

Реферат работы «Рост нитевидных кристаллов SnO₂»

Факультет Наук о Материалах

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

ст. 3 курса Ц.Б.Кочергинская

научные руководители: асп. 1-ого года Д.М.Иткис, чл.-корр. РАН Е.А.Гудилин

Введение

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению полупроводниковых металлооксидных материалов, обладающих большим соотношением площади поверхности к объему. Одним из наиболее интересных соединений такого класса является диоксид олова. SnO₂ обладает полупроводниковыми свойствами n-типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ при 300 К [1] и, в связи с этим, уникальными электрическими и оптическими характеристиками. Тонкие пленки диоксида олова широко используются в прозрачных проводящих электродах [2] и солнечных батареях [3], а легирование SnO₂ дает возможность получать материалы, обладающие хорошими сенсорными характеристиками. Сенсоры, чувствительными элементами в которых является допированный SnO₂, могли бы найти широкое применение как уникальные пороговые датчики, реагирующие на присутствие в атмосфере вредных для организма человека газов: CO и NO_x [4]. В ряде работ было показано, что увеличение соотношения площади поверхности к объему одномерных структур SnO₂ приводит к ощутимому изменению чувствительности сенсора [5]. Поэтому в последнее время все большее количество исследований посвящается изучению различных одномерных нано- и микро- стержней, палочек и вискероов диоксида олова. В этих работах нитевидные кристаллы SnO₂ получали спеканием с флюсами [6], гидротермальным методом [7], термическим разложением [8], методом быстрого окисления [9] и термическим испарением в вакууме или при температурах выше 1300°С [10-14].

В данной работе была предложена более простая методика, которая позволяет выращивать вискеры SnO₂ при температурах не выше 1050°С и атмосферном давлении в присутствии платины и олова. Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о механизме роста кристаллов, который до сих пор окончательно не ясен и обсуждается в литературе [15]

Мотивация

Сочетание сенсорных и рекордных механических характеристик вискероов представляет особый фундаментальный и практический интерес. А возможности химической модификации (легирования), модификации поверхности кристалла, а также наноструктурирования для увеличения удельной поверхности делает данную работу

действительно актуальной в связи с возросшей в последнее время потребностью в миниатюрных пороговых датчиках и эмитирующих устройствах для вакуумной микроэлектроники. С фундаментальной точки зрения интересно исследование *механизмов роста вискеро* (*1D системы*).

Цели работы

- *Исследование особенностей роста вискеро*
- *Исследование возможности использования нитевидных кристаллов SnO₂ в качестве чувствительных элементов для создания пороговых датчиков*

Задачи

- *Синтез нитевидных кристаллов SnO₂*
- *Оптимизация методики синтеза для увеличения выхода продукта*
- *Исследование особенностей роста вискеро в зависимости от используемых пластинок*
- *Исследование механизмов роста вискеро*
- *Исследование структурирования вискеро в зависимости от ориентации подложки*
- *Исследование сенсорных свойств нитевидных кристаллов*

Методика эксперимента

Синтез нитевидных кристаллов SnO₂ проводили путем термического испарения SnO в токе азота с примесью кислорода. Прекурсор SnO получали по следующей схеме: коммерческий SnO₂*2H₂O растворяли в минимальном количестве горячей HCl, с последующим добавлением насыщенного раствора Na₂CO₃ до pH > 7; выделяющийся при этом белый осадок оксогидрата олова (II) нагревали под маточным раствором в течение 2-3 часов при температуре 110°C, при этом происходило количественное превращение оксогидрата в сине-черный с металлическим блеском оксид олова(II) [16]; полученный продукт тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 110°C.

Алундовую лодочку с приготовленным таким образом порошком SnO помещали в горячую зону трубчатой печи (Nabertherm), синтез проводили в токе азота (100 sccm) согласно температурному режиму, подобранному экспериментально (**рис.1а**). Схема синтеза представлена на **рис.1б**. В экспериментах использовали металлические пластинки Sn и Pt, которые помещали в более холодную зону, осаждение продуктов при этом происходило на стенки лодочки и на поверхность металлических пластинок.

