



سنتز و بررسی ویژگی ساختاری نانوسیم‌های سیلیکونی حاصل از نانوذرات در مکانیزم بخار-مایع-جامد (VLS)

امیر حیاتی^{۱*}، حبیب حمیدی نژاد^۲

۱- گروه علوم پایه، دانشکده فنی و حرفه‌ای امام محمد باقر(ع)، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان مازندران، ایران

۲- گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

چکیده: در میان انواع مواد نانوساختار، نانوذرات و نانو سیم‌های سیلیکونی به‌عنوان گزینه‌های متداول و مطلوب برای ساخت قطعات الکترونیکی تجاری آتی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. حوزه‌ی کاربردی این نانوساختارها از نانو مدارها تا زیست حسگرهای تشخیصی را پوشش می‌دهد. در پژوهش حاضر نانوذرات و نانوسیم‌های سیلیکونی با استفاده از کاتالیست طلا به روش‌های لایه نشانی بخار شیمیایی و تکنیک بخار-مایع-جامد (VLS) در زمان‌های مختلف سنتز شدند. مشخصه‌های نانوساختاری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش‌های تجربی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از تصاویر SEM نانو ذرات را با مورفولوژی کروی با قطری در محدوده ۶۰ تا ۱۸۰ نانومتر و نانوسیم‌ها را با ریخت‌شناسی سوزنی شکل نشان داد. آنالیز XRD حضور قله‌ی سیلیکونی با فاز بلوری را در نمونه‌ی سنتز شده تأیید کرد. نتایج حاصل TEM و رامان به ترتیب ساختار درونی نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱۰ و ۲۰ نانومتر بصورت هسته-پوسته با ساختاری بلوری نشان می‌دهد. این نانوساختارها در حسگرهای مبتنی بر نانوسیم‌های سیلیکونی کاربرد فراوان دارند.

واژگان کلیدی: نانوساختار، نانوسیم، ساختار هسته-پوسته، روش VLS، لایه نشانی بخار شیمیایی.

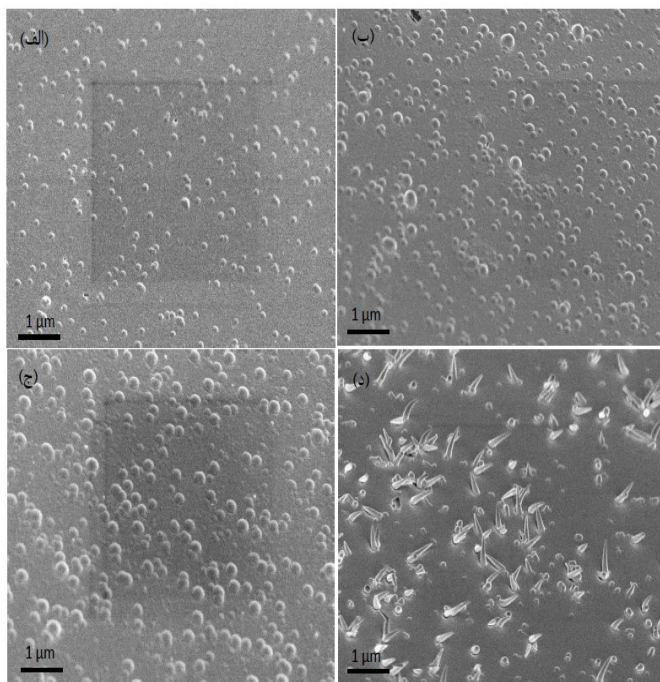
amhaiati@tvu.ac.ir

۱- مقدمه

به دلیل رشد موفقیت آمیز سیلیکون با استفاده از برهم کنش‌های VLS، تلاش‌های زیادی در جهت سنتز نانوسیم‌های سیلیکونی به این روش انجام شده است [۵]. بررسی‌ها نشان داد که فلز یا نانوذرات سیلیس می‌توانند به‌عنوان یک کاتالیست مطلوب در حین سنتز به روش بخار-مایع-جامد (VLS) مورد استفاده قرار گیرند [۶]. از این رو در کار حاضر هم از روش لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) و سازوکار VLS برای رشد نانوسیم سیلیکونی بر زیرلایه‌ی سیلیکون با نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست استفاده کردیم. در روش لایه نشانی بخار شیمیایی ابتدا پیش ماده‌ها تبخیر شده، سپس مولکول‌های پیش ماده در گستره‌ی دمای معینی جذب زیر لایه‌ها یا بستر می‌شوند. مولکول‌های جذب

