷). مهمترین دلیلی که تا این لحظه برای این مسئله آورده شده، وجود جای خالی اتم نیتروژن در درون شبکه بلوری و حضور ناخالصی اکسیژن است [۵۲، ۶۳]. البته باید یک نکته مهم دیگر نیز اضافه کرد و آن هم شدت پیک قابل توجه شکل ۴-۳۷ است. این پیک با آنچه که در شکل ۲-۵ دیدم قابل مقایسه است، همان طیفی که به دلیل رشد همبافته بهینه بدست آمد. این در حالیست که ورقه های سیلیکون حتی از SiC (شکل ۲-۵) نیز برای رشد تری نیتريد ها نامناسبتر است. علت این مسئله یعنی گسیل مناسب شکل ۴-۳۷ را می توان در بحث رشد همبافته جست و جو کرد چرا که نانو سیم ها برای رشد همبافته بایستی از قانون شعاع بحرانی پیروی کنند و همانطوری که قبلا مطرح شد، معمولا ضخامت نانو سیم ها (در اینجا AIN) از شعاع بحرانی تعریف شده برای رشد همبافته بر روی زیرلایه سیلیکونی کمتر است. در نتیجه آزمون PL شکل ۴-۳۷ ثابت می کند که برای گریز از مشکلات مربوط به رشد همبافته، استفاده کردن از نانو سیم ها و دیگر نانو ساختارهای تک بعدی گزینه مناسبی به شمار می آید.



شکل ۴-۳۷: یک طیف قابل انتظار برای نانو ساختارهای تک بعدی AIN. این آزمون به وسیله طیف سنجی فوتولومینسانس در دمای اتاق بدست آمده. عامل تحریک نوری، یک عدد لیزر He-Cd ۳۲۵ نانومتری است.

در مورد طول موج گسیلی، می توان با آرایش بلور AIN به وسیله ناخالصی هایی مانند فلزات واسطه گسیل نوری را به سمت طول موج های بلند تر انتقال دهیم تا ۳ رنگ مورد نیاز صفحات نمایش رنگی را تهیه کرد. اما باید گفت که بدون آرایش مستقیم شبکه بلوری هم می توان گسیل در طول موج های بلند تر بدست آورد. آنالیز EDX شکل ۴-۶ و گزارشات قبلی دیگر محققین نشان می دهد که در صورت عدم استفاده از کاتالیست طلا و تزریق دیر هنگام گاز فعال به محیط کوره، مقدار قابل توجهی سیلیکون به دلیل حل شدن در دمای اتکتیک سیلیکون و آلومینیم وارد شبکه بلوری AIN می شود. نتیجه را می توان در شکل ۴-۳۸ مشاهده کرد.



شکل ۴-۳۸: قرمزگرایی طیف گسیلی AlN به دلیل حضور ناخالصی سیلیکونی در درون شبکه بلوری.

بر اساس تحقیقات گذشته [۲۲]، ثابت شده که حل شدن سیلیکون در آلومینیم مایع باعث آرایش نوع n می شود که تاثیر مهمی بر روی رسانایی بلور AlN می گذارد. ولی در این تحقیق صحبتی از اثر روی طیف گسیلی نشد. اما چرا این مسئله که آرایش به وسیله سیلیکون باعث قرمزگرایی می شود تا حالا معلوم نشده بود؟ در مورد نمونه شکل ۴-۶، باید این نکته را اضافه کرد که زیرلایه مورد استفاده یک زیرلایه Si معمولی نبوده، بلکه قبلا به وسیله HF خورده شده بود. این خوردگی باعث حذف لایه های بسیار نازک SiO₂ روی سطح ورقه می شود، و در نتیجه مقدار بیشتری آرایش سیلیکونی وارد شبکه بلوری AlN می شود.

با توجه به این دو آزمون فوتولومینسانس (و شدت گسیل بالای آن)، می توان نتیجه گرفت که نانو ساختارهای تک بعدی AIN گزینه خیلی مناسبی برای تهیه و ساخت LED¹ های مورد نیاز در صفحات نمایش تخت یا دیودهای لیزری به شمار می آید.

۴-۸ نتیجه

به کمک تکنیک نشست بخار شیمیایی، انواع نانو ساختارهای تک بعدی نیمرسانا سنتز شدند. برای این منظور، یک مجموعه کامل CVD حرارتی طراحی و مونتاژ شد که به کمک آن می توان هر نوع نانو بلور نیمرسانای نیتروژندار سنتز کرد. در سری تحقیقات ما، مکانیسم رشد نانو سیم ها و دیگر نانو ساختارهای تک بعدی دو نیمرسانای نیتريد آلومینیم و نیتريد سیلیکون مورد بررسی قرار گرفت. ثابت شد که صرفاً با تغییر دادن یک سری پارامتر مانند دمای رشد، شار گاز حامل و فعال، مشخصات زیرلایه، مواد اولیه، ... می توان به طور کامل بر روی هندسه نهایی این دو نیمرسانا تسلط داشت. مکانیسم تشکیل انواع نانو ساختارهای AIN به طور کامل تشریح شد و به این نتیجه رسیدیم که بعضی از نانو ساختارهای AIN ابتدا از مکانیسم VLS پیروی می کنند، سپس به مکانیسم VTCP روی می آورند. در این بین چند نوع ساختار گزارش نشده مانند نانو قفس های سیمی شکل نیز بدست آمدند. همچنین نشان دادیم که صرفاً با کنترل روش های رشد می توانیم روی کاربردهای اپتیکی و مکانیکی نانو ساختار AIN تاثیر بگذاریم. از دیگر موفقیت های ما، بدست آوردن اولین شبه آرایه از نانو سوزن های Si_3N_4 آن هم بدون استفاده کردن از هر نوع واکنش گر دارای سیلیکون یا کاتالیست فلزی و صرفاً به وسیله استحصال مستقیم نانو ساختار از زیرلایه Si است. با توجه به سادگی سیستم رشد و اقتصادی بودن فرایند تولید، می توان یک خط تولید

¹ Light Emitting Diode

نیمه صنعتی برای مجموعه معرفی شده در نظر داشت تا به وسیله آن انواع نانو ساختار مورد نیاز برای ساخت مواد مرکب، قطعات الکترو لومینسانس، دیودهای لیزری و حتی پروب میکروسکوپ های AFM تهیه کرد.