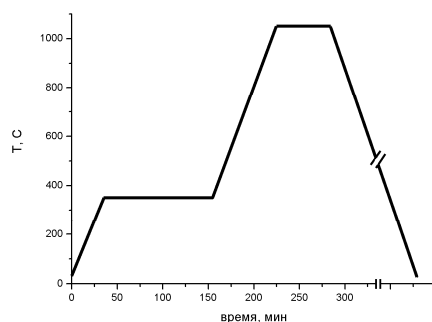


Рис.1а температурная схема, подобранная в процессе работы для увеличения выхода продукта

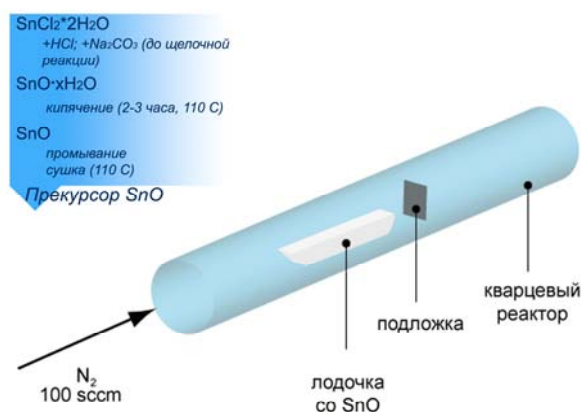


Рис.1б Схема синтеза прекурсора SnO и нитевидных кристаллов SnO₂

Высокотемпературная микроскопия проводилась на оптическом микроскопе Nikon Eclipse 600 POL с приставкой Linkam TS1500. При этом осаждение продуктов происходило на сапфировую подложку, а температурный режим состоял из быстрого нагрева со скоростью 50°C/мин до температуры 1050°C и последующей выдержкой при этой температуре в течение 20 минут.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, оснащенный рентгеновским спектрометром для микроанализа (Oxford Instruments, Inca).

РФА проводился при помощи электронной библиотеки PDF2. Дифрактограммы регистрировались на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (излучение CuK α , диапазон углов 2θ 20 ÷ 80°, шаг 0,5°).

Результаты и их обсуждение

Оптимизация температурного режима

Изотермическое испарение прекурсора SnO в стандартном режиме, состоящем из нагрева до 1050°C со скоростью 10°C/мин и последующей выдержки при этой температуре в

течение 1 часа, в токе азота приводило к осаждению продуктов на стенки лодочки, но выход продукта в этих экспериментах оказывался слишком мал. Для увеличения выхода температурный режим был оптимизирован. Основываясь на данных о температуре начала диспропорционирования SnO на Sn и SnO₂ [16], был добавлен дополнительный этап выдержки при 250°C ÷ 400 °C. В результате ряда опытов экспериментально было показано, что оптимальным режимом является рост при температуре 1050°C с предварительным прогревом прекурсора при 350°C (**рис. 1а**). Выход продукта при этом вырос приблизительно в 70 раз.

Рост кристаллов в экспериментах с добавлением пластинок металлических Sn и Pt

Из работ [17-19] известно, что рост протяженных микро- и нанокристаллов оксида олова может инициироваться на поверхности поликристаллических золотых подложек. В данной работе изучалась способность Sn и Pt катализировать рост вискеров. В качестве подложек были выбраны оловянные и платиновые пластинки, причем морфология продуктов в существенной степени определялась подложкой. На **рис. 2** изображена микрофотография образцов, полученных в синтезах с добавлением металлического олова. В результате экспериментов были получены сильноразветвленные, изогнутые нитевидные кристаллы длиной от десятков микрон до нескольких миллиметров и диаметром в интервале от нескольких нанометров до нескольких микрон.

