

Raport științific

Privind implementarea proiectului în perioada IANUARIE– DECEMBRIE 2012

Introducere

In prezent, datorita dezvoltarii industriale, poluarea mediului a devenit o problema foarte importanta. Zilnic, industria si motoarele vehiculelor produc gaze toxice precum oxizi de azot, monoxidul de carbon, dioxid de sulf, etc. Elaborarea de sisteme de detectie si construirea de senzori care sa detecteze aceste gaze, in particular a oxizilor de azot, se afla in atentia atat a cercetatorilor cat si a industriei de specialitate.

Un compus care prezinta un deosebit interes ca material activ pentru aplicatii in domeniul senzorilor este oxidul de wolfram (WO_x). In particular acesta prezinta sensibilitate ridicata in detectarea de NO_2 .

Necesitatea miniaturizarii si scaderea costurilor de productie a impus obtinerea de diferite nanostructuri precum nanoparticule, nanofibre, nanotuburi, filme subtiri nanostructurate, clusteri, etc., care permit o crestere a sensibilitatii datorita ariei specifice mari si a dimensiunilor mici.

In ultimele decenii, pentru obtinerea de nanostructuri s-au dezvoltat o mutitudine de tehnici mai mult sau mai putin laborioase, care prezinta avantaje si dezavantaje. O tehnica simpla, curata si versatila este ablatia laser (Depunere Laser Pulsata – PLD). Adaugarea la sistemul PLD a unui generator de radio-frecventa (RF) care produce o descarcare in gaz reactiv sau inert, conduce la o crestere a reactivitatii in zona de crestere a filmului pe substrat, contribuind la controlul atat al stoichiometriei compusului cat si al dimensiunilor nanostructurilor generate.

Scopul acestui proiect este depunerea, prin PLD si RF-PLD, de filme subtiri nanostructurate si ansambluri de clusteri (CA) de oxid de wolfram (WO_x) cristaline, reproductibile, ale caror nanostructuri (graunte, clusteri) sa aiba dimensiuni regulare si controlabile, pentru aplicatii in senzoristica.

Activitatea 1.1: Pregatirea echipamentelor de depunere si caracterizare;

Set-up-ul experimental pentru cresterea de nanostructuri de WO_x consta intr-un laser (ArF – 193 nm sau YAG:Nd – 532 nm, 1064 nm), o camera de reactie, un sistem de pompe de vid, un controler de temperatura, un port- substrat cuptor pe care este asezat substratul (Si (100) si sticla Corning), un sistem de translatie-rotatie a tintei (WO_3 ceramica) si un controler de curgere a gazelor. Generatorul de radio-frecventa lucreaza la 13.56 MHz si o putere maxima de 1000 W.

Tehnicile de caracterizare folosite au fost: spectroscopia Raman si difractia de raze X – XRD pentru determinarea structurala, microscopia de forta atomica – AFM si microscopia electronica cu baleaj – SEM (studiu morfologic), spectrometrie de masa a ionilor secundari – SIMS (determinarea compozitiei) si elipsometrie (proprietati optice).

Activitatea 1.2: Obtinerea filme nanostructurate de WO_x prin PLD clasic si RF-PLD;

Pentru obtinerea de filme nanostructurate au fost depuse 30 de probe de oxid de wolfram, in diferite conditii de temperatura (21°C si 600°C), presiune (10⁻⁵ mbar, 0.01 mbar, 0.1 mbar), componzitie gaz (oxigen, argon sau amestec de 50%Ar + 50%O₂). Puterea descarcarii RF a fixata la 150 W. Fluenta laser a fost setata la 3 J/cm². Numarul de pulsuri laser a variat intre 10.000 – 40.000.