۴-۹ تحقیقات آینده و پیشنهادات

در رابطه با تحقیقات آینده مرتبط با این پایان نامه، لازم است سیستم رشد CVD مورد استفاده ارتقا و مجهز به قطعاتی مانند پمپ خلا و خلاسنج، شارسنج های دیجیتالی مجهز به شیرهای مغناطیسی و در حالت ایده آل، وجود تجهیزات پایش درجا بشود تا هم کیفیت و تنوع نمونه ها بالا رود و هم اطلاعات بیشتری از نحوه شکل گیری و مکانیسم رشد نانو ساختارها بدست آید. از طرفی، با اضافه کردن کپسول های گاز فلز-آلی مانند تری اتیل گالیم، می توان سیستم رشد را به یک سیستم MOCVD ارتقا داد و اقدام به سنتز ساختارهای نامتجانس AIN/GaN یا آلیاژهای AlGaN کرد. علاوه بر سنتز نانو ساختارهای تک بعدی، می توان صرفا با به کار بردن زیرلایه های مخصوص نیم رساناهای نیتروژن دار (SiC, AIN, GaN, ...) لایه نازک و چاه کوانتومی تهیه کرد.

در رابطه با نمونه های سنتز شده، این نانو ساختارها به طور خود به خود در تهیه مواد مرکب کاربرد دارند. به دلیل خواص گسیلی خوب AIN نیز می توان از آن قطعات الکترو لومینسانس تهیه کرد. و با وجود علاقه جامعه علمی و صنعتی امروز به سیستم های حسگر گازی، می توان در رابطه با خواص حسگری و قدرت جذب گاز این نانو ساختارها تحقیق کرد.

با این اوصاف، می توان آینده روشنی در رابطه با ادامه تحقیقات در زمینه رشد نانو ساختارهای تک بعدی نیم رسانای نیتروژن دار تصور کرد.

- [1] Z. M. Wang (2008) *One-Dimensional Nanostructures* (Springer) page 30.
- [2] G. Kästner, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 3209.
- [3] J. Singh (2003) *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures* (Cambridge university press).
- [4] Y. Gogosti (2006) *Nanotubes and Nanofibers* (Taylor & Francis Group, LLC).
- [5] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. E. Carpenter, N. F. Dean (2008) *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication* (John Wiley & Sons, Inc., Publication).
- [6] M. Kohler, W Fritzsche (2007) *Nanotechnology, an introduction to nanostructuring techniques* (Wiley-VCH) page 44.
- [7] P. N. Prasad (2004) *Nanophotonics* (John Wiley & Sons, Inc., Publication).
- [8] G. Kästner, U. Gösele, *Philos. Mag.* 2004, **84**, 3803.
- [9] C. Thelander & et al, *Materials Today*. 2006, **9**, 28.
- [10] H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *small*. 2006, **2**, 700.
- [11] A. B. D. Nandiyanto, S. G. Kim, F. Iskandar, K. Okuyama, *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, **120**, 447.

- [12] H. Morkoç (2008) *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Vol. 1* (Wiley-VCH).
- [13] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* 1994, **49**, 5081.
- [14] N. G. Chopra & et al, *Science.* 1995, **269**, 966.
- [15] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi, *Advanced Materials.* 2007, **19**, 2413.
- [16] Q. Wu, F. Zhang, X. Wang, C. Liu, Z. Hu, *J. Phys. Chem. C.* 2007, **111**, 12639.
- [17] R. Gaska & et al, *Appl. Phys. Lett.* 2002, **81**, 4658.
- [18] R. A. Janes, M. A. Low, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 2714.
- [19] Y. Tang, H. Cong, Z. Chen, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**, 233104.
- [20] X. Hu & et al, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 1299.
- [21] H. Okano, N. Tanaka, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, S. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* 1994, **64**, 166.
- [22] J. Zheng, Y. Yang, B. Yu, X. Song, X. Li, *ACS NANO.* 2008, **2**, 134.
- [23] S. Nakamura, G. Fasol, S. J. Pearton (2000) *The Blue Laser Diode: The Complete Story* (Springer; 2nd edition).
- [24] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nano Lett.* 2002, **2**, 101.
- [25] T. Kuykendall & et al, *Nature Materials.* 2004, **3**, 524.

- [26] Z. C. Feng (2008) *III-Nitride Devices and Nanoengineering* (Imperial College Press) page 449.
- [27] S. K. O’Leary, B. E. Foutz, M. S. Shur, U. V. Bhapkar, L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* 1998, **83**, 826.
- [28] I. Shalish & et al, *Nanoscale Res Lett.* 2009, DOI 10.1007/s11671-009-9276-z.
- [29] I. Chen, A. Rosenflanz, *Nature.* 1997, **389**, 701.
- [30] Y. Zhang, N. Wang, R. He, Q. Zhang, J. Zhu and Y. Yan, *J. Mater. Res.* 2000, **15**, 1048.
- [31] W. Yang & et al, *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, **88**, 466.
- [32] P. J. Pauzauskie, P. Yang, *Materials Today.* 2006, **9**, 36.
- [33] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 1964, **4**, 89.
- [34] B. Bhushan (2005) *Handbook of Nanotechnology* (Springer; 2nd edition) page 119.
- [35] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004, **34**, 83.
- [36] S. C. Shi, C. F. Chen, S. Chattopadhyay, Z. H. Lan, K. H. Chen, L. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 2005, **15**, 781.
- [37] P. F. Smet, J. E. Van Haecke, D. Poelman, *Solid State Communications.* 2006, **139**, 522.
- [38] Q. Wu & et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 10176.

