

05;06

## **Морфология нанокристаллов оксида олова, полученных методом газотранспортного синтеза**

© С.В. Рябцев, Н.М.А. Хадия, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
Департамент физики, Факультет естественных наук,  
Сохаджский Университет, 82524, Сохадж, Египет

Поступило в Редакцию 22 декабря 2010 г.

Обсуждаются технологические режимы газотранспортного синтеза нитевидных нанокристаллов оксида олова. Экспериментально установлена зависимость морфологии кристаллов  $\text{SnO}_2$  от состава исходной шихты, состава газа-носителя и степени пресыщения паробразного материала в зоне роста кристаллов. В результате газотранспортного синтеза были получены фракталоподобные, объемные монокристаллы, лентовидные и нитевидные кристаллы с диаметром нитей от 1000 до 50 nm.

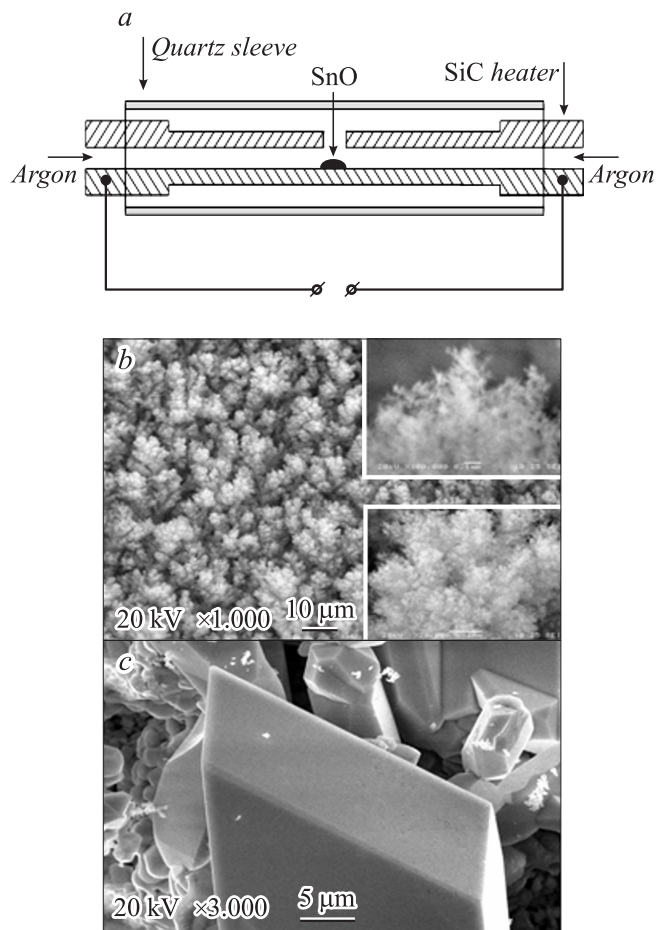
В настоящее время большое внимание уделяется изучению полупроводниковых металлооксидных материалов, обладающих большим соотношением площади поверхности к объему. Одним из наиболее интересных соединений такого класса является диоксид олова.  $\text{SnO}_2$ , представляющий собой полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3.6 eV при 300 K [1] и обладающий уникальными электрическими и оптическими характеристиками. Тонкие пленки диоксида олова широко используются при производстве прозрачных проводящих электродов [2] и солнечных батарей [3], а легирование  $\text{SnO}_2$  дает возможность получать материалы, обладающие хорошими сенсорными характеристиками.

Сенсоры, в которых чувствительным элементом является легированный  $\text{SnO}_2$ , могли бы найти широкое применение как уникальные пороговые датчики, реагирующие на присутствие в атмосфере вредных для организма человека газов:  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$  [4]. В нашей работе предлагается более простая методика, которая позволяет выращивать нитевидные кристаллы (НК)  $\text{SnO}_2$  при температурах выше  $1050^\circ$  и атмосферном давлении; в качестве газа-носителя во всех случаях использовался аргон с примесью кислорода ( $\sim 0.01\%$ ) и ( $\text{SnO}$  или  $\text{SnO}_2$ ). Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о механизме роста кристаллов, который до сих пор окончательно не ясен и обсуждается в литературе [5].

В основном газотранспортный синтез проводят в трубчатых печах, в потоке аргона с примесью кислорода ( $\sim 1\text{--}5\%$ ) и при пониженном давлении ( $\sim 200\text{--}400$  mm Hg) газовой среды [6,7]. В качестве источника паров  $\text{SnO}_x$  используется алундовый ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) тигель с загруженным в него  $\text{SnO}$ . Нагрев трубчатой печи осуществляется внешним нагревателем.

Исследование микроструктуры и контроль химического состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником JSM-6380LV, оснащенный рентгеновским спектрометром для микроанализа (Oxford Instruments, Inca). Дифрактограммы регистрировались на дифрактометре DRON 4 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , диапазон углов  $2\theta$   $20\text{--}70^\circ$ , шаг  $0.5^\circ$ ). РФА проводился при помощи электронной библиотеки PDF 2.