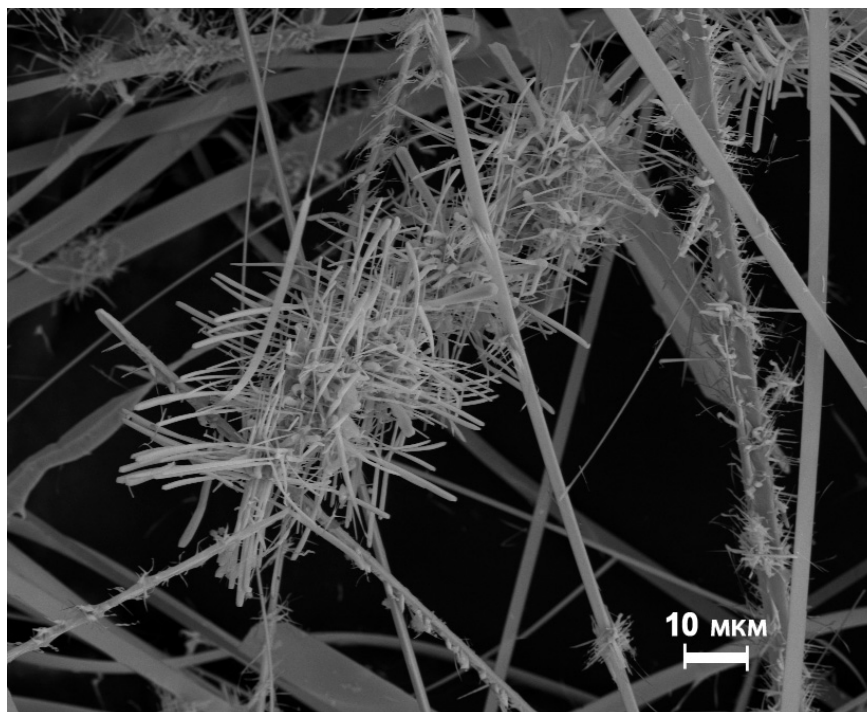


Рис.2 Микрофотография образцов, полученных в результате экспериментов с добавлением металлического олова

Предположительно рост кристаллов осуществлялся по механизму «Пар-Жидкость-Кристалл» [15], схема которого изображена на **рис. 3**. Испарение металлического Sn в

холодной зоне приводило к образованию в реакционном пространстве капель олова, играющих роль зародышей для роста будущих кристаллов. Пары ростового компонента SnO_2 , возникающие в результате диспропорционирования SnO в газовой фазе, током азота переносились в более холодную зону, где они растворялись в каплях металлического олова и транспортировались через жидкую фазу к телу растущего кристалла.

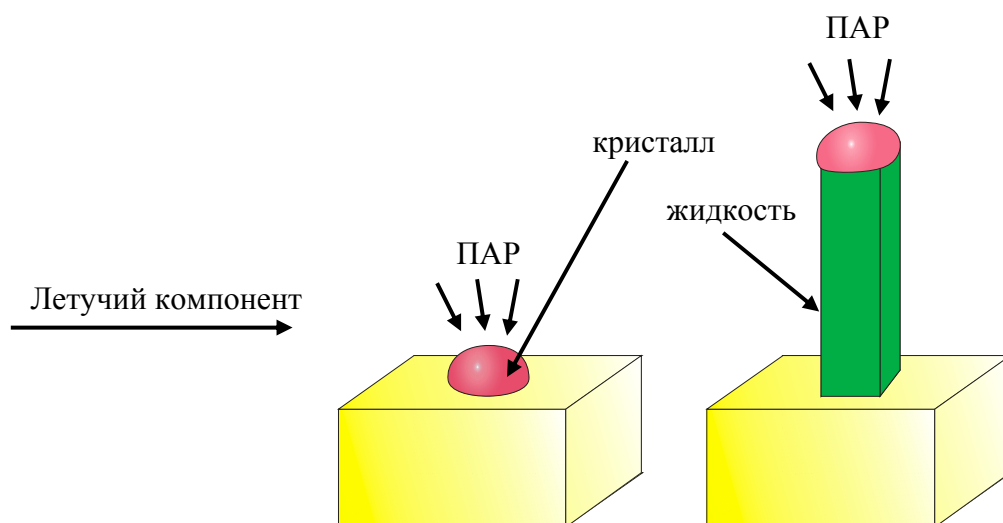


Рис.3 Рост нитевидных кристаллов по механизму ПЖК. σ - поверхностные энергии межфазных границ