- [39] J. Zheng, X. Song, Y. Zhang, Y. Li, X. Li, Y. Pu, *J. Sol. Stat. Chem.* 2007, **180**, 276.
- [40] H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *small.* 2007, **3**, 1660.
- [41] Y. Tang, H. Cong, Z. Wang, H. M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* 2005, **416**, 171.
- [42] S. C. Shi, S. Chattopadhyay, C. F. Chen, K. H. Chen, L. C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* 2006, **418**, 152.
- [43] Z. Cai & et al, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS.* 2008, **37**, 585.
- [44] Y. Qiu, L. Gao, *J. Euro. Ceram. Soc.* 2003, **23**, 2015.
- [45] T. Xie, M. Ye, X. Fang, Z. Jiang, L. Chen, M. Kong, Y. Wu, L. Zhang, *J. Mater. Sci. Technol.* 2008, **24**, 608.
- [46] C. Liu, Z. Hu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, W. Lin, H. Sang, S. Deng, N. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 2005, **251**, 220.
- [47] Q. Wu, Z. Hu, X. Wang, Y. Hu, Y. Tian, Y. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 2004, **13**, 38.
- [48] C. B. Alcock, V. P. Itkin, M. K. Horrigan, *Can. Metall. Quart.* 1984, **23** 309.
- [49] H. Wang, G. Liu, W. Yang, L. Lin, Z. Xie, J. Y. Fang, L. An, *J. Phys. Chem. C.* 2007, **111**, 17169.
- [50] J. H. Duan, S. G. Yang, H. W. Liu, J. F. Gong, H. B. Huang, X. N. Zhao, R. Zhang, Y. W. Du, *J. Phys. Chem. B.* 2005, **109**, 3701.

- [51] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *ACS NANO*. 2009, **3**, 621.
- [52] C. Liu, Z. Hu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, H. Sang, J. Zhu, S. Deng, N. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 1318.
- [53] F. Zhang, Q. Wu, X. Wang, N. Liu, J. Yang, Y. Hu, L. Yu, X. Wang, Z. Hu, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C*. 2009, **113**, 4053.

پیوست

مقالات پذیرفته شده حاصل از این پایان نامه:

- APMAS 2011, "AlN Nanostructural Evolution & Morphology: Nanoparticles, Nanocages & Nanotips", Antalya, Turkey (poster presentation)
- NANOSMAT 2011, "A Complete Study on the AlN Nanostructure Formation Mechanism", Krakow, Poland (oral presentation)
- NANOSMAT 2011, "Si₃N₄ Nanotip Array Synthesis via Silicon Substrate Treatment", Krakow, Poland (poster presentation)
- PSI 1390 Physics conference, "The Study of Aluminum Nitride Nanowire Growth Mechanism", Uromieh, Iran



AlN Nanostructural Evolution & Morphology: Nanoparticles, Nanocages & Nanotips



Gharavi, Mohammad Amin^a; Haratizadeh^a, Hamid; Kitai, Adrian^b

^a Department of Physics, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood, Iran

^b Departments of Engineering Physics, and Materials Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 2N5

E mail address: gharavi.physics@gmail.com
 hamid.haratizadeh@gmail.com
 kitai.adrian@gmail.com

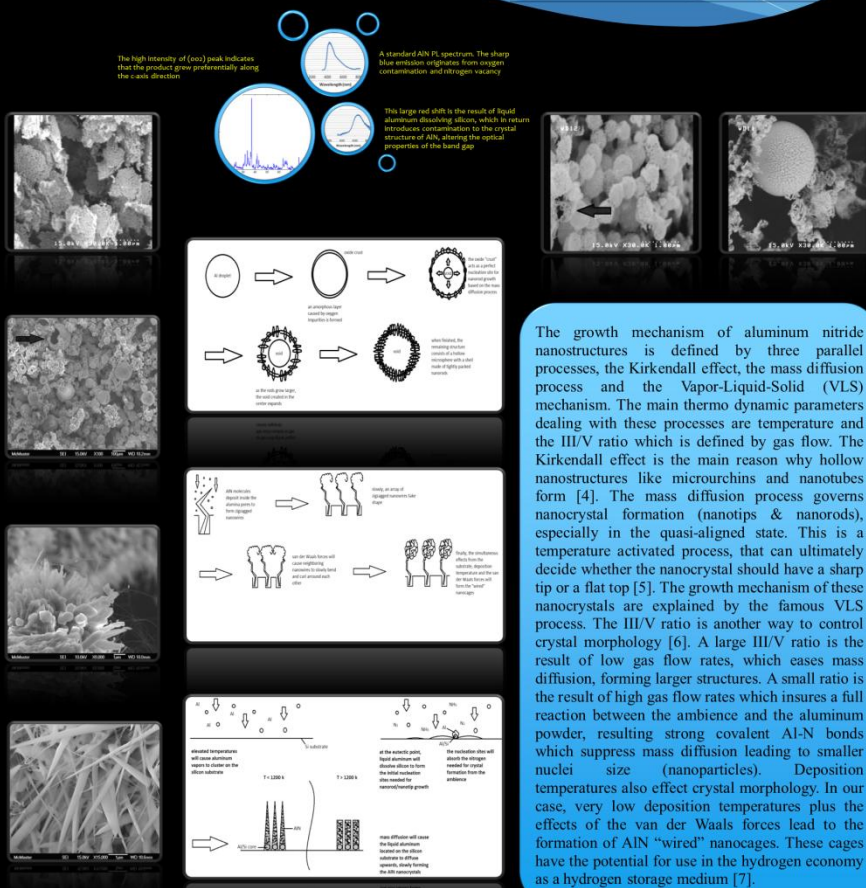
Research dealing with one dimensional nanostructures is currently known as one of the most promising in the field of nanotechnology. These structures offer better quantum confinement and better efficiency thus promoting them to be the future building blocks of electronic & optoelectronic devices. Here we plan to introduce aluminum nitride (AlN), a III nitride semiconductor with the largest band gap among other semiconductors making it a valuable candidate for deep UV optics. AlN is also known for its mechanical strength, hardness and chemical inertness [1]. Also, the dielectric & piezoelectric properties of AlN has made it's way in electronics as buffer layers and surface acoustic wave devices [2].

But as for the optical properties, AlN nanostructures are known for its very intense blue-UV emission, making it valuable for laser diodes [3]. Adding dopants result a change in the optical emission, shifting the emission peak from blue to green and red, giving the notion to develop RGB flat panel displays based on AlN nanostructures.

The figures on display represent scanning electron micrographs of AlN nanostructures synthesized via Chemical Vapor Deposition (CVD). The products were obtained by directly nitriding Al powders in an electric tube furnace via nitrogen gas flow. By altering the thermo dynamic parameters of the system (temperature, gas flow, reaction time, etc) various products were synthesized.

