



رشد منظم و عمودی نانو میله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکانی لایه‌نشانی شده با اکسید قلع آلیایده شده با فلئور به روش نبولایزر

امیرقاسمی کردلر، جواد کوهسرخ*^{*}

آزمایشگاه ساخت ادوات پیشرفته میکرو و نانو، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۹
بازنگری: ۱۳۹۹/۱۱/۰۷
پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۰۷
ارائه آنلاین: ۱۴۰۰/۰۲/۱۱

کلمات کلیدی:

نانومیله‌های اکسید تیتانیوم
نبولایزر
افشانه داغ
هیدروترمال
مقاومت سطحی

خلاصه: در این مقاله، لایه‌های اکسید قلع آلیایده شده با فلئور به عنوان الکتروود و بذر رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش لایه‌نشانی افشانه داغ مبتنی بر تکنیک نبولایزر بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکان ایجاد شده است. لایه‌نشانی این لایه روی لایه اکسید قلع آلیایده شده با فلئور از اهمیت بالایی برای ساخت نانوترانزستورهای مبتنی بر باریوم تیتانات است که در این مقاله از دو روش نبولایزر و هیدروترمال استفاده شده است. تأثیر دمای لایه‌نشانی و همچنین حجم نبولایزر در مقاومت سطحی لایه‌ها توسط دستگاه چهار پروب مورد بررسی قرار گرفته است و همچنین نمونه‌ها تحت یک شرایط هیدروترمال یکسان به منظور رشد نانومیله‌ها قرار گرفتند و شکل ظاهری نانوساختارها رشد کرده بر روی لایه‌های ساخته شده توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. چسبندگی لایه‌ها در این حوزه نیز اهمیت بالایی دارد و به عنوان یکی از پارامترهای مهم در فرآیند هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که با این روش، نانومیله‌ها روی دیواره‌های ساختار میکرو ماشینکاری رشد پیدا کرده است که می‌تواند باعث افزایش کیفیت ادوات مبتنی بر این ساختارها باشد. در این مقاله با استفاده از روش نبولایزر به مقاومت‌های سطحی پایین تا $11 \Omega/cm^2$ دست پیدا شد.

۱- مقدمه

هیدروترمال از جمله زیر لایه، دما، مدت زمان و همچنین میزان اسیدی بودن محلول رشد تاثیرگذار است [۱۱، ۱۰، ۸]. آقای کومار و همکارانش در سال ۲۰۱۰ به بررسی رشد نانو میله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زیرلایه‌های مختلف از جمله شیشه، اکسید سیلیکان، اکسید قلع آلیایده شده با فلئور، اکسید قلع آلیایده شده با ایندیم، پرداختند و به این نتیجه رسیدند که جهت‌گیری و شکل‌گیری نانومیله‌ها به شدت وابسته به زیر لایه است از آنجا که ساختار اکسید قلع آلیایده شده با فلئور همانند اکسید تیتانیوم چهاروجهی است و اختلاف ثابت شبکه در اکسید قلع آلیایده شده با فلئور و دی‌اکسید تیتانیوم روتایل حدود ۲ درصد است این اختلاف است که منجر به رشد منظم و عمودی و جهت‌دار نانومیله‌های بر روی لایه اکسید قلع آلیایده شده با فلئور می‌شود [۱۱]. لایه‌های شفاف و رسانای اکسید قلع آلیایده شده با فلئور یک نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی پهن است و از ویژگی‌های منحصر به فردی برخوردار هستند و روش‌های لایه‌نشانی مختلفی برای اکسید قلع

اکسید تیتانیوم یک نیمه‌هادی با شکاف باند پهن ($E_g = 3 \text{ eV}$ گاف انرژی) و از خواص الکتریکی، نوری، فتوکاتالیستی و پایداری شیمیایی خوبی برخوردار هستند و در شکل‌های مختلفی مانند نانومیله‌ها [۱]، نانولوله‌ها [۲] و نانوذرات [۳] قابل رشد هستند و کاربردهای وسیعی در ساخت سنسورهای گازی [۴]، سلول‌های خورشیدی رنگ‌دانه‌ای [۵] و همچنین ساخت نانو ژنراتورهای پیزوالکتریک مبتنی بر نانومیله‌های باریوم تیتانات [۶] است. نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش‌های مختلفی از جمله اکسایش آندی [۷]، هیدروترمال [۸] و تمپلیت [۹] و ... رشد داده می‌شوند در بین این روش‌ها، هیدروترمال یک روش ساده و مقرون به صرفه و امکان کنترل در شکل ظاهری نانومیله‌ها را ایجاد می‌کند و عموماً در فرآیند هیدروترمال پیش‌محلول رشد نانومیله‌ها که متشکل از آب دی‌نیزه، هیدروکلریک اسید و پیش‌ماده تیتانیوم است تحت حرارت‌دادن آن در اتوکلاو رشد صورت می‌گیرد. پارامترهای متعددی در رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش

- 1 Fluorine doped tin oxide(FTO)
- 2 Indium tin oxide

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: moaven@um.ac.ir

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمائید.



جدول ۱. فرآیندهای ساخت به ترتیب مراحل

Table 1. Fabrication Steps

مرحله	فرآیند	توضیحات
۱	شستشو	قرارگیری سیلیکان در ۲ محلول تحت دما جهت تمیزکاری سطح سیلیکان
۲	لایه‌نشانی کروم	لایه‌نشانی به ضخامت ۲۰۰ نانومتر توسط دستگاه تبخیر حرارتی به منظور ایجاد ماسک کروم
۳	لیتوگرافی و زدایش کروم	مبتنی بر لایه‌نشانی فتورزیست، نوردهی، ظاهرسازی، زدایش و ایجاد طرح بر روی کروم
۴	(زدایش عمودی)	جهت زدایش عمق سیلیکان به ارتفاع ۲۰ میکرومتر
۵	لایه‌نشانی اکسید قلع آلاینده‌شده با فلوتور	به‌عنوان بذر رشد عمودی و منظم نانومیله‌ها به روش افشانه داغ لایه‌نشانی شده
۶	هیدروترمال	قرارگیری نمونه‌ها در درون اتوکلاو حاوی محلول رشد تحت دما به منظور رشد نانومیله‌ها

دما و نحوه انتقال حرارت به زیر لایه از اهمیت بالایی برخوردار است که در این مقاله به آن پرداخته شده‌است.