Activitatea 1.3: Caracterizarea structurala, morfologica si compozitionala a filmelor nanostructurate de WO_x ;

Din difractia de raze X se observa ca tinta este predominant monoclinica. Temperatura substratului (Ts) este un factor care influenteaza structura filmelor de WO_x . Astfel, filmele depuse la $\lambda=1064$ nm, temperatura camerei (RT=21°C) prezinta un caracter amorf, iar cele depuse la Ts=600°C prezinta o structura cristalina. Lungimea de unda (λ) este un alt parametru care influenteaza cristalinitatea: filmele crescute prin PLD sau RF-PLD la Ts mare si $\lambda=1064$ nm prezinta o structura predominant monoclinica ca cea a tintei de WO_3 (fig. 1).

Pentru determinarea structurii filmelor crescute folosind laserul cu lungimea de unda $\lambda=193$ nm, s-a folosit spectroscopia Raman. A fost investigat efectul presiunii la o temperatura fixa sau vice versa asupra modificarii structurii filmelor. La filmele depuse prin RF-PLD la 600°C si 0.01 mbar de (Ar+O₂) apare un amestec de doua faze dominante (numita N) precum si faza monoclinica- γ . Picurile spectrului din fig.2a

indica un film de WO_3 cu compozitie stoichiometrica. Banda de la 960 cm^{-1} este atribuita modului „alungire” al legaturii $\text{W}^{6+}=\text{O}$, probabil localizat la suprafata clusterilor si „nanovoids” in film, fiind o amprenta a dezvoltarii nanostructurii in film.

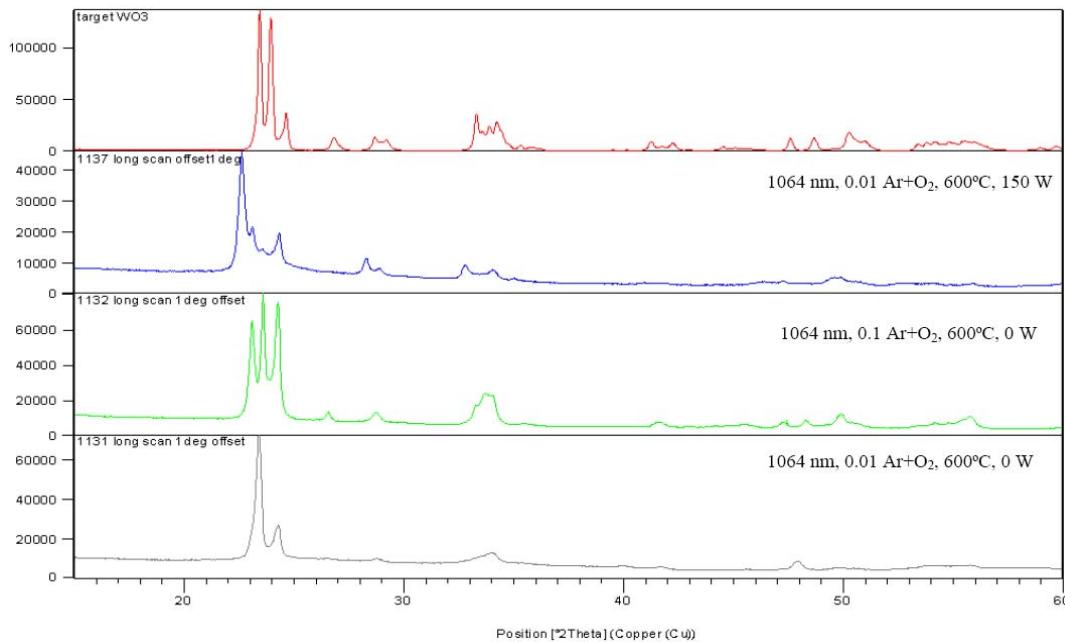


Fig. 1 Spectre XRD ale filmelor de WO_x crescute pe $\text{Si}(100)$ in diferite conditii rapportate la tinta de WO_3

Crescand presiunea la 0.1 mbar si pastrand celelalte conditii constante, ca la filmul anterior, se observa ca aceleasi tendinte descrise anterior. De asemenea a fost investigat rolul prezentei plasmei RF asupra nanostructurarii filmelor. In fig. 2b este prezentat spectrul unei probe obtinute prin PLD la 600°C si 0.1 mbar de $(\text{Ar}+\text{O}_2)$. Din nou, apar cele doua faze N (685 cm^{-1}) si γ -monoclinic (640 cm^{-1}) dar si faza triclinic- δ . Se observa ca picul de la 950 cm^{-1} este foarte slab, ceea ce indica o mai slaba nanostructurare in acest film.