Рост разветвленных кристаллов просто объясняется в рамках такой модели: имеющиеся в газовой фазе пары олова конденсируются не только на боковых стенках лодочки, но и на поверхности уже выросших вискеро́в, что приводит к росту новых кристаллов на поверхности уже сформировавшихся.

На **рис. 4** приведены данные рентгеновской дифракции перетертых вискеро́в SnO_2 . Все отражения были отнесены к тетрагональной модификации SnO_2 (карточка PDF-2 №77-447).

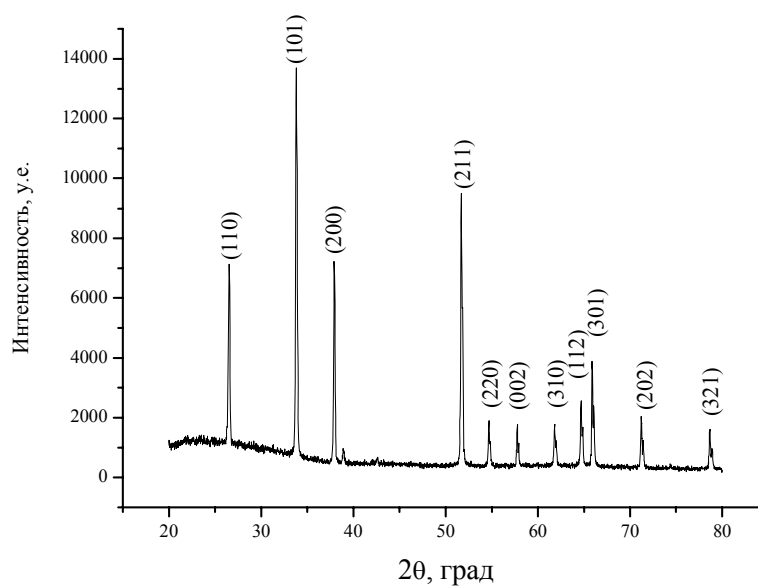


Рис.4 Данные РФА свидетельствуют о росте кристаллов состава SnO_2 , тетрагональной модификации рутил.

Осаждение на платиновую подложку привело к образованию продуктов, микроструктура которых показана на **рис. 5**. Следует отметить, что в данных экспериментах были получены практически гладкие и малоразветвленные кристаллы. В связи с тем, что в условиях эксперимента капля платины не образуется (температура плавления Pt 1768°C), зародышами образования кристаллов являлись сконденсировавшиеся в холодной зоне (на поверхности платиновой пластинки) капли олова, образующиеся в результате диспропорционирования прекурсора. Очевидно, что в экспериментах с Pt зародышей образуется значительно меньше чем в экспериментах с добавлением Sn, при этом смачиваемость в системе расплав-металл значительно выше, чем на границе расплав-оксид. В связи с этим можно предположить, что капли предпочтительно конденсировались на платиновой подложке, а не на уже выросших вискерах.