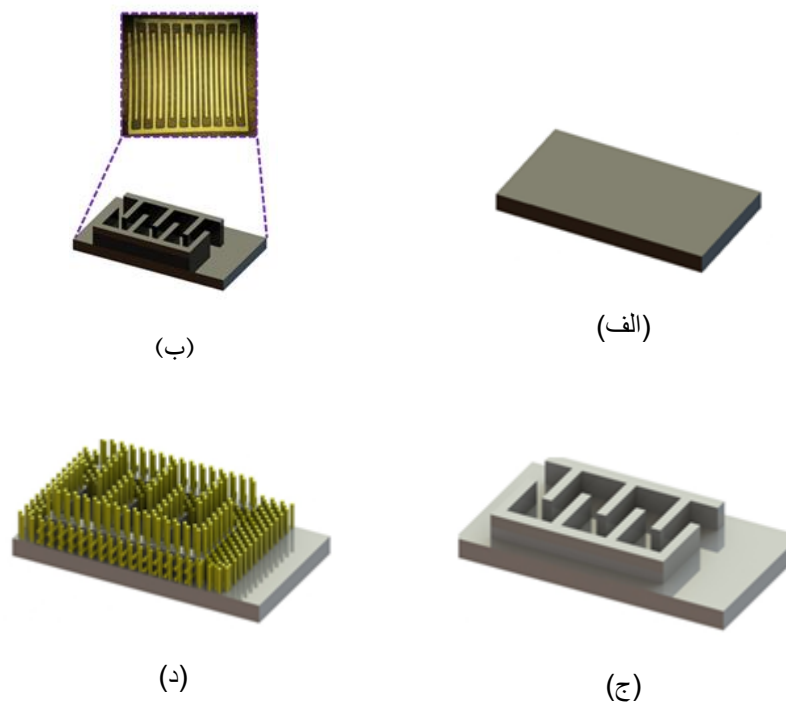
۲- فرایند رشد

فرآیند ساخت قطعه در جدول ۱ و به‌صورت گرافیکی در شکل ۱ نشان داده شده‌است.

در ابتدا فرآیند از محلول شستشو^۲ برای ازبین‌بردن مواد اضافی بر روی سیلیکان استفاده شد که شامل دو محلول با عملیات ایجاد کمپلکس و اکسایش است، محلول اول محلولی با پی هاش بالا شامل (آب: آب اکسیژنه: آمونیاک، با نسبت ۱:۵:۱) است که نمونه‌ها را در دمای 80°C به مدت ۱۰ دقیقه در این محلول قرار گرفتند و محلول دوم محلولی با پی هاش کم است که شامل (آب: آب اکسیژنه: اسید کلردریک، با نسبت ۱:۶:۱) است که در دمای 80°C به مدت ۲۰ دقیقه در آن قرار گرفتند و در انتها نمونه‌ها با آب شستشو و توسط جریان باد خشک شدند. با توجه به مقاوم‌بودن لایه کروم در برابر یون‌های زدایش سیلیکان، لایه کروم به‌عنوان ماسک به ضخامت ۲۰۰ نانومتر بر روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی تحت دمای 80°C در جریان ۱۷۰ آمپر به مدت زمان ۳ ساعت بر روی نمونه‌ها تحت خلأ بالا (۵-۱۰) لایه‌نشانی شد و در مرحله بعد جهت لیتوگرافی و ایجاد طرح بر روی لایه کروم، فتورزیست بر روی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی با سرعت دقیقه/دور ۳۰۰۰ در مدت زمان ۴۰ ثانیه لایه‌نشانی شد و در یک مرحله پیش‌پخت به مدت ۱۰ دقیقه نمونه در دمای 90°C در درون آن قرار داده شد تا فتورزیست پخش شده بر روی نمونه‌ها خشک

آلاینده‌شده با فلوتور وجود دارد که از جمله این روشها می‌توان به روش چرخشی [۱۲]، روش غوطه‌وری [۱۳]، کندوپاش مگنترون [۱۴] و افشانه داغ [۱۵] اشاره کرد. روش افشانه داغ روش ساده و مقرون به صرفه‌ای است که مزایای از جمله نرخ خوب و یکنواخت رشد لایه در سطوح پهن، کار در محیط اتمسفر و بدون نیاز به محیط خلاء را دارا است. روش لایه‌نشانی افشانه داغ فرآیندی است که در آن یک لایه نازک از یک پیش محلول بر روی زیرلایه از پیش گرم‌شده پاشش می‌شود، خود پاشش نیز مبتنی بر ۲ تکنیک، اسپری و نیولایزر است، روش نیولایزر با ایجاد بخارهای سرد ذرات را به صورت نانومتری و با نرخ آهسته‌تری فرآیند لایه‌نشانی انجام می‌گیرد و این فرصت مناسبی را برای ایجاد لایه‌های پایدار با چسبندگی و شفافیت بالایی را بر روی تمام زیرلایه‌ها ایجاد می‌کند و در روش لایه‌نشانی افشانه داغ پارامترهای مختلف مانند نوع پیش ماده و نوع حلال و دمای لایه‌نشانی و فاصله نازل و زاویه پاشش در تهیه پوشش اکسید قلع آلاینده‌شده با فلوتور تاثیرگذار است [۱۵, ۱۶].

در این مقاله روش افشانه داغ و هیدروترمال که یکی از روش‌های ارزان‌قیمت در ابعاد وسیع است برای رشد لایه‌های اکسید قلع آلاینده‌شده با فلوتور به‌منظور بذر رشد و نانومیله‌ها استفاده شده‌است که امکان ساخت را روی سطوح بزرگ فراهم می‌کند. رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم اولین گام برای ساخت نانومیله‌های باریک تیتانات در نانو ژراتورها است. در اینجا لایه‌های اکسید قلع آلاینده‌شده با فلوتور به روش افشانه داغ بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکان به‌منظور رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته شده‌است. نمونه‌ها در یک فرآیند هیدروترمال قرار گرفته‌اند و تاثیر



شکل ۱. شماتیک گرافیکی از فرآیند ساخت نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم/اکسید قلع آلیایده‌شده با فلئور و نمونه واقعی زدایش‌شده، (الف): شستشو نمونه، (ب): ایجاد ساختار با روش زدایش عمیق، (ج): لایه‌نشانی اکسید قلع آلیایده‌شده با فلئور، (د): رشد نانومیله‌های اکسید تیتانیوم