در دهه‌های اخیر، فناوری‌های مرتبط با حسگرهای زیستی و شیمیایی مبتنی بر نانوذرات و نانوسیم‌های سیلیکونی به علت مطلوب بودن مشخصه‌هایی از قبیل سمیت، تشخیص و زیست سازگاری در کانون توجه پژوهشگران قرار گرفتند [۱-۳]. نانوسیم‌های سیلیکونی نانوساختارهای تک بعدی و نیم‌رسانایی هستند که در سال‌های اخیر به علت کاربردهای فراوان در بسیاری از حوزه‌ها از جمله نانو قطعات الکترونیکی ترانزیستورهای اثر میدانی (FET)، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای شیمیایی و زیستی توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۴].

مبتنی بر روش VLS است. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات و نانوسیم‌های سیلیکونی را نشان می‌دهد که در دستگاه CVD با دمای 1200°C سنتز شدند. با توجه به شکل ۱، در ابتدا نانوذرات سیلیکونی با اندازه‌های متفاوت در زمان‌های متفاوت سنتز شده و سپس، نانوسیم‌های سیلیکون با قطر پایه و نوک به ترتیب ۷۰ نانومتر و ۲۰ نانومتر و همچنین با متوسط طول یک میکرومتر از نانو ذرات سیلیکون رشد کردند. این پوسته‌های بی‌شکل از واکنش تجزیه‌ای اکسید سیلیکون بدست می‌آیند. بیشتر این نانوذرات در تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱ - الف، ب و ج) به صورت کروی شکل هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱ (الف)، (ب) و (ج) به وضوح نانوذرات سیلیکون را با اندازه و شکل همگن در زمان‌های رشد متفاوت نشان می‌دهد. با گذشت زمان از ۱۵ دقیقه تا ۱ ساعت نانوسیم‌های سیلیکون از نوک نانوذرات رشد کردند (شکل ۱-د). همانطور که در شکل مشاهده می‌کنید، تعداد زیادی از این نانوسیم‌ها در جهت‌های کاتوره‌ای رشد کرده‌اند. هسته‌ی نانوذرات طی یک سری از واکنش‌های تجزیه‌ای متفاوت از فاز بخار اکسید سیلیکون بدست آمده‌اند. همچنین مطابق شکل ۱ (د)، هسته‌ی نانوسیم‌های سیلیکونی با استفاده از پوسته‌هایی از اکسید سیلیکون احاطه شده‌اند.



شکل ۱: تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های (الف) ۵ دقیقه، (ب) ۱۰ دقیقه، (ج) ۱۵ دقیقه و (د) ۶۰ دقیقه.

شده در اثر حرارت تجزیه شده و با گازها و بخارهای دیگر واکنش داده و فیلم جامدی روی زیر لایه یا بستر شکل می‌دهند. سازوکاری که در روش CVD برای سنتز مواد رخ می‌دهد بر پایه‌ی روش بخار-مایع - جامد (VLS) است [۷]. این روش ابتدا در سال ۱۹۶۴ توسط واگنر و ایس پیشنهاد شد که برای رشد نانوسیم‌های سیلیکونی بسیار مورد توجه قرار گرفت [۸]. ابتدا پیش ماده در فاز بخار از یک قطره مایع عبور کرده و سرانجام به صورت یک ماده‌ی جامد باقی می‌ماند. فیلمی کاتالیستی به درون راکتور وارد می‌شود تا نانوقطرات مایع بر سطح بستر تشکیل شوند. این نانوقطرات با جذب بخار به حالت فوق اشباع رسیده و فرایند رشد نانوسیم‌ها را در سطح زیر لایه انجام می‌دهند. بعد از فرایند سنتز نانوسیم‌ها با استفاده از روش‌های تجربی به بررسی مشخصه‌های نانوساختاری نانوسیم‌های سنتز شده پرداختیم.