References

- 1) Y. Tang, H. Gong, Z. Wang, H.M. Cheng, Synthesis of rectangular nanowires: AlN nanowires by chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.* vol. (2005) 417-420.
- 2) H. Haratizadeh, M. Haratizadeh, S. Torabi, M. Hekmati, S. Mousavi, Preparation of aluminum nitride thin films by reactive sputtering and their application in Si/SiO₂ surface acoustic wave devices, *Appl. Phys. Lett.* vol. (1995) 66(10).
- 3) C. Liu, Z. Liu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, H. Tang, J. Zhu, S. Jiang, H. Yu, Vapor-liquid growth and characterization of aluminum nitride nanowires, *J. Appl. Chem. Soc. (UK)* (2005) 1281-1284.
- 4) K. Liu, Y. Liu, S. Ghosh, W. Schirmer, Formation of Nanowires and Hollow Nanoparticles Based on Kirkendall and Diffusion Processes, *J. Mater. Res.* vol. (2002) 17(10).
- 5) S.C. Shi, S. Chatteropadhyay, C.F. Chen, K.H. Chen, L.C. Chen, Synthesis and evolution of AlN nanowires/nanoparticles/nanotips, *Chem. Phys. Lett.* vol. (2007) 437-440.
- 6) Y. Tang, H. Gong, H. Yu, S. Jiang, Q. Wu, Synthesis of Aluminum Nitride One-Dimensional Nanostructures: Nanowires, Nanoparticles, and Nanotips, *Appl. Phys. Lett.* vol. (2005) 87(10).
- 7) G. Wang, H. Yu, S. Jiang, Y. Tang, Synthesis of AlN Nanowires and Nanoparticles, *J. Appl. Phys.* vol. (2005) 97(10).



The growth mechanism of aluminum nitride nanostructures is defined by three parallel processes, the Kirkendall effect, the mass diffusion process and the Vapor-Liquid-Solid (VLS) mechanism. The main thermo dynamic parameters dealing with these processes are temperature and the III/V ratio which is defined by gas flow. The Kirkendall effect is the main reason why hollow nanostructures like microrochins and nanotubes form [4]. The mass diffusion process governs nanocrystal formation (nanotips & nanorods), especially in the quasi-aligned state. This is a temperature activated process, that can ultimately decide whether the nanocrystal should have a sharp tip or a flat top [5]. The growth mechanism of these nanocrystals are explained by the famous VLS process. The III/V ratio is another way to control crystal morphology [6]. A large III/V ratio is the result of low gas flow rates, which eases mass diffusion, forming larger structures. A small ratio is the result of high gas flow rates which insures a full reaction between the ambience and the aluminum powder, resulting strong covalent Al-N bonds which suppress mass diffusion leading to smaller nuclei size (nanoparticles). Deposition temperatures also effect crystal morphology. In our case, very low deposition temperatures plus the effects of the van der Waals forces lead to the formation of AlN "wired" nanocages. These cages have the potential for use in the hydrogen economy as a hydrogen storage medium [7].

M. A. Garavi
Shahrood University of Technology, Iran
Iran

NANOSMAT HEADQUARTERS
Central One Park
Northampton Road
Manchester, M40 5BP
United Kingdom

Email: info@nanosmat.co.uk
Web: www.nanosmat-conference.com

Tel: +44 (0) 161 918 6673
Fax: +44 (0) 161 918 6781

Re: Abstract Acceptance – 6th NANOSMAT Conference, 17-20 October 2011, Krakow (Poland)

14 July 2011

Abstract Code: [NANO-259](#)

Dear **M. A. Garavi**,

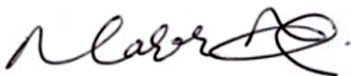
I am pleased to inform you that your recent submitted abstract has been accepted for **Oral** presentation at the **6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT)** to be held in Krakow, Poland during 17-20 October 2011. Following is the title of your accepted paper:

A Complete Study on the AlN Nanostructure Formation Mechanism

Please **remember** to mention your above [abstract code](#) in any communication with the conference organisers concerning your above work and you will need to mention this when registering yourself for this conference.

This letter is also proof of your participation in the above event, which can be used to obtain the necessary VISA allowing you entry to Poland for this year's NANOSMAT Conference.

Looking forward to welcoming you to Krakow, Poland.



Dr Nasar Ali
Chairman, 6th NANOSMAT 2011

Professor Stanislaw Mitura
Co-Chairman, 6th NANOSMAT 2011

A Complete Study on the AlN Nanostructure Formation Mechanism

M.A. Gharavi¹, H. Haratizadeh^{1*}, A.H. Kitai²

¹Physics Department, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood, Iran

²Departments of Engineering Physics, and Materials Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 2N5

*E-mail: hamid.haratizadeh@gmail.com

Aluminum nitride is mostly known for its large band gap of 6.2 eV, making it a suitable material for deep UV optics. The many different physical & chemical properties of AlN like hardness, chemical stability, flexibility, near zero electron affinity and piezoelectric properties has made AlN a very attractive material for electronics, lasers, field emission devices [1-3] and even composites [4].

The synthesis process for AlN nanostructure growth was conducted via Chemical Vapour Deposition (CVD). The product variety, e.g. nanowires, nanowhiskers, nanotips, nanorods and “wired” nanocages, is the result of thermodynamic parameters like gas flow, reaction temperature and substrate specifics governing the three main processes that forms a resulting nano architecture: surface diffusion, the Vapour Transport & Condensation Process (VTCP), and the Kirkendall effect. The main goal of our research is to conduct a full study on the various geometries AlN nanostructures obtain by altering the thermodynamics of the growth process and based on the existing data, the proposal of a formation mechanism. In addition, it is shown and explained that not only the growth procedure affects the final morphology, but it also alters the emission wavelength by producing red, green & blue light in RT, valuable for LED fabrication.

[1] X. Hu, J. Deng, N. Pala, R. Gaska, C.Q. Chen, J. Yang, G. Simin, M.A. Khan, J.C. Rojo and L.J. Schowalter, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1299 (2003).