Fig. 1. Schematic Diagram of fabrication process of FTO/ NWs TiO₂

محلول مورد استفاده برای لایه‌نشانی شامل آماده‌سازی دو محلول است. در ابتدا محلول پیش ماده قلع از انحلال ۲ گرم کلرید قلع^۱ در ۵ میلی لیتر متانول که به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شده است. از سوی دیگر، محلول دی‌پینگ فلئور از انحلال ۰/۴ گرم آمونیوم فلورید^۲ در ۵ میلی لیتر آب دی‌یونیزه تهیه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد و سپس هر دو محلول با هم مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از آماده‌سازی محلول، با استفاده از روش افشانه داغ بر روی نمونه لایه‌نشانی شدند، باتوجه به شکل ۱، محلول به‌صورت بخارات نانومتری بر روی نمونه تحت دمای (۳۰۰-۴۵۰°C) لایه‌نشانی شد به همین منظور در ابتدا نمونه به دمای لایه‌نشانی رسانده شد و سپس محلول آماده‌شده در درون مخزن دستگاه نبولایزر جهت نبولایزر قرار داده شد و به دلیل بالا بودن دما و جهت رساندن بخارات محلول به سطح نمونه‌ها جهت لایه‌نشانی، خروجی نبولایزر به یک لوله فلزی متصل شد و به‌صورت عمود بر روی نمونه‌ها پاشش شد.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی سطح برای بررسی شکل ظاهری پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. اندازه‌گیری مقاومت سطحی توسط دستگاه چهار

شود، نمونه‌ها در دستگاه لیتوگرافی به مدت یک دقیقه تحت ماسک بوسپله نور ماورای بنفش با قدرت ۳۹۵ نانومتر نوردهی شد و سپس فتورزیست‌ها با استفاده از محلول ظاهر سازی که متشکل از چهار قرص پتاسیم هیدروکسید در ۵۰ میلی لیتر آب زوده شده و طرح در ابعاد ۳ میلی‌متر ماسک بر روی فتورزیست ایجاد می‌شود و تحت دمای ثانویه ۹۰°C به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند و در انتها به‌منظور ایجاد طرح بر روی کروم، نمونه در داخل محلول زدایش کروم قرار گرفت تا قسمت مورد نظر لایه زدایش شود و جهت زدایش عمق سیلیکان (پهنا و عرض: ۳۰ میکرون ارتفاع: ۲۰ میکرون) نمونه در درون دستگاه زدایش عمودی، تحت شرایط جدول ۲ قرار گرفت و در نهایت جهت حذف کروم باقی‌مانده دوباره نمونه در درون محلول زدایش کروم قرار گرفت و در انتها با آب و استون نمونه شستشو و آماده لایه‌نشانی اکسید قلع آلیایده‌شده با فلئور شد.

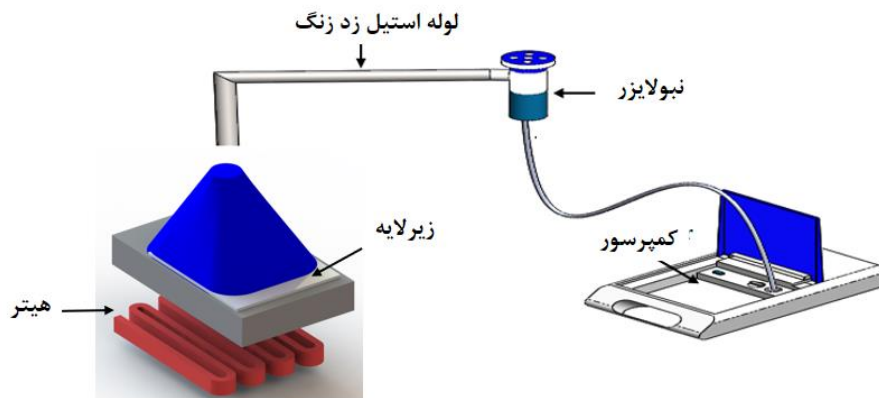
لایه‌های اکسید قلع آلیایده‌شده با فلئور، بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکانی به‌عنوان بذر رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش افشانه داغ بر روی زیر لایه‌ها لایه‌نشانی شدند و در نمونه تحت یک فرآیند هیدروترمال به‌منظور رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفتند.

1 SnCl₄.5H₂O
2 NH₄F

جدول ۲. شرایط زدایش عمیق سیلیکان در دستگاه زدایش عمودی

Table 2. vertical etching condition of silicon on DRIE system

مرحله زدایش		مرحله منفعل سازی دیواره ها	
گاز هگزا فلوراید گوگرد ^۱	۱۳۰ (sccm)	گاز هگزا فلوراید گوگرد	۴ (sccm)
گاز اکسیژن	۱۳۰ (sccm)	گاز اکسیژن	۵۰ (sccm)
گاز هیدروژن	۱۳۰ (sccm)	گاز هیدروژن	۱۵۰ (sccm)
توان پلاسما	۱۵۰ (Watts)	توان پلاسما	۲۰۰ (Watts)
زمان	۱۵ (S)	زمان	۳۰ (S)



شکل ۲. شماتیکی از فرآیند لایه‌نشانی اکسید قلع آلیبده‌شده با فلونور

Fig. 2. Schematic of deposition process of FTO layer

سطحی نمونه‌ها تحت حجم نبولایزر مختلف مورد بررسی قرار گرفت و طبق جدول ۴ مشاهده شد که با افزایش حجم نبولایزر مقاومت سطحی لایه‌ها از $800 \Omega/cm^2$ تا $11 \Omega/cm^2$ کاهش می‌یابد که دلیل این کاهش مربوط به لایه‌هایی که در حجم بالا نبولایزر می‌شوند. همچنین همان‌طور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل ۳ مشخص است با افزایش حجم نبولایزر اندازه ذرات بزرگ‌تر و فواصل آن‌ها کاهش می‌یابد که در واقع ترابری حامل‌های بار آسان‌تر شده در نتیجه کاهش مقاومت سطحی را نتیجه می‌دهد.

جدول ۵ به بررسی مقایسه کارهای انجام‌شده و این مقاله است، همان‌طور که مشخص است نحوه پاشش و دمای لایه‌نشانی و حتی سرعت پاشش (حجم نبولایزر که در این دستگاه‌ها متفاوت است) بر روی مقاومت سطحی نمونه‌ها تأثیرگذار است و با افزایش حجم نبولایزر باتوجه به نتایج این مقاله مقاومت سطحی نمونه‌ها نیز کاهش می‌یابد.