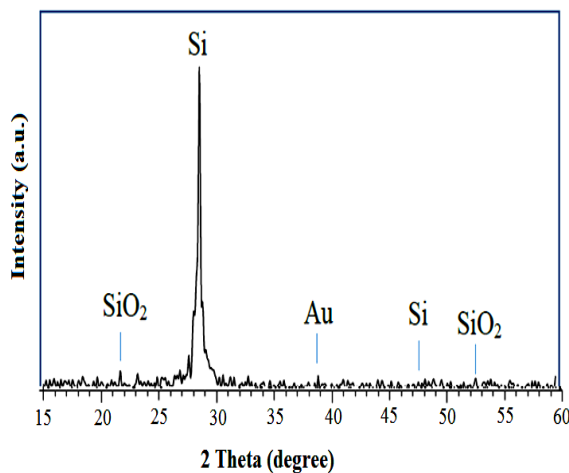
۲- بخش تجربی

نانوذرات و نانوسیم‌های سیلیکونی در یک محفظه خلأ دستگاه CVD سنتز شدند. در این روش، ابتدا زیر لایه‌های سیلیکون با اندازه‌های تقریبی 1×1 سانتی متر مربع آماده سازی شده و در مرحله‌ی بعد این قطعات سیلیکون را با مخلوطی از آب مقطر و اتانول در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه به منظور رفع آلودگی‌های متفاوت شستشو داده و خشک کردیم. از روش کند و پاش برای لایه نشانی لایه نازکی از طلا به ضخامت ۱۰ نانومتر بر روی این قطعات استفاده کردیم. سپس، قطعه سیلیکونی لایه نشانی شده با طلا را در داخل کوره مذکور قرار دادیم. سیستم خلأ متصل به کوره را روشن کرده و کوره از هوا تخلیه شد تا فشار آن به حدود $10^{-5} \times 5$ تور برسد. با ثابت نگه داشتن دمای کوره تا حدود 1200°C درجه سانتی‌گراد گاز آرگون با جریان 200 sccm وارد کوره شد. این فرایند را برای چهار نمونه در زمان‌های متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۶۰ دقیقه انجام دادیم.

۳- نتایج و بحث

در کار حاضر برای سنتز نانوذرات و نانوسیم‌ها حالت‌های متفاوت مواد به صورت جامد، مایع و گاز حضور داشت. بنابراین بر اساس آنالیزهای انجام شده بر مواد سنتز شده، ساز و کار رشد نمونه‌ها

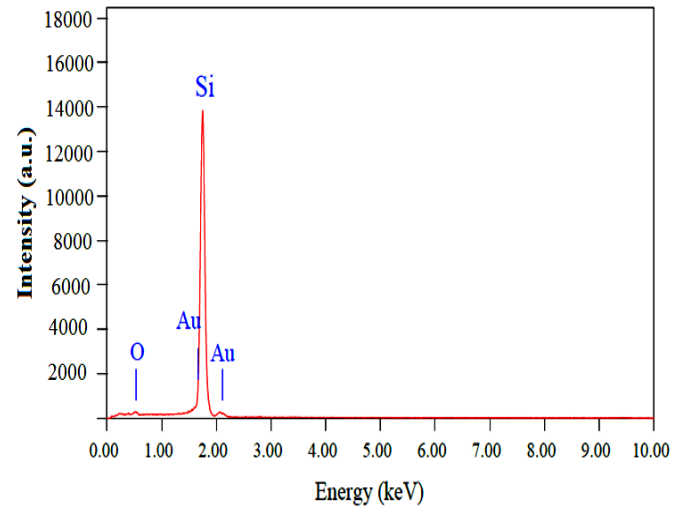
بزرگتر نشد، بلکه به سنتز نانو سوزن منجر شد که این از مزایای این پژوهش است. یکی دیگر از روش‌هایی که برای مشخصه‌یابی نانوساختاری نانو سیم سیلیکونی استفاده کردیم روش پراش پرتو ایکس است که مشخصه‌های فازی نانوسیم را مشخص می‌کند. شکل (۳) طیف XRD نانوسیم سیلیکونی ساخته شده را در دمای 1200°C نشان می‌دهد. منحنی شدت برحسب 2θ قله‌ی غالب سیلیکونی را در زاویه‌ی پراش حدود 28° و دو قله‌ی ضعیف اکسید سیلیکون را در زوایای 22° و 53° درجه نشان می‌دهد که تطابق خوبی با نتایج طیف EDX دارد. به همین ترتیب حضور قله‌ی تیز سیلیکون با شدت بالا نشان از سنتز خوب نمونه و همچنین کیفیت بلوری مطلوب نانوسیم‌های سیلیکونی دارد.