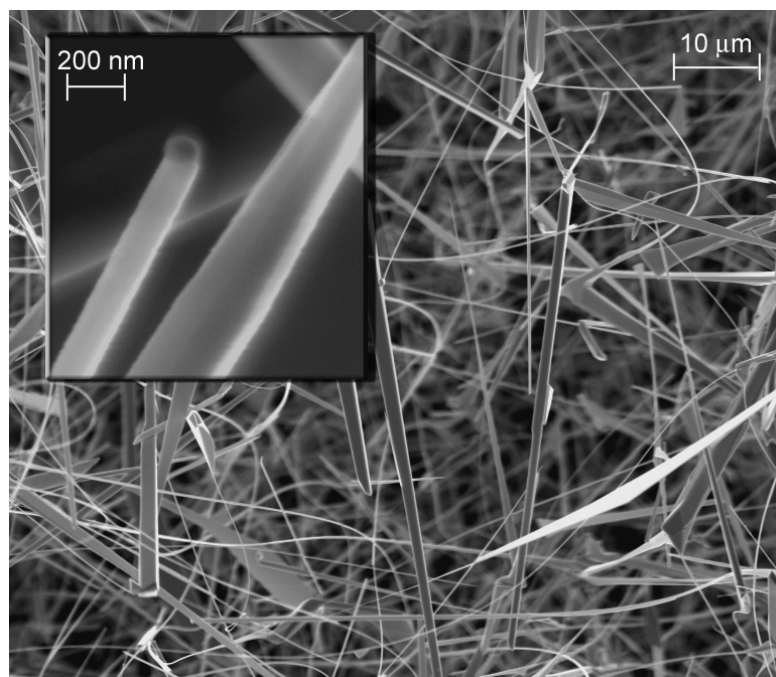


Рис.5 Микрофотография образцов, синтезированных в экспериментах с Pt. На вставке изображение вискеро́в, на концах которых видны застывшие капли, свидетельствующие о росте кристаллов по механизму ПЖК

Методом РСМА показано, что Pt практически отсутствует в составе полученных на платиновой подложке вискеро́в (**рис. 6**). При этом интересно отметить, что на поверхности платиновой образуется пленка олова. На концах некоторых вискеро́в видны застывшие капельки (**рис. 5**), что является наиболее ярким свидетельством в пользу гипотезы о росте кристаллов по механизму ПЖК.

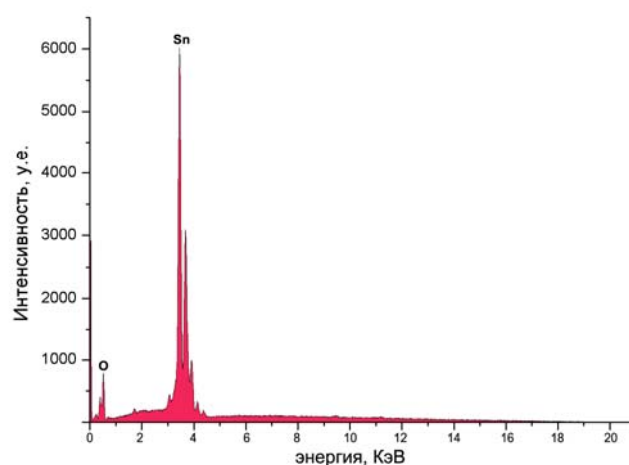


Рис.6 РСМА спектр полученных вискеро́в. Интенсивности даны в условных единицах

Рост кристаллов в экспериментах в высокотемпературной приставке для оптического микроскопа

В работе была предпринята попытка изучения механизма роста кристаллов при помощи высокотемпературной оптической микроскопии. Синтез проводили в специальной приставке для оптического микроскопа, осаждение продуктов происходило на сапфировую подложку. При этом на более холодной поверхности сапфировой пластинки наблюдался рост вискероидов *in situ* (рис. 7).