پروپ اندازه‌گیری شده‌است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رسانایی الکتریکی لایه‌های پوشش داده‌شده در ابتدا لایه‌های اکسید قلع آلیبده‌شده با فلونور بر روی زیر لایه سطح صاف سیلیکان به روش توضیح‌داده‌شده بالا پوشش داده‌شد و پارامتر حجم لایه‌نشانی و دمای لایه‌نشانی در تغییرات مقاومت سطحی لایه‌ها و همچنین شکل ظاهری لایه‌ها مورد بررسی قرارگرفت. برای به‌دست‌آوردن شرایط دمایی مطلوب، در مرحله اول حجم نبولایزر ۱ میلی لیتر ثابت نگه‌داشته شد و دما متغیر در نظر گرفته شده‌است. مقاومت سطحی نمونه‌ها در دمای لایه‌نشانی مختلف در جدول ۳ آورده شده‌است. همان‌طور که از اطلاعات جدول مشخص است، با افزایش دمای لایه مقاومت سطحی لایه‌ها از $389 \Omega/cm^2$ تا $800 \Omega/cm^2$ متغیر است که بهترین حالت مربوط به نمونه با دمای لایه‌نشانی $450^\circ C$ درجه است که عملاً با افزایش دمای لایه‌نشانی مقاومت سطحی لایه‌ها کاهش می‌یابد. در مرحله دوم باتوجه به بهینه‌کردن شرایط دمای لایه‌نشانی، مقاومت

جدول ۳. مقاومت سطحی نمونه‌ها برحسب دمای لایه‌نشانی مختلف در ۱ میلی لیتر نبولایزر

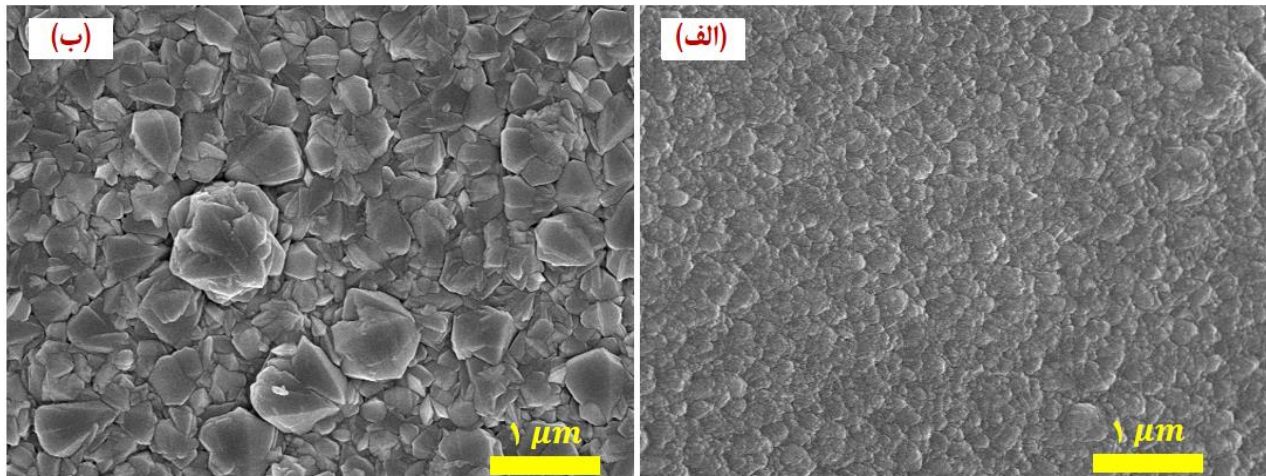
Table 3. Sheet resistance of samples in different deposition temperatures at 1mL

مقاومت الکتریکی سطحی	دمای لایه‌نشانی
۳۸۹ kΩ/cm ^۲	۳۰۰ °C
۱۳۴ kΩ/cm ^۲	۳۵۰ °C
۳۴ kΩ/cm ^۲	۴۰۰ °C
۸۰۰ Ω/cm ^۲	۴۵۰ °C

جدول ۴. مقاومت سطحی و میانگین اندازه ذرات نمونه‌ها برحسب حجم نبولایزر تحت دمای لایه‌نشانی ۴۵۰ °C

Table 4. Sheet resistance and average particle size at different nebulizer volume at 450 °C

اندازه ذرات (نانومتر)	مقاومت الکتریکی سطحی	حجم نبولایزر (میلی لیتر)
۱۴۸	۸۰۰ Ω/cm ^۲	۱
۳۸۵	۹۸ Ω/cm ^۲	۱/۵
۴۷۳	۱۴ Ω/cm ^۲	۲
۶۳۲	۱۱ Ω/cm ^۲	۲/۵



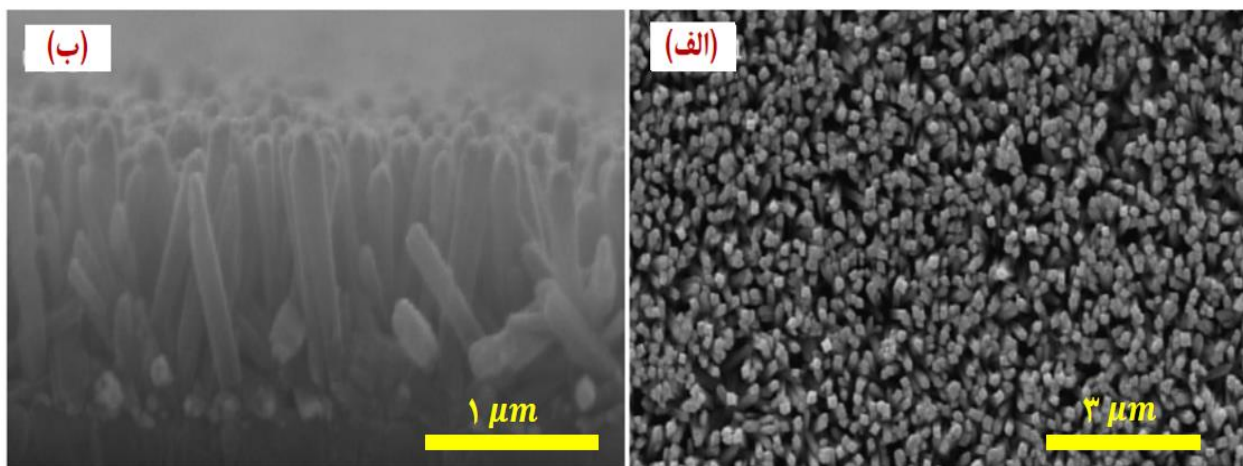
شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح لایه‌های اکسید قلع آلیبده‌شده با فلونور، در دمای لایه‌نشانی ۴۵۰ °C در حجم لایه‌نشانی متفاوت الف) ۱ ml (ب) ۲/۵ ml

Fig. 3. SEM images of the FTO surface at deposition temperature of 450 °C at different nebulizer volume, a: 1ml and b: 2.5ml

جدول ۵. مقایسه مقاومت سطحی برحسب کارهای انجام شده

Table 5. Sheer resistance in the reported and related articles

تکنیک لایه‌نشانی	مقاومت سطحی	دمای لایه‌نشانی	مرجع
نبولایزر	$21/8 \Omega/\text{cm}^2$	500°C	۱۷
اسپری	$15 \Omega/\text{cm}^2$	500°C	۱۸
نبولایزر	$763 \Omega/\text{cm}^2$	400°C	۱۴
نبولایزر	$11 \Omega/\text{cm}^2$	450°C	در این مقاله