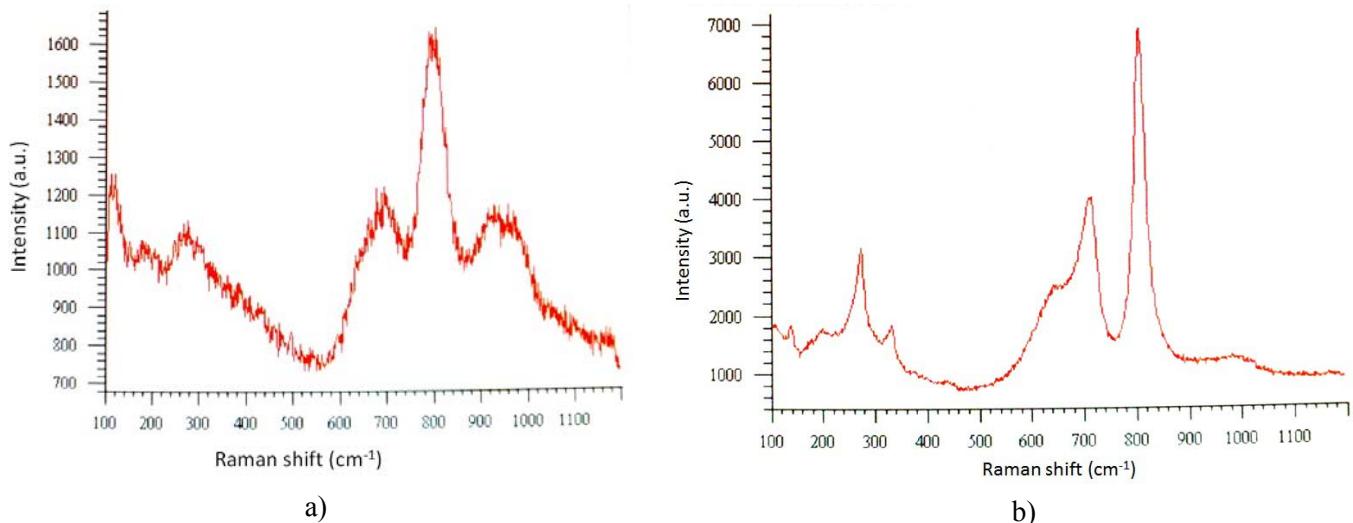


Fig. 2 Spectre Raman ale filmelor subtiri de WO_3 crescute pe sticla Corning cu $\lambda=193 \text{ nm}$, la 600°C in $\text{Ar}+\text{O}_2$ la a) 0.01 mbar prin RF-PLD, b) 0.1 mbar prin PLD

Filmele depuse la RT, fie la 0.01 mbar, fie la 0.1 mbar de $\text{Ar}+\text{O}_2$ prezinta un caracter similar indiferent de metoda de crestere PLD sau RF-PLD. Apar diferite faze: δ -triclinic, γ -monoclinic, N, cu un grad mai scazut de dezvoltare a nanostructurarii decat in cazul filmelor depuse la T_s mare. Picul de la 910 cm^{-1} indica un compus sub-stoichiometric $\text{WO}_{3-\gamma}$.