شکل ۳: طیف پراش پرتو ایکس نانوسیم سیلیکونی سنتز شده به روش VLS

طیف سنجی رامان که از برهم کنش نور با ارتعاشات مولکول‌های مواد به دست می‌آید یکی از آنالیزهایی است که برای بررسی ساختاری نانومواد نیز بکار می‌رود. شکل ۴، طیف رامان مربوط به نانوسیم‌های سنتز شده بر روی سطح سیلیکون را نمایش می‌دهد. همانطور که از این طیف مشخص است، برای نانو سیم مورد نظر قله‌ای در 521cm^{-1} وجود دارد. این قله از مد فونون اپتیکی عرضی مرتبه اول ناشی می‌شود. شکل ظاهری قله که به طور تقریبی به صورت متقارن و باریک است نشان دهنده این است که نانوسیم سنتز شده دارای ساختار بلوری است که این موضوع تاییدی بر تصاویر TEM و طیف XRD است. از آنجا که طیف سیلیکون توده‌ای دارای قله‌ای در 520cm^{-1} است، پس کمی

شکل (۲) آنالیز EDX نانوسیم سیلیکونی را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است قله‌ی سیلیکون با شدت بالا و قله‌ی اکسیژن با شدت ضعیف تر مشاهده می‌شوند که نشان دهنده‌ی حضور سیلیکون و اکسیژن در نمونه است. همچنین، حضور قله‌های طلا هم بر آماده‌سازی نمونه‌ها طی فرایند پوشش‌دهی با طلا دلالت دارد.



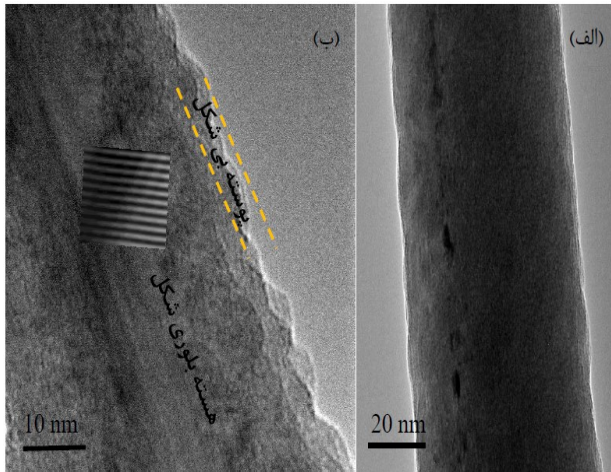
شکل ۲: طیف EDX نانوسیم سیلیکونی سنتز شده به روش VLS

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های سنتز شده را برحسب تغییرات زمان و ثابت نگه داشتن دمای سنتز بیان می‌کند. بر اساس این جدول، نانو ذرات سنتز شده در این پژوهش، به شکل کروی با قطر و چگالی سطحی متفاوت است.