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی شیشه پوشش داده شده با اکسید قلع آلیایده شده با فلئور تجاری (الف) نمای بالا از نانومیله‌های رشد یافته بر روی اکسید قلع آلیایده شده با فلئور (ب) نمای سطح مقطع از نانومیله‌های رشد یافته بر روی اکسید قلع آلیایده شده با فلئور

Fig. 4. SEM images of the growth of TiO_2 NRs on glass coated with commercial FTO (a) Top view of nanorods grown on FTO (b) Cross-sectional view of nanorods grown on FTO

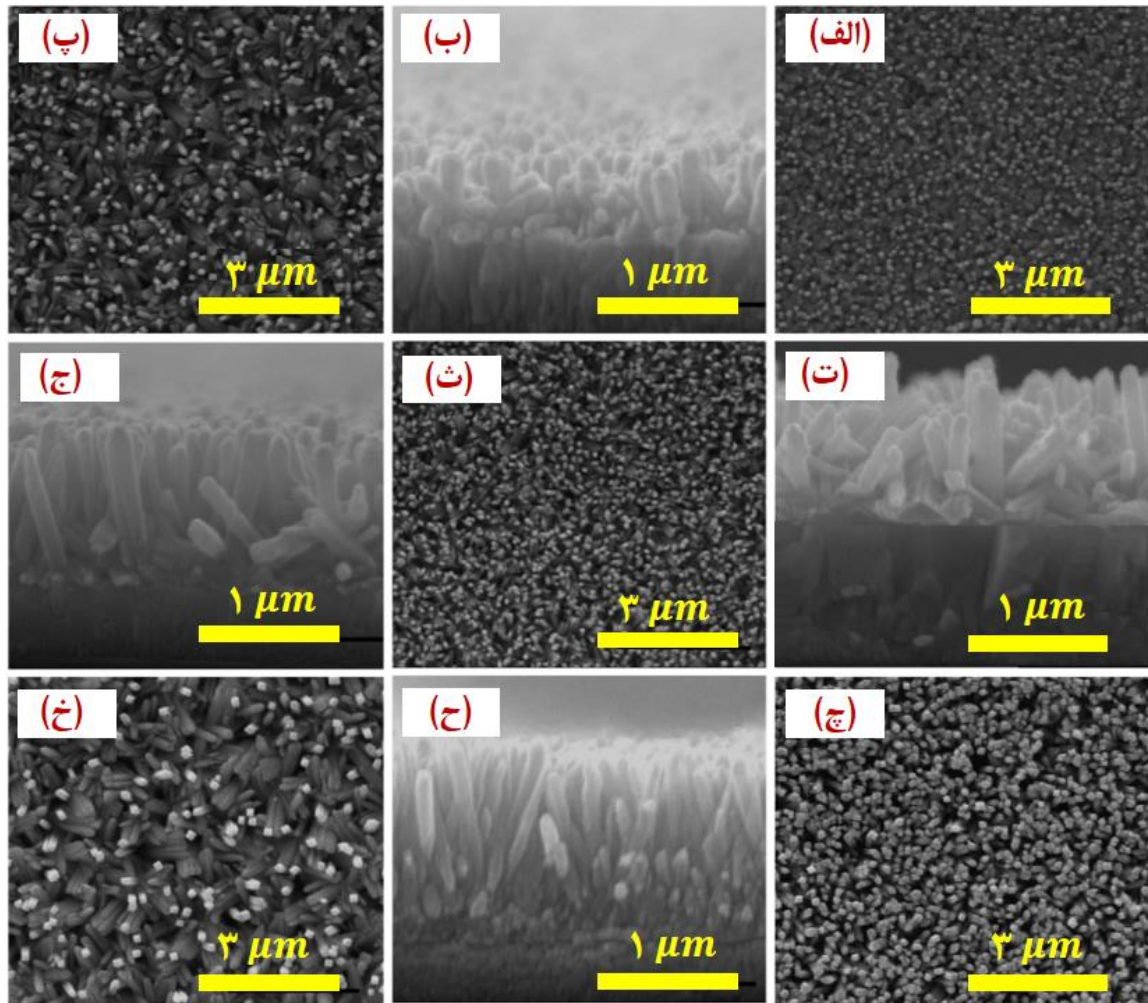
نانومیله‌های رشد یافته بر روی شیشه با اکسید قلع آلیایده شده با فلئور پوشش یافته را در شکل ۴ مشاهده می‌کنید.

همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی^۱ مشخص است رشد نانومیله‌های عمودی بر روی زیر لایه اکسید قلع آلیایده شده با فلئور اتفاق افتاده است با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل ۴، قطر میانگین نانومیله‌ها ۱۲۰ نانومتر و طول آنها در حدود ۱ میکرون است؛ بنابراین شرایط رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زیر لایه اکسید قلع آلیایده شده با فلئور برقرار است. پس از به دست آوردن شرایط سنتز نانومیله‌ها در ابتدا لایه‌های اکسید قلع آلیایده شده با فلئور، بر روی سیلیکان سطح صاف سیلیکان برای به دست آوردن شرایط لایه در فرآیند هیدروترمال تحت شرایط دمایی ($300-450^\circ \text{C}$) لایه‌نشانی شده و تحت شرایط یکسان

۳-۲- سنتز نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی لایه‌های ایجاد شده پس از ایجاد لایه‌های اکسید قلع آلیایده شده با فلئور بر روی زیر لایه میکرو آرایه‌های سیلیکان، جهت رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم نمونه‌ها در یک فرآیند هیدروترمال قرار می‌گیرند. به همین منظور نمونه‌ها در درون یک اتوکلاو با ظرفیت ۵۰ میلی لیتر که حاوی ۷/۵ میلی لیتر آب دیونیزه و ۵/۷ میلی لیتر محلول اسید کلریدریک و ۲۵/۰ میلی لیتر کلراید تیتانیوم (به عنوان پیش ماده تیتانیوم) قرار گرفتند و در انتها تحت دمای ۱۵۵ درجه به مدت ۳ ساعت درون آن قرار داده شد [۱۵].