Pe langa structura cristalina necesara, nanoparticulele cu dimensiuni controlabile reprezinta un factor important in cresterea sensitivitatii. Pe arii mici de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, se observa o topografie nanostructurata. Studiind suprafetele a doua filme subtiri obtinute cu $\lambda=193 \text{ nm}$, la 600°C in 0.1 mbar Ar+O_2 , unul crescut prin PLD iar celalat prin RF-PLD, se observa ca adaugarea descarcarii RF (150 W) conduce la obtinerea de nanoparticule cu dimensiuni regulare, intre 50-60 nm (fig. 3a), in timp ce proba crescuta fara RF (Fig. 3b) are nanoparticule cu dimensiuni mai mari (70-80 nm). Cand aplicam descarcarea RF se remarcă același efect de descreștere a dimensiunilor nanoparticulelor și pentru filmele crescute la RT.

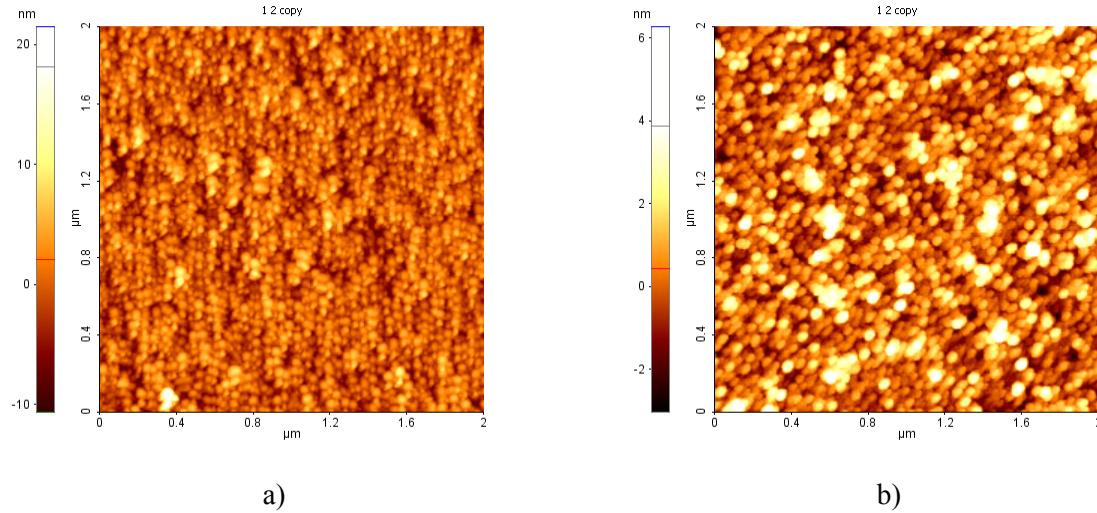


Fig. 3 Imagini AFM filme de WO_3 crescute pe sticla Corning cu $\lambda=193 \text{ nm}$, in $0.1 \text{ bar de (O}_2+\text{Ar)$ prin a) RF-PLD la 600°C , b) PLD la 600°C

Iradiind tinta cu lungimea de unda de 532 nm , pe suprafata filmelor apar picaturi, iar pe arii mici se observa nanoparticule cu dimensiuni 50-60 nm dar și pori cu dimensiuni de cca 50-60 nm.

Crescând însă lungimea de undă la 1064 nm , suprafetelor filmelor prezintă picaturi și pori cu dimensiuni micrometrice. Pe $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ se observă nanoparticule cu dimensiuni de cca 100 nm care formează aglomerări cu dimensiuni de cca 300 nm.

Investigațiile SIMS au arătat că filmele subtiri obtinute prin RF-PLD în 0.1 mbar de gaz mixt și $T_s=600^\circ\text{C}$ sunt omogene, prezintă o interfață dreaptă, fără interdifuzia elementelor din stratul depus cu substratul de Si(100). În schimb, la temperatura mică (RT), filmele obtinute în aceleși condiții (150 W, 0.1 mbar) au o distribuție neomogenă a oxigenului în strat.