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های سنتز شده به روش CVD

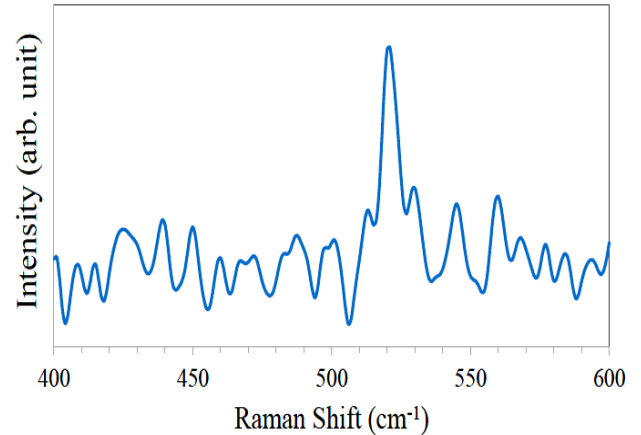
مدت زمان سنتز (دقیقه)	دمای سنتز ($^{\circ}\text{C}$)	متوسط قطر نمونه (نانومتر)	چگالی سطحی نمونه ها ($\times 10^{18}/\text{cm}^2$)	شکل نمونه
۵	۱۲۰۰	۶۰	۵	کروی
۱۰	۱۲۰۰	۱۲۰	۷	کروی
۱۵	۱۲۰۰	۱۸۰	۶	کروی
۶۰	۱۲۰۰	۵۰	۵.۵	نانوسوزن

پژوهشگران زیادی انواع نانوذرات با مواد متفاوت را به روش‌های متفاوت سنتز کردند [۹-۱۱]. در بین این پژوهش‌ها، تحقیقاتی برای سنتز نانوذرات سیلیکون نیز انجام گرفت [۱۲-۱۴]. نانوذرات سیلیکون سنتز شده در این پژوهش، بر خلاف پژوهش‌های پیشین، دارای توزیع قطر یکنواخت‌تری است. همچنین، در کار حاضر، افزایش زمان سنتز به ۶۰ دقیقه باعث رشد نانوذرات



شکل ۵: تصویر TEM از بدنه ی نانو سیم رشد داده شده بر روی بستر سیلیکونی، (الف) با بزرگنمایی در مقیاس ۲۰ نانومتر و (ب) نمایش پوسته بی شکل و هسته بلوری همراه با جهت رشد

جابجایی از این مقدار در طیف حاضر مطابق با محاسبات تئوری پژوهشگران پیشین است. این جابجایی می تواند ناشی از وجود تنش یا نواقص ساختاری و یا اندازه نانومتری نانوسیم باشد.



شکل ۴: طیف رامان مربوط به نانو سیم رشد داده شده بر روی بستر سیلیکون

همانطور که در مقدمه توضیح داده شد، رشد نمونه ها در این پژوهش با سازوکار VLS انجام شده است. شکل ۶، طرحواره ای از رشد نانوذرات و نانوسیمها را براساس سازوکار VLS نشان می دهد. در روش VLS افزون بر بستر یا زیر لایه یک ناخالصی یا کاتالیست هم وجود دارد که در اینجا نانوذرات طلا این نقش مهم را ایفا می کنند. در حین فرایند رشد، کاتالیست در تماس با زیر لایه یا پیش ماده، به صورت آلیاژی به شکل قطره مایع در می آید. هنگامی که پیش ماده را حرارت می دهیم، ذراتی در فاز گازی خواهیم داشت. بنابراین، بستر مورد نظر، یک ماده نانوساختاری خواهد بود که شامل یک سری از مولکول های گازی است. این مولکول های گازی بر روی این قطره مایع که کاتالیزور یا ناخالصی است، قرار می گیرند و در داخل قطره نفوذ می کنند. بعد از اشباع شدن قطره از ذرات پیش ماده، ذرات به قسمت پایین قطره رسوب می کنند و به لایه های بالایی نانوسیم افزوده می شود و نانو سیم به صورت طولی رشد می کند. در حین این عمل، قطره در نوک نانوسیم باقی می ماند و با رشد نانوسیم، به طرف بالا حرکت می کند. هرچه ذرات بیشتری به قطره برسند و رسوب کنند رشد مواد نانوساختار در یک جهت خاص ادامه می یابد. بنابراین، برای رشد با قطر کنترل شده و قطر همیشه در نوک نانومیل قرار می گیرد. در صورتی که قطر بتواند قطر میل را ثابت نگه دارد با این روش می توان یک نانوسیم را سنتز کرد.