برای به دست آوردن شرایط رشد نانومیله‌های اکسید تیتانیوم، در ابتدا از شیشه‌های پوشش داده شده تجاری اکسید قلع آلیایده شده با فلئور تهیه شده به ضخامت تقریبی ۵۰۰ نانومتر و با مقاومت سطحی $15 \Omega/\text{cm}^2$ تحت فرآیند هیدروترمال قرار گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی

1 Scanning Electron Microscope (SEM)



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر زیر لایه‌های سیلیکان پوشش داده شده با لایه‌های اکسید قلع آلیبده شده با فلوتور در حجم مختلف نبولایزر (الف): ۱ ml (ب): تصویر از نمای سطح مقطع (الف). (پ): ۱/۵ ml (ت): تصویر از نمای سطح مقطع (پ). (ث): ۲ ml (ج): تصویر از نمای سطح مقطع (ث). (چ): ۲/۵ ml (ح): تصویر از نمای سطح مقطع (چ). (خ): ۳ ml

Fig. 5. SEM images of the growth of TiO₂ NRs on FTO coated silicon substrates in different volumes Nebulizer (a): 1 ml (b): Cross-sectional image (a). (c): 1.5 ml (d): Image of cross-sectional view (c). (e): 2 ml (f) Image of cross-sectional view (e). (g): 2.5 ml (h): Image of cross-sectional view (g). (i): 3 ml

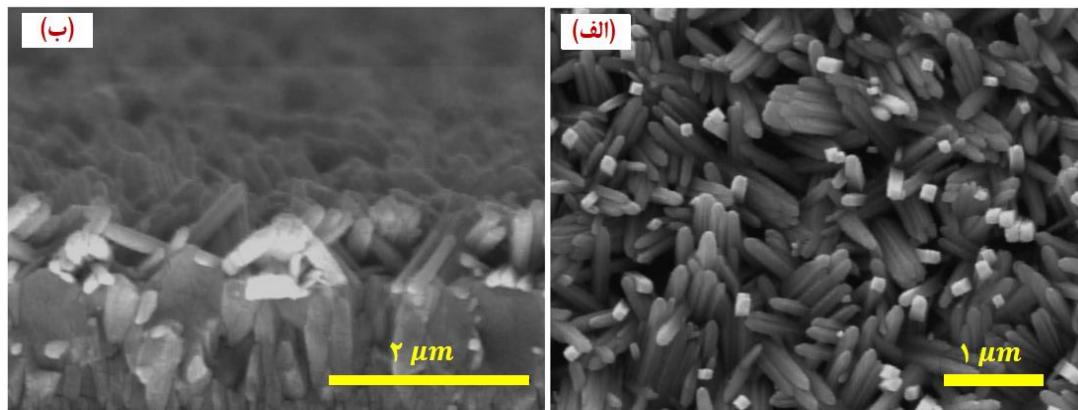
بنابراین بهترین حالت دمایی لایه‌نشانی 450°C است. بعد از به دست آوردن شرایط دمایی لایه‌نشانی، اکسید قلع آلیبده شده با فلوتور بر روی نمونه‌های سطح صاف و نمونه مبتنی بر میکرو آرایه‌های سیلیکان لایه‌نشانی شد و جهت رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تحت یک فرآیند هیدروترمال یکسان قرار گرفتند، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانومیله‌های رشد یافته بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکان با اکسید قلع آلیبده شده با فلوتور پوشش یافته را در شکل ۵ مشاهده می‌شود. همان‌طور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی شکل ۵ مشخص است، رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر روی لایه‌ها صورت گرفته است،

در فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند. پس از فرآیند هیدروترمال چسبندگی لایه‌های اکسید قلع آلیبده شده با فلوتور نمونه‌های لایه‌نشانی شده مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که در دماهای کمتر از 350°C لایه در محلول رشد مقاوم نیست و پس از اتمام رشد لایه اکسید قلع آلیبده شده با فلوتور پوشش داده جدا می‌شود و هیچ رشدی مشاهده نمی‌شود. در دمای 350°C و 400°C درجه سلسیوس رشد مشاهده شد ولی پس از شستشو نمونه با آب دیونیزه به دلیل چسبندگی بسیار ضعیف، بخش اعظم لایه دی‌اکسید تیتانیوم از روی زیر لایه جدا شده است. در صورتی که در دمای 450°C پس خارج کردن نمونه از اتوکلاو، لایه از چسبندگی ۱۰۰ درصد برخوردار بود

جدول ۶. نتایج ابعاد نانومیله‌های سنتز شده بر روی پوشش اکسید قلع آلیایده شده با فلوتور، لایه‌نشانی شده در حجم نبولایزر مختلف

Table 6. The size of nanowires synthesized on FTO layer at different nebulizer volumes

نسبت ابعاد (طول به قطر)	طول نانومیله ها (نانومتر)	قطر نانومیله ها (نانومتر)	حجم نبولایزر (میلی لیتر)
۶/۵	۳۹۲	۶۰	۱
۱۳	۸۷۰	۶۷	۱/۵
۹/۴	۹۸۵	۱۰۴	۲
۷/۱۴	۱۰۰۰	۱۴۰	۲/۵



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم رشد داده شده با حجم ۳/۵ ml

Fig. 6. SEM image of nanorods with a volume of 3.5 ml

در این مقاله مربوط به نمونه‌ای است که در حجم ۲ میلی‌لیتر لایه‌نشانی شده است.

پس از به دست آوردن شرایط دمایی و حجم نبولایزر (۴۵۰°C و ۲ میلی لیتر)، لایه‌های اکسید قلع آلیایده شده با فلوتور بر روی میکرو آرایه‌های سیلیکانی پوشش داده شد و تحت واکنش هیدروترمال جهت رشد نانومیله ها قرار گرفتند. شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پس از فرآیند هیدروترمال نمونه مبتنی بر میکرو آرایه‌های سیلیکانی با پوشش اکسید قلع آلیایده شده با فلوتور را نشان می‌دهد، رشد نانومیله ها با موفقیت در عمق و دیواره‌های میکرو آرایه‌های سیلیکانی نیز رشد کرده است که مشخص کننده تشکیل لایه اکسید قلع آلیایده شده با فلوتور در عمق و دیواره‌های میکرو آرایه‌های سیلیکانی را نتیجه می‌دهد.

شکل ۸ الگوهای پراش پرتو ایکس از لایه‌های اکسید قلع آلیایده شده با فلوتور ایجاد شده و نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم رشد داده شده بر روی