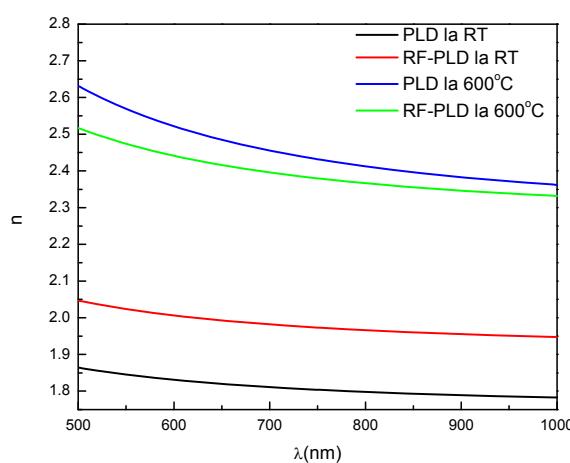


Fig. 4 Indici de refractie vs. lungimea de unda pentru filme subtiri de crescute pe Si in $0.1 \text{ mbar de (O}_2+\text{Ar)}$

Proprietățile optice, în particular indicii de refracție au fost determinate cu ajutorul spectro-elipsometriei. În fig. 4 este prezentat comportamentul indicilor de refracție în funcție de lungimea de undă.

Atunci când filmele sunt crescute prin PLD sau RF-PLD la $T_s=600^\circ\text{C}$, în $0.1 \text{ mbar de (O}_2+\text{Ar)}$ se obțin indici de refracție mari ($2.4 - 2.6$) corespunzători fazei cristaline a WO_3 ; straturile de oxid de wolfram crescute la RT prezintă indici de refracție mici ($1.8 - 2$) atribuiți unei cristalinități reduse. Scazând presiunea amestecului de gaz la 0.01 mbar și menținând o temperatură a substratului mare, se observă că doar în cazul prezentei RF în procesul de creștere obținem filme subtiri cu indici de refracție corespunzători fazei cristaline ($n \sim 2.4$). Același

comportament se observă și la filmele de WO_x obținute în urma iradierei tintei cu $\lambda = 532 \text{ nm}$. Datorită porilor

si picaturilor micrometrice de la suprafata filmelor crescute prin ablarea tintei ceramice cu $\lambda = 1064$ nm, masuratorile nu au putut fi efectuate.

Activitatea 1.4: Obtinerea structurilor de WO_x-CA prin PLD si RF-PLD;