[2] M. Akiyama, N. Ueno, K. Nonaka and H. Tateyama, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1977 (2003).

[3] M. Kasu and N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 3642 (2001).

[4] Y. Tang, H. Cong, Z. Wang and H.M. Cheng, *Chem. Phys. Lett.*, 416, 171 (2005).

M. A. Garavi
Shahrood University of Technology, Iran
Iran

NANOSMAT HEADQUARTERS
Central One Park
Northampton Road
Manchester, M40 5BP
United Kingdom

Email: info@nanosmat.co.uk
Web: www.nanosmat-conference.com

Tel: +44 (0) 161 918 6673

Fax: +44 (0) 161 918 6781

Re: Abstract Acceptance – 6th NANOSMAT Conference, 17-20 October 2011, Krakow (Poland)

14 July 2011

Abstract Code: [NANO-260](#)

Dear **M. A. Garavi**,

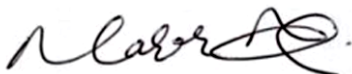
I am pleased to inform you that your recent submitted abstract has been accepted for **Poster** presentation at the **6th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT)** to be held in Krakow, Poland during 17-20 October 2011. Following is the title of your accepted paper:

Si3N4 Nanotip Array Synthesis via Silicon Substrate Treatment

Please **remember** to mention your above [abstract code](#) in any communication with the conference organisers concerning your above work and you will need to mention this when registering yourself for this conference.

This letter is also proof of your participation in the above event, which can be used to obtain the necessary VISA allowing you entry to Poland for this year's NANOSMAT Conference.

Looking forward to welcoming you to Krakow, Poland.



Dr Nasar Ali
Chairman, 6thNANOSMAT 2011

Professor Stanislaw Mitura
Co-Chairman, 6thNANOSMAT 2011

Si₃N₄ Nanotip Array Synthesis via Silicon Substrate Treatment

M.A. Gharavi¹, H. Haratizadeh^{1*}, A.H. Kitai²

¹Physics Department, Shahrood University of Technology, 3619995161, Shahrood, Iran

²Departments of Engineering Physics, and Materials Science and Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 2N5

*E-mail: hamid.haratizadeh@gmail.com

The incorporation of nanotechnology in the materials industry has led to the production of ceramic-matrix nanocomposites based on nanofibres with enhanced product strength and ductility [1-3]. Among many ceramics, silicon nitride has a special place. Si₃N₄ is a high strength & flexible ceramic famous for its good resistance to thermal shock [4]. Also, Si₃N₄ nanowires have better bending strength compared to its bulk counterpart [5].

In the following research, the nanostructures synthesized are nanowires, a quasi-aligned array of nanotips, microurchins and a unique ladder shaped nano architecture. The synthesis process was carried out in an electric tube furnace in the presence of ammonia gas flow while the silicon source came directly from the Si wafer, chemically treated in hydrofluoric (HF) acid. Reports dealing with Si₃N₄ nanostructure synthesis incorporating the Si substrate as the silicon source are scarce with little or no detailed information about the growth mechanism. The silicon wafer was then placed above a mixture of ammonium chloride and ammonium fluoride powders for additional etching and reaction. These procedures resulted quasi-aligned nanotips protruding from the silicon substrate via Vapour-Solid reactions leading to the proposal of a growth mechanism.

[1] X.C. Wu, W.H. Song, W.D. Huang, M.H. Pu, B. Zhao, Y.P. Sun and J.J. Du, *Mater. Res. Bull.*, 36, 847 (2001).

[2] P.C. Silva and J.L. Figueiredo, *Mater. Chem. Phys.*, 72, 326 (2001).

[3] A.H. Feng, L. Geng, J. Zhang and C.K. Yao, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 618 (2003).

[4] C.C. Tang, Y. Bando, T. Sato and K. Kurashima, *J. Mater. Chem.*, 12, 1910 (2002).

[5] Y. Zhang, N. Wang, R. He, Q. Zhang, J. Zhu and Y. Yan, *J. Mater. Res.* 15, 1048 (2000).

مقاله پذیرفته شده در کنفرانس فیزیک ایران (۱۸-۱۵ شهریور ۱۳۹۰)، ارومیه

"بررسی مکانیسم رشد نانو سیم های نیتريد آلومینیم"

غروی، محمد امین؛ هراتی زاده، حمید

بررسی مکانیسم رشد نانوسیمهای نیتريد آلومینیم

غروی، محمد امین^۱؛ هراتی زاده، حمید^۱

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، میدان هفت تیر، بلوار دانشگاه، شاهرود

چکیده

به وسیله کوره الکتریکی و روش نشست بخار شیمیایی، نانوساختارهای تک بعدی نیتريد آلومینیم با موفقیت رشد داده شد. این نانو ساختارها که قطری در حدود ۲۰-۱۰۰ نانومتر و طول چند میکرونی دارند بر روی ورقه های سیلیکونی دارای کاتالیست طلا بدست آمدند. آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها به کمک میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی پراش اشعه ایکس و طیف سنجی فوتولومینسانس انجام شده است. علاوه بر نتایج آنالیز، مکانیسم رشد نمونه ها مورد بحث قرار گرفته است.

The Study of Aluminum Nitride Nanowire Growth Mechanism

Gharavi, Mohammad Amin¹; Haratizadeh, Hamid¹

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

With the help of a horizontal electric tube furnace and chemical vapor deposition, one dimensional aluminum nitride nanostructures were successfully synthesized. These structures which have a diameter of approximately 20-100 nm and a length of several microns were grown on silicon substrates coated with an ultra thin layer of gold as a catalyst. The products were analyzed via scanning electron microscope, X-ray diffraction and photoluminescence spectra. In addition to the analysis results, a growth mechanism has been discussed.

PACS No. 81

نانوساختارها با موفقیت انجام شد. با توجه به نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی اشعه ایکس و طیف سنجی فوتولومینسانس مکانیسم رشدی برای نمونه های مذکور معرفی شده است.