در ادامه و به موازات بررسی مشخصه های نانوساختاری نانوسیم ها، از روش TEM برای تعیین ساختار درونی نانوسیمها استفاده کردیم. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می کنید، تصاویر TEM در دو مقیاس ۱۰ و ۲۰ نانومتری هستند. در شکل ۵ (الف) قطر نانوسیم از بالا به پایین افزایش می یابد. شکل ۵ (ب) ساختار هسته-پوسته نانوسیم را به وضوح نشان می دهد که در آن پوسته نانوسیم به صورت بی شکل و هسته ی آن ساختاری بلوری دارد. با توجه به تصویر SEM، رشد نانو سیم ها بر روی سطح زیر لایه سیلیکون، تقریباً به صورت مایل و در جهت های متفاوت به صورت کاتوره ای است ولی براساس تصویر TEM جهت ساختاری رشد نانوسیمها در جهت $\langle 111 \rangle$ است.

methods, properties, and applications,” *Nanoscale research letters*, 11(1), 406, 2016.

[3] S.T. Boles, A. Sedlmayr, O. Kraft, R. Mönig, “In situ cycling and mechanical testing of silicon nanowire anodes for lithium-ion battery applications,” *Applied Physics Letters*, 100(24), 243901, 2012.

[4] T. Wang, L. Lou, C. Lee, “A junctionless gate-all-around silicon nanowire FET of high linearity and its potential applications,” *IEEE electron device letters*, 34(4), 478-480, 2013.

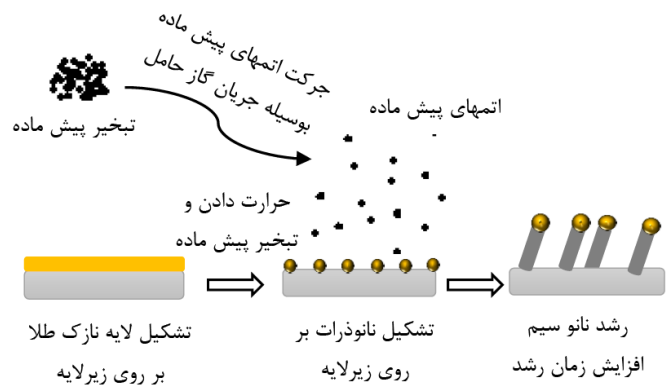
[5] X. Fang, C.Y. Zhao, H. Bao, “Radiative behaviors of crystalline silicon nanowire and nanohole arrays for photovoltaic applications,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 133, 579-588, 2014.

[6] J.L.Zang, Y.P. Zhao, “Silicon nanowire reinforced by single-walled carbon nanotube and its applications to anti-pulverization electrode in lithium ion battery,” *Composites Part B: Engineering*, 43(1), 76-82, 2012.

[7] S. Misra, L. Yu, W. Chen, M. Foldyna, P.R. Cabarrocas, “A review on plasma-assisted VLS synthesis of silicon nanowires and radial junction solar cells,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(39), 393001, 2014.

[8] H. Hamidinezhad, Y. Wahab, Z. Othaman, “Ultra-sharp pointed tip Si nanowires produced by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition via VLS mechanism,” *Journal of materials science*, 46(15), 5085-5089, 2011.