На основе анализа литературных данных по технологии получения НК среди многих технических параметров газотранспортного синтеза мы выделили следующие, оказывающие наибольшее влияние на морфологию нанонитей: материал, служащий источником паров (используют  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{Sn}$  и их комбинации); температура источника паров (от  $1000$  до  $1300^\circ\text{C}$ ); газотранспортная среда (чистый  $\text{Ar}$  и  $\text{Ar}$  с малой контролируемой примесью  $\text{O}_2$ ); давление газотранспортной среды (от атмосферного до нескольких mm Hg); скорость потока газа-носителя; температура подложки с ростовыми затравками (от  $700$  до  $1100^\circ\text{C}$ ); градиент температуры между источником паров и подложкой. Для получения НК необходимого качества указанные выше параметры варьировались в различных комбинациях друг с другом. Остальные эксперименты проводились в установке, разработанной на основе силитового нагревателя (рис. 1, а).



**Рис. 1.** Конструкция печи (*a*) и морфология кристаллов SnO<sub>2</sub>, полученных методом газотранспортного синтеза в различных технологических условиях (*b*, *c*).

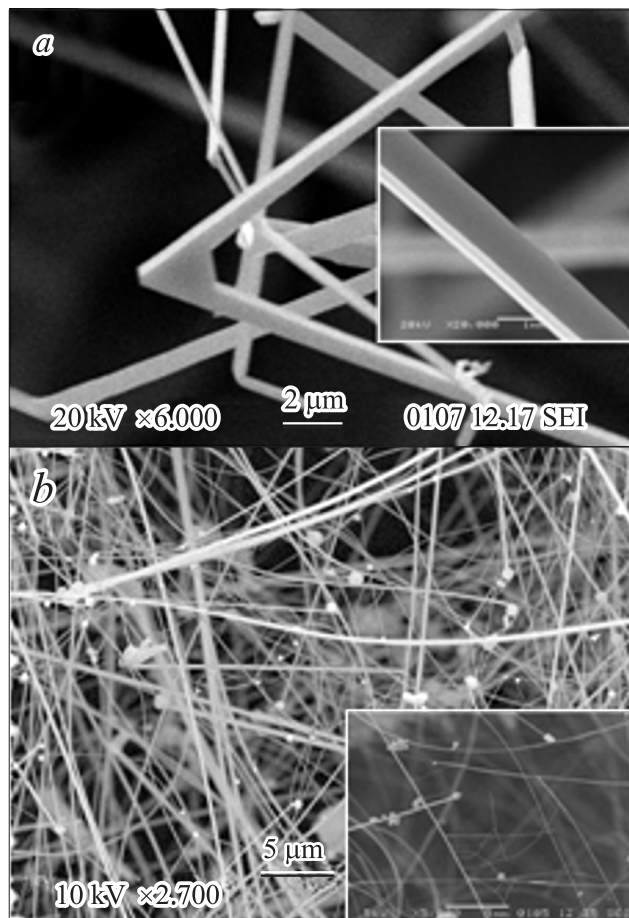
В первом эксперименте в качестве исходного реагента использовался коммерческий реактив SnO<sub>2</sub> чистотой 99.9%. Порошкообразный реактив возгонялся при температуре 1400°C в силиконовой печи (рис. 1, *a*) (при более низких температурах возгонки не происходило). Поток

аргона высокой чистоты (99.999%) переносит парообразный  $\text{SnO}_2$  из зоны испарения в зону конденсации. В результате газотранспортного переноса образовался дендритный конденсат с фрактальной структурой. РЭМ-изображение конденсата приведено на рис. 1, *b*.

Эксперимент был повторен, но в следующем синтезе источником паров служил порошкообразный  $\text{SnO}$ . В качестве газа-носителя использовался аргон с примесью 0.5% кислорода, который в данном случае необходим для доокисления  $\text{Sn}$ , которое является продуктом реакции диспропорционирования  $\text{SnO}$ . Температура возгонки  $\text{SnO}_x$  составляла  $1200^\circ\text{C}$ , так как давление паров  $\text{SnO}$  и металлического олова выше, чем для  $\text{SnO}_2$ . Подложка с затравками располагалась в температурной зоне  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . После окончания синтеза вокруг тигля на поверхности силитового нагревателя были обнаружены хорошо ограненные кристаллы  $\text{SnO}_2$  с размерами в доли миллиметров (рис. 1, *c*). На подложке не обнаружилось ни конденсата, ни следов ростовых затравок, что может свидетельствовать о слишком высокой температуре подложки. При температуре подложки  $\sim 1100^\circ\text{C}$  островки олова были испарены, а материал подложки ( $\text{Si}$ ) и его фактура (полированная поверхность) создали менее благоприятные условия для кристаллизации  $\text{SnO}_2$ , чем поликристаллическая поверхность силитового стержня.