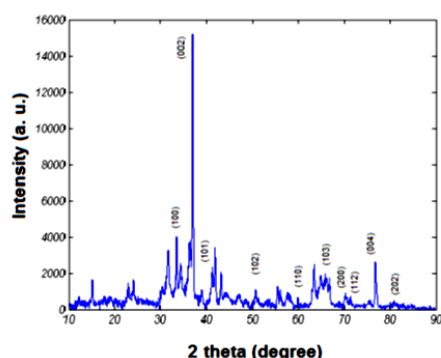
روشی های آزمایشی

در این آزمایش، ۰/۳ گرم پودر آلومینیم با خلوص ۹۹٪ را با ۰/۲ گرم پودر فلورید آمونیم ۹۹٪ مخلوط کرده و حاصل را در یک بوتله آلومینا قرار می دهیم. بوتله را در درون لوله کوارتز کوره الکتریکی گذاشته و به کمک گاز آرگون، اکسیژن و رطوبت داخل لوله را خارج می کنیم. در نهایت در حضور شار گاز ازت (۱۰۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه) و با تغییرات دمایی ۱۰ درجه سانتیگراد

مقدمه

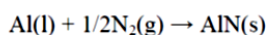
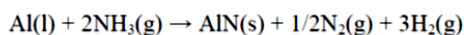
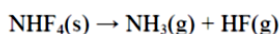
نیتريد آلومینیم یکی از اعضای خانواده نیم رساناهای نیتروژندار به شمار می آید. این نیم رسانای کمتر شناخته شده دارای بزرگترین گاف نواری (۶/۲ الکترون ولت) در میان نیم رساناها است و کاربردهای متعدد صنعتی دارد. به دلیل خواص مناسب فیزیکی و شیمیایی نیتريد آلومینیم مانند رسانش گرمایی، خواص پیزوالکتریکی و دی الکتریکی، مقاومت در مقابل خوردگی، استحکام و انعطاف پذیری می توان این نیم رسانای با ارزش را برای قطعات الکترونیکی و فوتونیکی به کار برد [۱]. در این مقاله قصد داریم سستز نانوساختارهای تک بعدی این نیم رسانا را به وسیله کوره الکتریکی شرح دهیم. به کمک شار گاز ازت و آمونیاک و ورقه سیلیکون حاوی کاتالیست طلا، سستز این

برهمکنش می کند. به همین دلیل برای اطمینان از تشکیل شدن نیتريد آلومینیم، آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس ضروری است. شکل ۲ نتیجه این آنالیز را به نمایش می گذارد.



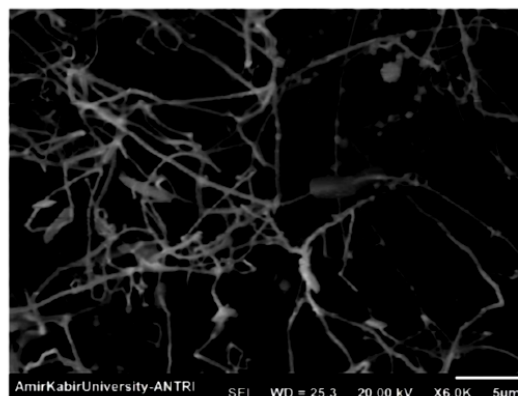
شکل ۲: طیف حاصل از آنالیز XRD برای نمونه های نانوسیم AlN.

طیف XRD در شکل ۲ تشکیل ساختار کریستالی AlN را در نمونه های سنتز شده تایید می کند. این طیف با آنچه که از نیتريد آلومینیم قبلا گزارش شده است مطابقت دارد. در این میان پیک قوی و تیزی که در زاویه حدود ۳۶ درجه قرار دارد معرف صفحه بلوری (۰۰۲) است که خود به معنای رشد در راستای محور C یک بلور با ساختار شش گوشه است [۲]. در مورد مکانیسم تشکیل نانوسیمها، باید گفت که در استفاده از روش نشست بخار شیمیایی برای نیتريد آلومینیم ۲ نوع مکانیسم رشد تعریف می شود، یکی مکانیسم^۱ VLS است و دیگری مکانیسم^۲ VTCP است. در اینجا ما شاهد به کار رفتن هر دو مکانیسم به طور موازی هستیم. در ابتدای امر، معادلات شیمیایی مربوطه را معرفی می کنیم:



Vapor-Liquid-Solid^۱
Vapor Transport & Condensation Process^۲

بر دقیقه کوره را تا دمای واکنش (۱۰۵۰ درجه سانتیگراد) حرارت می دهیم. زمانی که به دمای هدف می رسیم، شار ازت را نصف کرده و در عوض ۵۰ سانتیمتر مکعب گاز آمونیاک را به مدت ۹۰ دقیقه از کوره عبور می دهیم. بوته آلومینا حاوی یک ورقه سیلیکونی است که دارای یک لایه ۱۰ نانومتری طلا است. این لایه نازک نقش کاتالیست را بازی می کند. آنالیز الکترونی به وسیله میکروسکوپ های الکترونی روبشی Hitachi 4160 (SEM) و Seron Technology AIS210 انجام شد. طیف سنجی اشعه ایکس به وسیله Unisantix XMD-300 XRD و آنالیز فوتولومینسانس به وسیله طیف سنج Ocean Optics 2000 و لیزر He-Cd ۳۲۵ نانومتر صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی جزئیات ساختار حاصل را نشان می دهد (شکل ۱).

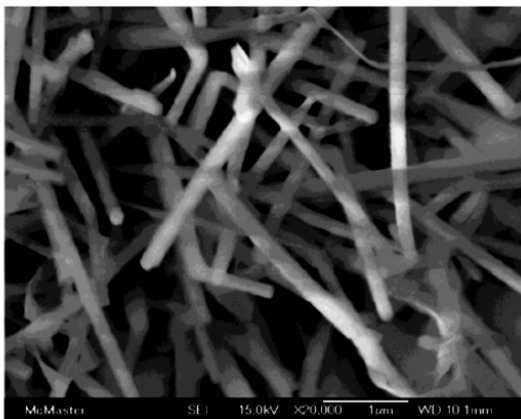


شکل ۱: نانوسیمهای نیتريد آلومینیم. به نانوذرات به دام افتاده در میان نانوسیمها توجه کنید.