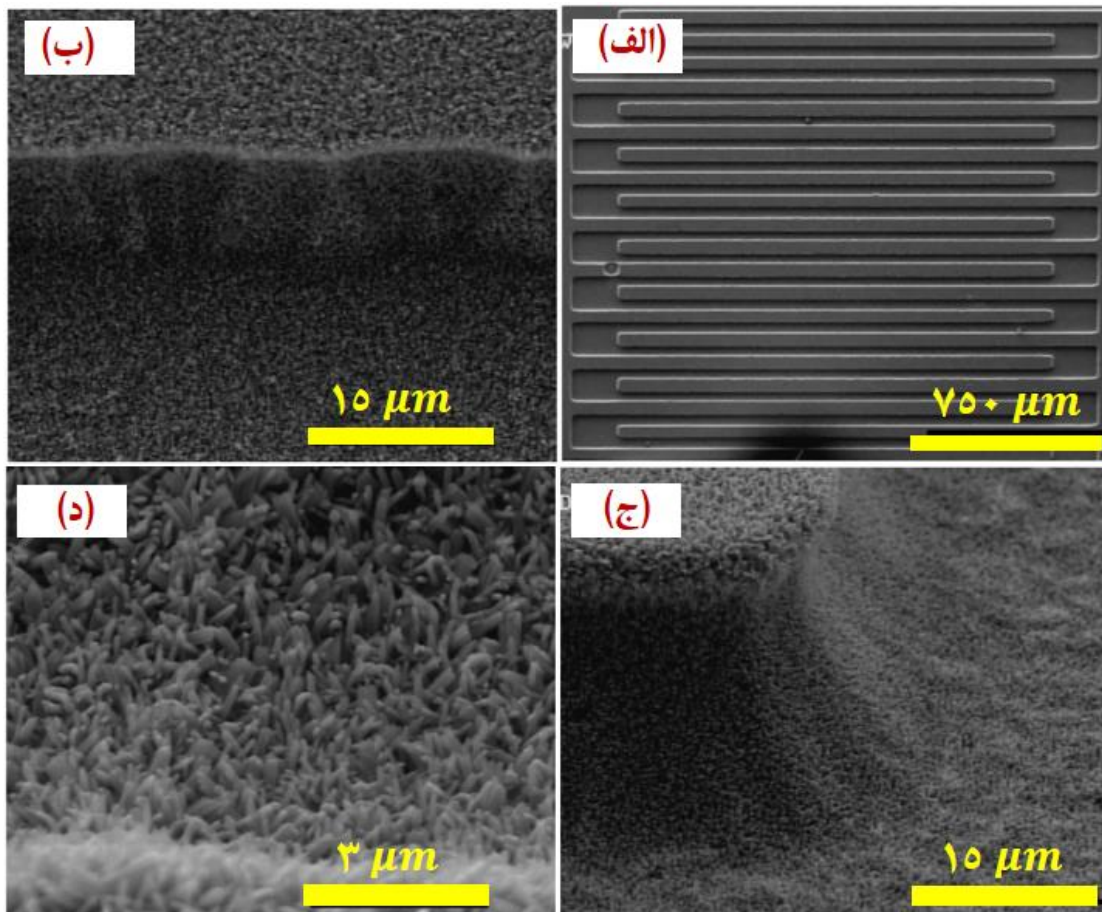
اما با توجه به جدول ۶ واضح است که تراکم و شکل گیری نانومیله ها به لایه‌های بستگی دارد، مشخص است که هر چه میزان نبولایزر افزایش می‌یابد نسبت طول به قطر افزایش می‌یابد و با افزایش حجم نبولایزر از ۵/۲ میلی لیتر اگرچه منجر به کاهش مقاومت سطحی می‌شود ولی رشد نانومیله‌ها جهت گیری‌های مختلفی دارد. دلیل آن این است که هرچه میزان حجم نبولایزر بالا می‌رود پستی و بلندی لایه زیاد شده که منجر به رشد درون هم نانومیله‌ها می‌شود. شکل ۶ نمونه با حجم نبولایزر ۵/۳ میلی لیتر بیانگر این موضوع است؛ بنابراین بهترین شرایط نبولایزر با توجه به مقاومت سطحی و نسبت طول به قطر حجم ۲ میلی لیتر است.

باتوجه به جدول ۷، همان‌طور که در مقدمه این مقاله بیان شد نسبت ابعاد نانومیله ها به پارامترهای مختلفی وابسته است و هرچه میزان دما و مدت زمان هیدروترمال افزایش پیدا کند منجر به افزایش ابعاد نانومیله‌ها می‌شود همان‌طور که در جدول ۶ مشخص است که بیشترین نسبت ابعاد

جدول ۷. مقایسه ابعاد نانومیلها نسبت به کارهای انجام شده تحت یک فرآیند هیدروترمال

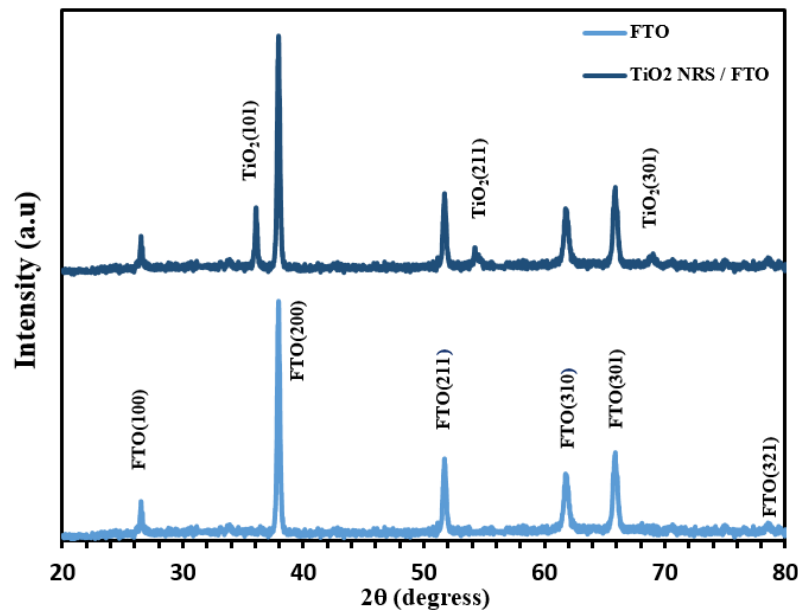
Table 7. Comparison between the results with related articles

نسبت ابعاد (طول به قطر)	پیش ماده تیتانیوم	دمای هیدروترمال	مدت زمان	مرجع
۱۴/۲۸	TTIP	۲۰۰ °C	۳ ساعت	۶
۹/۲۸	TiCl ₄	۱۵۰ °C	۳ ساعت	۸
۹/۴	TiCl ₄	۱۵۵ °C	۳ ساعت	در این مقاله



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانومیل‌های رشد داده شده بر روی نمونه سیلیکانی طرح‌دار

Fig. 7. SEM images of TiO₂ nanowires on micromachined silicon substrate



شکل ۸. الگوی پراش اشعه ایکس از لایه اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور و نانومیله های دی اکسید تیتانیوم رشد یافته بر روی اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of FTO layer and titanium dioxide nanorods grown on FTO

رشد نانومیله های دی اکسید تیتانیوم بر روی زیر لایه های سیلیکان به روش لایه نشانی افشانه داغ مبتنی بر تکنیک نبولایزر تحت دمای ($300-450^{\circ}\text{C}$) لایه نشانی شده است و مشخص شد که با افزایش دمای لایه نشانی مقاومت سطحی نمونه ها کاهش می یابد و به کمترین مقدار خود تحت دمای 450°C می رسد، نمونه های لایه نشانی شده جهت رشد نانومیله ها تحت یک شرایط یکسان فرآیند هیدروترمال قرار گرفتند. نمونه هایی که تحت دمای کمتر از 450°C پوشش داده شدن لایه در هیدروترمال جدا شده یا پس از اتمام رشد نمونه از چسبندگی خوبی برخوردار نبودند ولی در دمای 450°C رشد موفق و لایه از چسبندگی خوبی برخوردار بود. در مرحله بعد لایه های پوشش داده شده با حجم نبولایزر مختلف مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه ۲ میلی لیتر به دست آمد، پس از به دست آوردن شرایط، لایه های اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور بر روی نمونه با میکرو آرایه های سیلیکان لایه نشانی شد پس از سنتز رشد نانومیله ها بر روی دیواره ها با موفقیت انجام شده و دلیل آن این است که لایه اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور بر روی دیواره ها نیز لایه نشانی شده است.

اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور تحت یک واکنش هیدروترمال را نشان می دهد. همان طور که از الگوی پراش اشعه ایکس اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور مشخص است و پیک های در زاویه پراش θ_p از $88/33^{\circ}$ (101)، $80/37^{\circ}$ (200)، $56/51^{\circ}$ (211)، $53/54^{\circ}$ (220)، $62/61^{\circ}$ (310)، $68/65^{\circ}$ (301)، $35/78^{\circ}$ (301) متعلق به پیک های اصلی است از ساختار چهاروجهی اکسید قلع با شماره کارت $1-077-0452$ است. این امر بیانگر این مطلب است که یون های فلوتور دپ شده و تمام آن ها درون ساختار اکسید قلع جانشین شده اند. همچنین مطابق شکل ۹، الگوهای پراش اشعه ایکس نانومیله های دی اکسید تیتانیوم پس از مرحله هیدروترمال مشاهده شدند و ۳ پیک که در زاویه پراش θ_p از $36/05^{\circ}$ (101)، $37/54^{\circ}$ (211)، $99/68^{\circ}$ (301) متعلق به فاز چهاروجهی ساختار کریستالی دی اکسید تیتانیوم به شماره کارت $0551-004-00$ است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش لایه های اکسید قلع آلاینده شده با فلوتور به عنوان بذر

- 1 (JCPDS NO. 01-077-0452)
- 2 (JCPDS NO. 0551-004-00)

- [10] A. Kumar, A.R. Madria, C. Zhou, Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 7787-7792.
- [11] B. Liu, S. Aydli, Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3985-3990.
- [12] Z. Ramdhan, A. Doyan, Kosim, Preliminary Study Flourine Tin Oxide (FTO) Using Sol-Gel Spin Coating Techniques, *IOSR Journal of Applied Physics*, 2 (2018) 27-30
- [13] V. Geraldo, L. Vicente, E. Augusto, Sb Doping Effects and Oxygen Adsorption in SnO₂ Thin Films Deposited *via* Sol-Gel, *Materials Research*, 4 (203) 451-456.
- [14] S.S Pan, C. Ye, X.M. Teng, H.T. Fan, G.H. Li, Preparation and characterization of nitrogen-incorporated SnO₂ films, *Applied Physics A*, 85 (2006) 21-24.
- [15] S.J Ikhmayies, R.N Ahmad-Bitar, Effect of the substrate temperature on the electrical and structural properties of spray deposited SnO₂:F thinfilms, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12 (2009) 122-125.
- [16] D. Fikri, A.H Yuwono, N. Sofyan, T. Arini, L.H Lalasari, The effect of substrate heating temperature upon spray pyrolysis process on the morphological and functional properties of fluorine tin oxide conducting glass, *AIP Conference Proceedings* **1826**, 020003 (2017).
- [17] Supriyono, H. Surahman, Y.K. Krisnandi, J. Gunlazuardi, Preparation and characterization of transparent conductive SnO₂-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties, *Procedia Environmental Sciences*, 28 (2015) 242-251.
- [18] M.b Soliman, M.B. Saleh, S.A. Khaleel, M. Adel, Preparation and characterization of fluorine tin oxide using new approach of spray technique and electro spinning technique, *Proceedings of The IIER International*
- [1] B. Fu, Z. Wu, S. Cao, K. Guo, L. Piao, Effect of aspect ratios of rutile TiO₂ nanorods on overall photocatalytic water splitting performance, *Nanoscale*, 12(8) (2020) 4895-4902.
- [2] J. Ma, B. Wang, Z. Gong, X. Yang, Y. Wang, Morphology-controllable synthesis and application of TiO₂ nanotube arrays with “photocatalysis and self-cleaning” synergism, *New Journal of Chemistry*, 44(15) (2020) 5774-5783.
- [3] J. Musial, R. Krakowiak, D.T. Mlynarczyk, T. Goslinski, B.J. Stanisz, Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products-What Do We Know about Their Safety?, *Nanomaterials (Basel)*, 10(6) (2020).
- [4] B. Comert Sertel, H.I. Efkere, S. Ozcelik, Gas Sensing Properties of Cr Doped TiO₂ Films Against Propane, *IEEE Sensors Journal*, 20(22) (2020) 13436-13443.
- [5] N. Sofyan, A. Ridhova, A.H. Yuwono, A. Udhiarto, J.W. Fergus, Synthesis of TiO₂ nanoparticles at low hydrothermal temperature and its performance for DSSC sensitized using natural dye extracted from *Melastoma malabathricum* L. seeds, *International Journal of Energy Research*, 43(11) (2019) 5959-5968.
- [6] Z. Zhou, H. Tang, H.A. Sodano, Vertically aligned arrays of BaTiO₃ nanowires, *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(22) (2013) 11894-11899.
- [7] P. Anandgaonker, G. Kulkarni, S. Gaikwad, A. Rajbhoj, Synthesis of TiO₂ nanoparticles by electrochemical method and their antibacterial application, *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8) (2019) 1815-1822.
- [8] M. Iraj, F.D. Nayeri, E. Asl-Soleimani, K. Narimani, Controlled growth of vertically aligned TiO₂ nanorod arrays using the improved hydrothermal method and their application to dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 659 (2016) 44-50.
- [9] A.S. Attar, M.S. Ghamsari, F. Hajiesmaeilbaigi, S. Mirdamadi, K. Katagiri, K. Koumoto, Sol-gel template synthesis and characterization of aligned anatase-TiO₂ nanorod arrays with different diameter, *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3) (2009) 856-860.

Conference, Jeddah, Saudi Arabia, 25th-26th October
2016, ISBN: 978-93-86083-34-0.

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

A. Ghasemi Kordlar, J. Koohsorkhi, Vertical growth of titanium dioxide nanorods on nebulizer fluorine doped tin oxide deposited on silicon microarrays, *Amirkabir J. Mech Eng.*, 53(Special Issue 6)(2021) 4051-4062.

DOI: 10.22060/mej.2021.19369.7010