[9] M. Iatalese, M. L. Coluccio, V. Onesto, F. Amato, E. Di Fabrizio, “Relating the rate of growth of metal nanoparticlesto cluster size distribution in



شکل ۶: طرحواره ای از رشد نانوذرات و نانوسیم ها با سازوکار بخار-مایع-گاز

۴- نتیجه گیری

در کار حاضر، مشخصه‌های نانوساختاری نانوذرات و نانوسیم‌های سیلیکونی رشد داده شده به روش لایه نشانی بخار شیمیایی در زمان‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش زمان سنتز، اندازه نانوذرات بیشتر شد که در نهایت منجر به رشد نانوسیم با سازوکار بخار-مایع-جامد شد. بر اساس تصاویر SEM شکل ظاهری نانوذرات به صورت کروی با قطری در گستره ۶۰ تا ۱۸۰ نانومتر و نانوسیم ها به شکل سوزن با قطر پایه و نوک به ترتیب ۷۰ و ۲۰ نانومتر و همچنین، با طول متوسط یک میکرومتر است. مطابق با طیف های XRD و رامان، ساختار نانوسیم‌های سنتز شده به شکل بلوری است. همچنین، تصاویر TEM ساختار نانو سیم‌ها را به صورت پوسته‌ی بی‌شکل و هسته‌ی بلوری نشان می دهد.

۵- مراجع

[1] J. Huang, Y. Zhu, H. Zhong, X. Yang, C. Li, “Dispersed CuO nanoparticles on a silicon nanowire for improved performance of nonenzymatic H₂O₂ detection,” *ACS applied materials & interfaces*, 6(10), 7055-7062, 2014.

[2] P. Namdari, H. Daraee, A. Eatemadi, “Recent advances in silicon nanowire biosensors: synthesis

electrolessdeposition,”Nanoscle advances, 1, 228-240, 2019.

[10] U.Cataldi, R. Caputo, Y.Kurylyak, G. Klein, M.Chekini, C.Umeton, Th. Burgi, “Growing gold nanoparticles on a flexible substrateto enable simple mechanical control of theirplasmonic coupling” Journal of Materials Chemistry C, 2, 7927-7933, 2014.

[11] J. Figueroa-Lara, M. Torres-Rodríguez, M. Gutiérrez-Arzaluz, M. Romero-Romo, “Effect of Zirconia Nanoparticles in Epoxy-SilicaHybrid Adhesives to Join Aluminum Substrates,” Materials, 10, 1135, 2017.

[12] K.Sreenivasa Rao, Kh. El-Hami, T.Kodaki, K.Matsushige,K. Makino, “A novel method for synthesis of silica nanoparticles,” Journal of Colloid and Interface Science, 289, 125–131, 2005.

[13] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, “Synthesis of nanoparticle by laser ablation: A review,” Kona powder and particle journal, 34, 80-90, 2017.

[14] X. Zhang, X. Miao, Zh. Zhao, R. Liu, M. Li, “Substrate with Si nanoparticles prepared by low pressure chemicalvapor deposition for application in Si solar cells,” Advanced Materials Research, 805-806, 36-39, 2013.



Synthesis and structural properties of silicon nanoparticles derived from nanoparticles in a vapor-liquid-solid (VLS) mechanism

Amir Hayati^{1,*}, Habib Hamidinezhad²

1- Department of Basic Sciences, Faculty of Imam Mohammed Bagher, Technical and Vocational University of Mazandaran, Iran

2- Department of Solid State Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

Abstract: Among the various types of nonstructural material, silicon nanoparticles and nanowires have been the focus of research and interest for future commercial electronic components as the most popular alternative. The applications of these nanostructures covers from nan circuits to diagnostic biosensors. In the present research, nanoparticles and silicon nanoparticles were synthesized using gold catalyst by chemical vapor deposition methods and liquid-solid vapor (VLS) techniques at different times. The Nano structural properties of the synthesized samples were investigated using experimental techniques of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results of SEM images showed nanoparticles with spherical morphology with diameters in the range of 60 to 180 nm and nanoparticles with needle morphology. XRD analysis confirmed the presence of crystalline phase silicon peaks in the synthesized sample. The results of TEM and Raman show the inner structure of the samples at 10 and 20 nm scales as crystalline core-shell, respectively. These nanostructures are widely used in sensors based on silicon nanowire.

Keywords: Nano-structure, Nanowire, core-shell structure, VLS methods and chemical vapor deposition