بررسی نتایج

نتیجه آنالیز میکروسکوپی در شکل ۱ ملاحظه می شود. محصول نهایی، رشته های نازک و در هم پیچیده از نیتريد آلومینیم است که حاوی تعدادی نانو ذره نیز می باشد. این ذرات از جنس اکسید آلومینیم است. علت پیدایش این ذرات، حضور مقدار بسیار کمی گاز اکسیژن به عنوان ناخالصی در محیط کوره است که به دلیل الکترونکاتیونته بالا زودتر از ازت و آمونیاک با آلومینیم مایع

می شود چرا که پخش جرمی آلومینیم با سهولت بیشتری انجام می شود و نوک نانو ساختار پهن تر می شود [5].



شکل ۳: نانو ساختارهای نیتريد آلومینیم که به دلیل کاهش زمان رشد شکل میله به خود گرفته اند.

باید در نظر داشت که علاوه بر دما، شار گاز ورودی تاثیر مستقیمی بر روی شکل نهایی نانو ساختارها دارد. شارهای متفاوتی برای گاز فعال و حامل امتحان شد و به این نتیجه رسیدیم که برای تهیه نانو سیم نیتريد آلومینیم، شار گاز ۱۰۰ سی سی بر دقیقه مناسب است. دلیل آن مربوط است به زمانی که آلومینیم فلزی ذوب می شود. در این حالت آلومینیم تبدیل به قطرات ریزی می شود. شار و ناخالصی گاز ورودی روی اندازه این قطره ها تاثیر مستقیمی دارد. به عنوان مثال ناخالصی های اکسیژن باعث شکل گرفتن پوسته نازکی از اکسید آلومینیم روی این قطره ها می شود و از تشکیل شدن ساختارهای سیمی شکل جلوگیری می کند. علاوه بر این، شار بالای گاز ازت و آمونیاک نیز به معنای نیتراسیون بیشتر فلز آلومینیم می شود و واکنش کامل میان سطح فلز مایع با گاز فعال به معنای تشکیل کامل بلور نیتريد آلومینیم می شود که جلوی پخش جرمی آلومینیم مایع را می گیرد [6]. در صورتی که شار گاز فعال از ۲۰۰ سی سی بر دقیقه بیشتر شود، به جای نانو سیم، نانو ذره نیتريد آلومینیم بدست می آید (شکل ۴).

با توجه به معادلات شیمیایی بالا، معلوم می شود که مقدار بسیار زیادی از ذرات نیتريد آلومینیم در حال تشکیل است و همین مسئله نشانه پیش رفتن مکانیسم VTCP است. حضور پودر فلورید آمونیم و تجزیه آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد باعث تولید مقدار زیادی مولکول آمونیاک در میان پودر آلومینیم می شود که به تشکیل شدن ذرات نیتريد آلومینیم کمک می کند. این ذرات سریعاً در محیط کوره (و البته روی ورقه سیلیکون) پخش شده و به اصطلاح نشست می کنند، اما حضور آنها در انتهای سردتر لوله کوارتز مشهودتر است. از طرفی، در زمان افزایش دما، مقداری آلومینیم تبخیر شده و بر روی سطح ورقه می نشیند. آلومینیم تبخیری به صورت قطرات مایع جذب قطرات طلا می شود که به دلیل افزایش دما بوجود می آیند. این قطره ها علاوه بر اینکه به عنوان مراکز جوانه زنی برای تشکیل فاز جدید یعنی نیتريد آلومینیم عمل کرده و با جذب مولکولهای گاز وظیفه سرعت بخشیدن به فرایند تشکیل نانو سیمها را دارد، تعیین کننده قطر نانو سیمها نیز هستند به طوری که هر چه ضخامت لایه کاتالیست طلا بیشتر باشد، نانو سیمهای ضخیمتری بدست می آید. قطرات مایع طلا/آلومینیم مولکول های ازت، آمونیاک و نیتريد آلومینیم محیط را جذب می کنند و هسته های AIN برای رشد اولیه نانو سیمها را فراهم می کند. در این میان فرایند پخش جرمی^۳ باعث انتقال آلومینیم مایع از سطح زیرلایه به نوک نانو ساختار می شود و باعث رشد نانو سیمها می شود [3]. این مسئله خود شاهدهی بر پیش رفتن مکانیسم VLS نیز هست. البته باید دانست که می توان به همین شیوه ولی بدون نیاز به کاتالیست و فقط به کمک خواص خود کاتالیستی آلومینیم، نیتريد آلومینیم تهیه کرد به همین دلیل محققین مکانیسم VTCP را برای نیتريد آلومینیم پیشنهاد می کنند [4]. با توجه به مدت زمان رشد نانو سیمها (۹۰ دقیقه) انتظار داریم که این ساختارها بسیار طویل شده و در حد چند ده میکرون طول پیدا کنند. در صورتی که زمان رشد را به یک سوم کاهش دهیم، نانو سوزن یا نانومیله بدست می آید (شکل ۳). معمولاً دمای واکنش بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد باعث شکل گرفتن نانو میله

^۳ Mass Diffusion

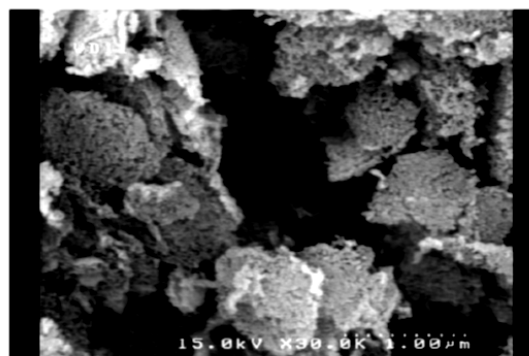
در صورت استفاده از فلزات واسطه (مانند مس و منگنز) و ایجاد آرایش در بلور، می توان از نانو ساختارهای نیتريد آلومینم گسیل نور سبز و قرمز نیز بدست آورد (این طیفها نشان داده نشده است). پس با توجه به توضیحات بالا و طیف رسم شده در شکل ۵ می توان از این ساختارها دیودهای نوری قرمز، سبز و آبی تهیه کرد.