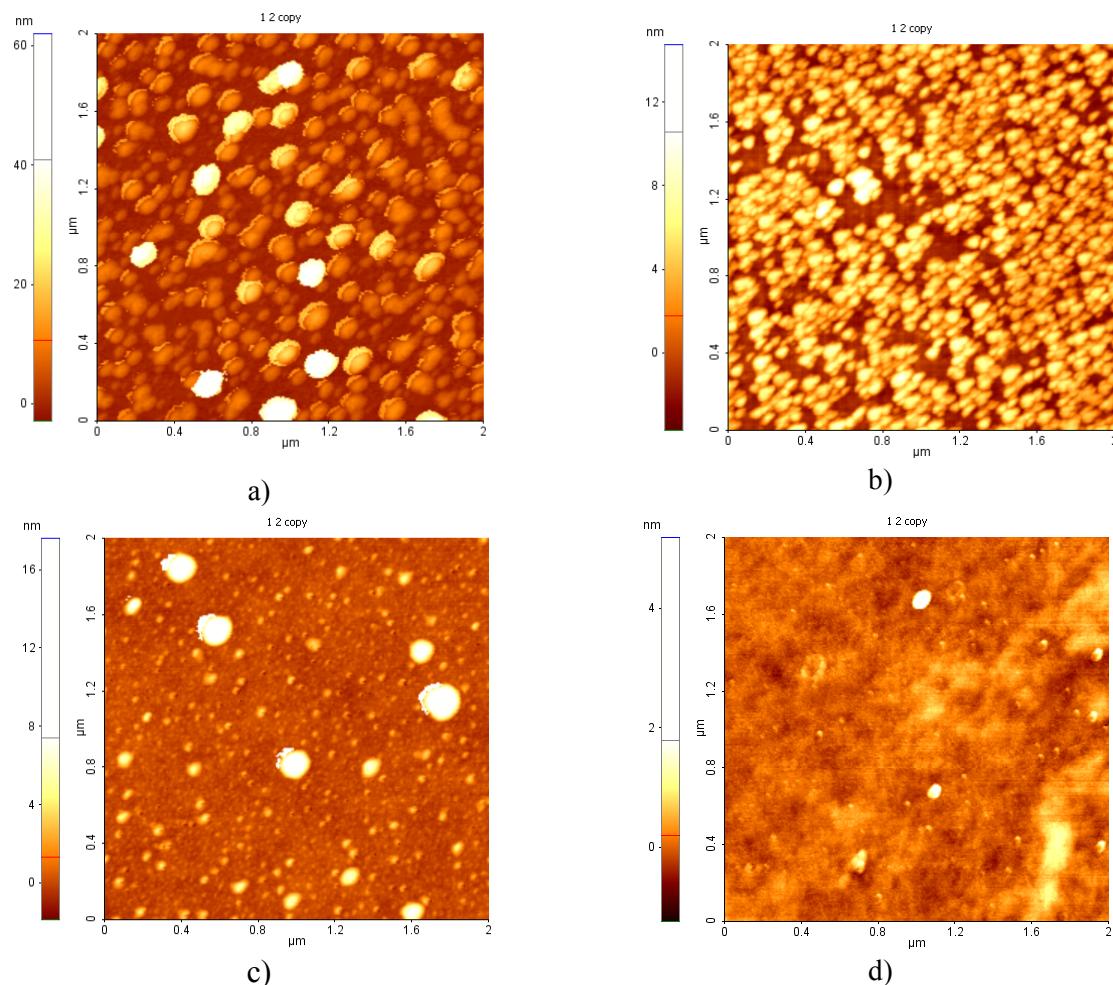
Clusterii se formează în principal prin coliziune în timpul propagării plasmei de ablație, aterizează pe substrat unde migrează și agreghează între ei. Depinzând de echilibrul dintre energia cinetică medie a particulei care aterizează și energia de coeziune (atracție) a clusterilor/nanoparticulelor (NP), creșterea filmului păstrează o memorie a construirii acumulărilor. Acesta afectează nanostructura și morfologia.

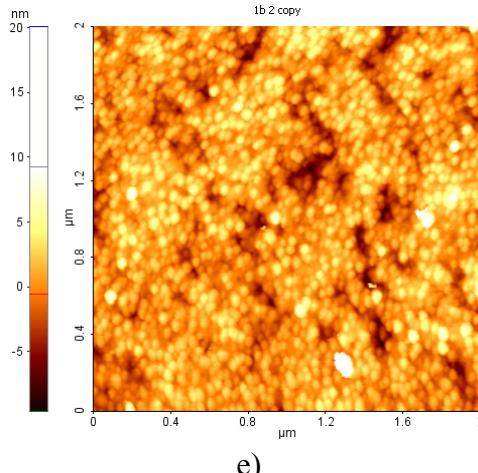
Au fost depuse 54 de probe pentru a obține filmele cu ansambluri de clusteri de WO_x. Substraturile folosite au fost Si (100) și sticlă corning, pornind de la iradierea cu diferite lungimi de undă (193 nm, 532 nm și 1064 nm) a tintei ceramice fie în atmosferă de oxigen sau argon, fie în atmosferă mixtă de oxigen și argon (în proporții egale). Depunerile s-au făcut fie prin PLD clasic, fie prin RF-PLD, cu scopul de a găsi cele mai bune condiții de obținere a filmelor bazate pe CA. Substratul a fost asezat paralel cu ținta, la o distanță de 4 cm. Depunerile s-au făcut la temperatura camerei (24°C) și la 600°C. Presiunea de gaz a fost variată de la 1 la 7 mbar. Fluența laser a fost de 3 J/cm². Puterea descarcării RF a fost setată la 150 W.