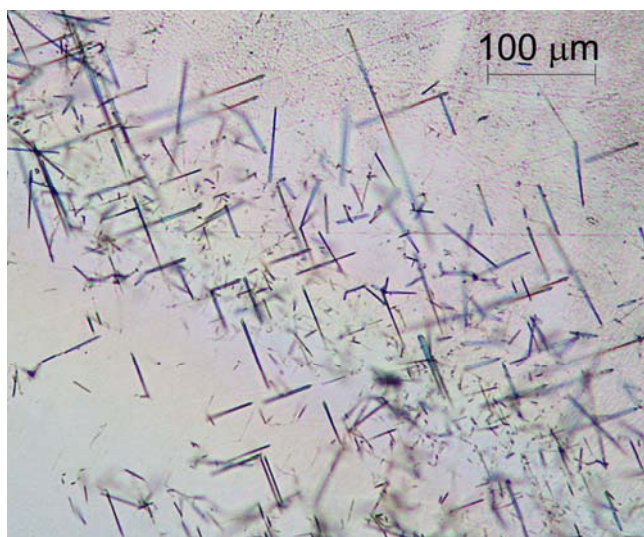


Рис.7 Оптическая микрофотография вискероидов, выращенных на сапфире

На рис. 8 видно, что конец вискера имеет область, покрытую материалом, отличным от материала тела вискера. Стоит обратить внимание, что данная область имеет более низкую температуру, по сравнению с остальной частью вискера. Этот вывод можно сделать на основании меньшей интенсивности свечения концевой области. Предположительно, данная область представляет собой растекшуюся каплю металлического олова.

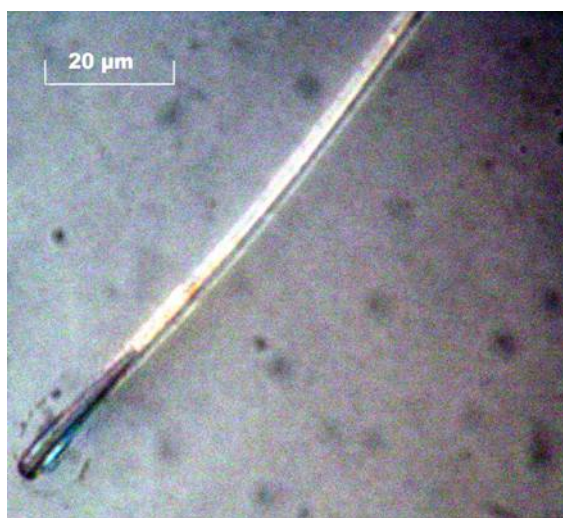


Рис.8 Оптическая микрофотография растущего на сапфире вискера, сделанная при высокой температуре

Авторы [13] наблюдали рост нитевидных кристаллов SnO_2 перпендикулярно подложке Al_2O_3 и объясняли этот факт, ссылаясь на механизм «Пар-Жидкость-Кристалл». В данной работе был получен совсем другой результат: вис커еры росли не перпендикулярно сапфировой пластине, а ориентировались на поверхности, причем рост вискеро́в происходил в двух предпочтительных ориентациях (рис. 7). Учитывая тот факт, что вискеро́в в диаметре достигают нескольких микрометров, а по данным АСМ средняя шероховатость поверхности сапфировой пластины составляет не более нескольких нанометров влиянием дефектов поверхности на рост кристаллов можно пренебречь. Сапфир относится к одной из разновидностей корунда (т.е. Al_2O_3), и кристаллизуется в тригональной сингонии. Объяснить рост кристаллов в плоскости подложки механизмом ПЖК пока не представляется возможным. Более подробное исследование процессов роста вискеро́в SnO_2 на сапфире будут посвящены наши следующие работы.

Сенсорные свойства нитевидных кристаллов SnO_2

Сенсорные свойства вискеро́в были охарактеризованы путем измерения изменения сопротивления пучка нитевидных кристаллов, синтезированных в экспериментах с добавлением олова, при введении паров двуокиси азота в измерительную камеру (рис.9). Эта зависимость хорошо согласуется с уже имеющимися данными по сенсорной чувствительности нитевидных кристаллов SnO_2 [20].