نتیجه گیری

به کمک کوره الکتریکی و روش نشست بخار شیمیایی، سنتز موفق از نانوسیمهای نیتريد آلومینم بدست آمد. در این مقاله نشان دادیم که به کمک تغییر دادن پارامترهای فیزیکی مانند دما، زمان و شار گاز می توان شکل نهایی ساختار را تعیین کرد که این موضوع برای کاربرد های متفاوت این ساختارها بسیار حائز اهمیت است. از طرف دیگر با توجه به فرایند طی شده برای تهیه این نانوساختارها که روشی کم هزینه و صنعتی است و طیف گسیلی بسیار خوب آن در ناحیه مرئی، این مواد را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی به عنوان کاندیدای بسیار مهمی مطرح می نماید.

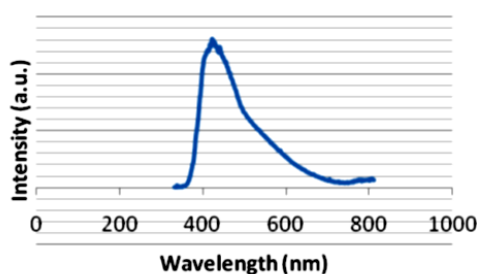
مراجع

- [۱] Y. Tang, H. Cong, Z. Wang, H.M. Cheng: "Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition": *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 171-175.
- [۲] C. Liu, Z. Hu, Q. Wu, X. Wang, Y. Chen, W. Lin, H. Sang, S. Deng, N. Xu: "Synthesis and field emission properties of aluminum nitride nanocones": *Appl. Surf. Sci.* **251** (2005) 220-224.
- [۳] J. Zheng, Y. Yang, B. Yu, X. Song, X. Li: "[0001] Oriented Aluminum Nitride One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Structure Evolution, and Electrical Properties": *ACS NANO* **2** (2008) 134-142.
- [۴] S.H. Shi, C.F. Chen, S. Chattopadhyay, Z.H. Lan, K.H. Chen, L.C. Chen: "Growth of Single-Crystalline Wurtzite Aluminum Nitride Nanotips with a Self-Selective Apex Angle": *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 781-786.
- [۵] S.C. Shi, S. Chattopadhyay, C.F. Chen, K.H. Chen, L.C. Chen: "Structural evolution of AlN nano-structures: Nanotips and nanorods": *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 152-157.
- [۶] X. Song, Z. Guo, J. Zheng, X. Li, Y. Pu: "AlN nanorod and nanoneedle arrays prepared by chloride assisted chemical vapor deposition for field emission applications": *Nanotechnology* **19** (2008) 115609-115614.
- [۷] F. Zhang, Q. Wu, X. Wang, N. Liu, J. Yang, Y. Hu, L. Yu, X. Wang, Z. Hu, J. Zhu: "6-Fold-Symmetrical AlN Hierarchical Nanostructures: Synthesis and Field-Emission Properties": *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 4053-4058.



شکل ۴: نانو ذرات نیتريد آلومینم که در شار گاز ۲۰۰ سی سی بر دقیقه شکل گرفته اند.

در بررسی خواص اپتیکی نانوسیمهای نیتريد آلومینم، دریافتیم که شدت پیک طیف گسیلی فتولومینسانس در نانساختارهای فوق در دمای اتاق بسیار بالاست که در زمینه قطعات اپتوالکترونیکی کاربرد فراوانی دارد. اگر چه که گاف نواری نیتريد آلومینم ۶.۲ الکترون ولت است اما گسیل اپتیکی نانو ساختارهای آن در ناحیه blue-UV قرار دارد. محققین این مسئله را به وجود نقصهای بلوری مانند تهی جای اتم نیتروژن در شبکه بلوری و ناخالصی های اکسیژن نسبت می دهند [۷]. نشانه وجود مورد دوم به وضوح در شکل ۱ دیده می شود. شکل ۵ یک نمونه از طیف گسیلی نانو سیم های سنتز شده نیتريد آلومینم را نشان می دهد.



شکل ۵: طیف گسیل اپتیکی نانوسیمهای سنتز شده نیتريد آلومینم در دمای اتاق.

Abstract

Via chemical vapor deposition and an electric tube furnace, a successful synthesis of different one dimensional nitride semiconducting nanoarchitectures was performed. To do so, a nitride semiconductor nanostructure growth system was designed. The system consists of an electric tube furnace, active and carrier gas capsules, steel tubes and valves, steel tube ends, alumina and quartz tubes, flow meters, a gas scrubber and the water bath circulator. The reactions occur between the starting materials of the alumina boat and the ambience which relates to a thermal chemical vapor deposition technique. The products are obtained from two different thermal regions, the middle section with a reaction temperature ranging from 950 °C-1250 °C and the tube ends with an approximate temperature of 50 °C. It is obvious that these thermal regions affect the final nanostructure geometry. The obtained structures were of aluminum nitride (AlN) and silicon nitride (Si₃N₄) semiconductors in the form of various nanocrystals e. g. nanoneedles, nanorods, micro urchins, nanowires, nanocages & nanoparticles. Some of these structures are in a quasi-aligned state while some are being reported for the first time (wired nanocages and nanochips). The data provided came from SEM, XRD, XRF, EDX and Photoluminescence analysis techniques. The analysis results provide valuable information dealing with structure morphology, crystal lattice, elemental composition and optical properties needed for growth mechanism identification. Product variety is the result of thermodynamic parameter regulation and control i. e. growth time, reaction temperature, active & carrier gas flow control, catalyst employment, substrate temperature, etc. Based on the obtained data, a growth mechanism is proposed. Our proposed growth mechanism is based on a series of physical processes and phenomena like the surface and mass diffusion processes, the Kirkendall effect and the VLS and VTCP growth mechanisms to name a few. It is shown that although aluminum nitride nanostructure formation is initially activated by the VLS mechanism, the VTCP mechanism will ultimately take over the growth process. As for silicon nitride, the nanostructures grew directly from the chemically treated silicon substrate to form a nanoneedle quasi-array. The provided growth technique is both simple and economical, which results in the incorporation of AlN nanostructures in LEDs and the installation of Si₃N₄ nanoneedles as AFM probes.



Department of Physics
Nanophysics & Condensed Matter Group
Nanophysics Master of Sciences Thesis

Investigation of the Nitride Semiconducting Nanowire Growth Mechanism

Mohammad Amin Gharavi

Supervised by:

Dr. Hamid Haratizadeh

July 2011