Activitatea 1.5: Investigatii morfologice asupra structurilor de WO_x-CA;

A fost investigată dependența proprietăților filmelor de oxide de wolfram de parametrii de depunere pentru filmele crescute prin PLD și RF-PLD.

Un parametru important care influențează creșterea de filme de CA-WO_x este presiunea amestecului de gazei. Folosind $\lambda=193$ nm, filmele crescute la $T_s=600^\circ\text{C}$ prin PLD clasic la diferite presiuni prezintă diferente morfologii importante. Astfel, la o presiune mică (1 mbar) se observă pe suprafata filmului „graunte” cu dimensiuni mari de cca 300 nm; o data cu creșterea presiunii până la 7 mbar, dimensiunile acestora se micsorează (~50 nm), iar prezența lor este din ce în ce mai rară (fig. 5a-d).





e)

Fig.5 Imagini AFM ale filmelor de CA-WO_x crescute cu $\lambda=193$ nm, la $T_s=600^\circ\text{C}$ prin a) PLD la 1 mbar, b) PLD la 3 mbar, c) PLD la 5 mbar, d) PLD la 7 mbar si e) RF-PLD la 7 mbar

Aplicand o descarcare RF in timpul depunerii, filmul obtinut la $T_s=600^\circ\text{C}$ in 7 mbar de Ar+O₂ prezinta o morfologie complet diferita fata de cea a filmului crescut in aceleasi conditii dar prin PLD (fig. 5d): apar clusteri cu dimensiuni regulate de 40-50 nm si o densificare ridicata (fig. 5e).

Crescand lungimea de unda la 532 nm si apoi la 1064, pe suprafata filmelor de CA-WO_x apar picaturi cu dimensiuni micrometrice.

Concluzii

Filme subtiri nanostructurate de oxid de wolfram si filme de CA-WO_x au fost obtinute prin ablatie laser. Adaugarea descarcarii de radio-frecventa la sistemul de PLD clasic, corroborata cu o temperatura mare a substratului si o presiune de 0.1 mbar Ar+O₂ conduce la sintetizarea de filme de WO₃ cristaline cu nanoparticule cu dimensiuni regulate. Filmele obtinute in aceste conditii prezinta o componitie stoichiometrica, cu un grad mare de ordine structurala si o distributie omogena a elementelor in film. O rugozitate mare (3 nm) si particule cu dimensiuni regulate (50-60 nm) arata ca este obtinuta o arie specifica mare in prezenta fascicolului RF.

Si in cazul filmelor de CA-WO_x, prezenta RF asociata cu o temperatura ridicata (600°C) si o presiune mare (7 mbar) conduce la obtinerea de clusteri densi cu dimensiuni regulate.

In concluzie, aceste rezultate pot conduce la obtinerea filme de oxid de wolfram cu sensibilitate ridicata pentru a fi folosite la crearea de dispozitive pentru detectarea de gaze toxice.

Obiectivele acestei etape au fost in intregime realizate.

Diseminare

1) **articol:** M. Filipescu, V. Ion, D. Colceag, P. M. Ossi, M. Dinescu, Growth and characterizations of nanostructured tungsten oxides, Romanian Reports in Physics, Vol. 64, Supplement, P. 1213–1225, 2012

2) **poster:** M. Filipescu, D. Colceag, V. Ion, R. Birjega, M. Dinescu, P. M. Ossi, Growth and characterizations of nanostructured tungsten oxides obtained by laser ablation, Conferinta ICPEPA-8, Rochester – SUA, 12-17 august 2012

Director proiect

Dr. Mihaela Filipescu