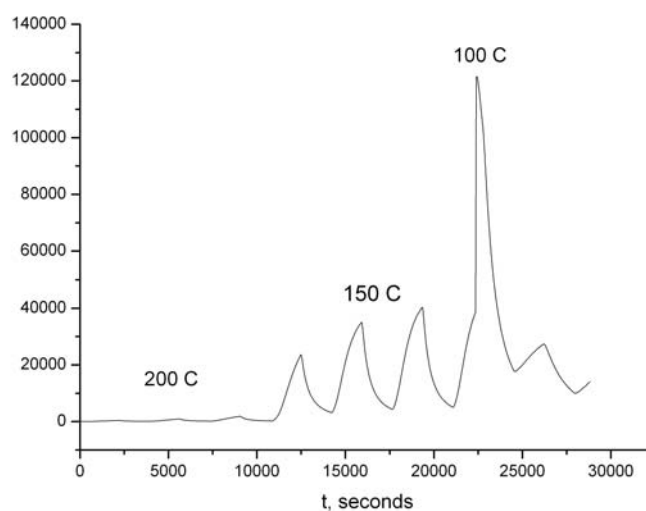


Рис.9 Измерение сенсорных свойств нитевидных кристаллов SnO_2 на NO_2

Выводы и планы

- ***Предложена методика выращивания вискеро́в SnO_2 термическим испарением SnO в инертной атмосфере***

- *Выращены нитевидные микрокристаллы SnO₂ со структурой рутила, предположительно, рост происходит по механизму ПЖК*
- *Прослежена зависимость морфологии и ориентации вискеров в зависимости от используемых подложек.*
- *Полученные нитевидные кристаллы обладают сенсорными свойствами на NO_x*
- *Планируется дальнейшее исследование электрофизических и сенсорных свойств вискеров, а также влияние легирования вискеров на эти свойства*

Список литературы

1. C. Kilic, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 095501.
2. B.G. Lewis, D.C. Paine, MRS Bull. 25 (2000) 22.
3. H.L. Hartnagel, A.L. Dewar, A.K. Jain, C. Jagdish, Semiconducting Transparent Thin Films, IOP Publishing, Bristol, 1995.
4. A. Mandelis, C. Christofides, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices, Wiley, New York, 1993.
5. Wolfgang Gopel, Klaus Dieter Shierbraum/SnO₂ sensors: current status and future prospects / Sensors&Actuators B 26-27 (1995).
6. Wenzhong Wang, Congkang Xu, a Xiaoshu Wang/ Preparation of SnO₂ nanorods by annealing SnO₂ powder in NaCl flux/journal of material chemistry 9th March (2002)
7. Wei Zhu, Wenzhong Wang / Fabrication of ordered SnO₂ nanotube arrays via a template route/ Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 127–130
8. C. Xu, G. Xu, Y. Liu, X. Zhao, G. Wang, Scr. Mater. 46 (2002) 789.
9. X.L. Ma, Y. Li, Y.L. Zhu, Chem. Phys. Lett. 376 (2003) 794.
10. Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, Science 291 (2001) 1947.
11. Y. Chen, X. Cui, K. Zhang, D. Pan, S. Zhang, B. Wang, J.G. Hou, Chem. Phys. Lett. 369 (2003) 16.
12. J.-S. Lee, S.-K. Sim, B. Min, K. Cho, S.W. Kim, S. Kim, J. Crystal Growth 267 (2004) 145.
13. S. Budak, G.X. Miao/Growth and characterization of single crystalline tin oxide (SnO₂) nanowires/ Journal of Crystal Growth 291 (2006) 405–411
14. Yongsheng Zhang, Ke Yua, Guodong Li/ Synthesis and field emission of patterned SnO₂ nanoflowers/ Materials Letters 60 (2006) 3109–3112
15. R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4, 89 _1964_.
16. Руководство по неорганическому синтезу под ред. Г.Брауэра, том 3, М.:Мир, 1985
17. C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindraj, Prog. Solid State Chem. 31 (2003) 5.
18. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Adv. Mater. 15 (2003) 353.
19. M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Annu. Rev. Mater. Res. 34 (2004) 83.
20. S. Lettieri, A. Bismuto, P. Maddalena/ Gas sensitive light emission properties of tin oxide and zinc oxide nanobelts/ Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1457–1460