В третьем эксперименте подложка с ростовыми затравками располагалась в температурной зоне  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Температурные условия источника паров были такие же, как в предыдущем эксперименте. После окончания синтеза кроме кристаллов на поверхности тигля были обнаружены несколько отдельных хорошо ограненных кристаллитов балочного типа длиной до 0.5 mm и диаметром около  $1\ \mu\text{m}$  (рис. 2, *a*). Ростовые затравки на подложке не сохранились, связь между ними и выросшими кристаллитами не обнаружилась. Предположительно, кристаллиты выросли на дефектах подложки типа царапин и т.п. по механизму роста „пар–кристалл“. Металлических капель, свойственных механизму роста „пар–жидкость–кристалл“, на концах кристаллитов не наблюдалось.

Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что температурные условия конденсации, приводящие к росту нитевидных кристаллов по механизму „пар–жидкость–кристалл“, по-видимому, лежат в области от  $1000^\circ\text{C}$ . Источником паров, приводящих к такому росту, должен быть  $\text{SnO}$ , так как в результате реакции диспропорционирования образуются  $\text{SnO}_2$ , являющийся основ-



**Рис. 2.** Морфология кристаллов  $\text{SnO}_2$ , полученных методом газотранспортного синтеза в различных технологических условиях.

ным строительным материалом нанонити, и металлическое олово, обеспечивающее подпитку расплавленной металлической капле на растущем конце нити. При отсутствии источника металлического олова материал ростовой затравки (Sn) быстро истощится, так как олово при

температурах около  $1000^{\circ}\text{C}$  будет постепенно растворяться в материале растущей нити ( $\text{SnO}_2$ ), что следует из диаграммы состояния системы олово–кислород.

Все последующие эксперименты по газотранспортному синтезу были проведены при температуре источника паров  $1200\text{--}1150^{\circ}$ . Для различных температурных условий конденсации паров  $\text{SnO}_x$  был получен ряд образцов с различным форм-фактором. Конденсация паров происходила главным образом на поверхности тигля в температурной зоне от  $1100$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Кристаллы, представленные на рис. 2, *b*, были получены при температуре источника паров  $1200^{\circ}\text{C}$ . В отличие от ранее полученных образцов на концах выращенных нитей ясно видны металлические ( $\text{Sn}$ ) шарики, что указывает на другой механизм роста кристаллов, а именно механизм „пар–жидкость–кристалл“. Состав шариков на концах нитей определен с помощью рентгенофазных исследований.

Изменение концентрации кислорода в газе-носителе позволяет также влиять на диаметр растущих  $\text{SnO}_2$  нитей. При уменьшении концентрации кислорода до уровня  $\sim 0.1\%$  ( $T \sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) были получены нити  $\text{SnO}_2$  диаметром в несколько  $\mu\text{m}$  и шарики  $\text{Sn}$  до  $10\mu\text{m}$ . Этот факт можно объяснить тем, что кислорода в газе-носителе не достаточно для поддержания стационарного процесса — доставки  $\text{Sn}$  из паровой фазы или/и его образования из паров  $\text{SnO}$  (реакция диспропорционирования) и его окисления. В результате размер шарика постоянно увеличивается, начиная с момента начала синтеза. Диаметр растущей нити  $\text{SnO}_2$ , как было отмечено в литературном обзоре, зависит от размера металлического шарика и зоны роста, расположенной на границе расплавленного олова и конца  $\text{SnO}_2$  нити.

В случае конденсации паров  $\text{SnO}_x$  на более удаленных областях тигля от места испарения, т.е. температурной зоне ниже  $1000^{\circ}\text{C}$ , образуются новые боковые центры нуклеации. Они дают старт для роста боковых нитей.

Таким образом, в результате выполненных исследований удалось достигнуть следующих результатов:

Разработана оригинальная конструкция установки для газотранспортного синтеза нитевидных кристаллов на основе  $\text{SiC}$  нагревательного элемента, который одновременно служит и тиглем для испарения  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}$ .

Синтезированы различные нанокристаллические формы  $\text{SnO}_2$ , в том числе нитевидные. Установлено, что их рост происходит по механизму „пар–жидкость–кристалл“.

Прослежена зависимость морфологии и ориентации НК в зависимости от используемых подложек.

Планируется дальнейшее исследование электрофизических и сенсорных свойств вискерсов, а также влияние легирования вискерсов на эти свойства.

## Список литературы

- [1] *Kilic C., Zunger A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 095501–095504.
- [2] *Lewis B.G., Paine D.C.* // MRS Bull. 2000. V. 25. P. 22–27.
- [3] *Hartnage H.L., Dewar A.L., Jain A.K., Jagadish* // Semiconducting Transparent Thin Films. Bristol: IOP Publishing, 1995. P. 358–366.
- [4] *Mandelis A., Christofides C.* Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices. New York: Wiley, 1993. P. 125.
- [5] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89–91.
- [6] *Wang Z.L.*, // Annu. Rev. Phys. Chem. 2004. V. 55. P. 159–196.
- [7] *Zanotti L., Zha M.* // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. N 10–11. P. 932–936.