

Titlu proiect: Sinteza de nanoparticule oxidice cristaline utilizand un generator de plasma cu microunde

Etapa: 2 (2021), Sinteza si caracterizarea nanoparticulelor cristaline RMO

RAPORTARE STIINTIFICA 2020-2021

1. Rezumat

Efectele induse de campul de microunde asupra firelor metalice de diferite diametre au fost investigate. Firele au fost plasate în punctul nodal al unei cavitati cilindrice monomod, conectata printr-o antena la un generator de microunde si expuse campului de microunde in atmosfera ambianta. Rezultatele experimentale au aratat ca firele metalice subtiri cu diametrul de 0.5 mm au fost complet vaporizate datorita absorbtiei puternice a microundelor, obtinandu-se o plasma cu o temperatura mare de excitatie electronica. Analiza teoretica a experimentului a aratat ca tensiunea generata in firele metalice in interactiunea cu microundele depinde de rezistenta lor electrica în curent alternativ si de puterea campului de microunde.

Nanoparticule monocristaline de oxizi metalici au fost sintetizate folosind generatorul de microunde cu o putere de 800W cuplat la o cavitate electromagnetica cilindrica, in care a fost introdusa un fir metalic, plasata in nodul electromagnetic. Investigatiile de spectroscopie optica de emisie au indicat ca s-a atins o temperatura electronica inalta in plasma creata. Materialul vaporizat a fost colectat pe o placa de Si plasata langa peretele cavitatii. Investigatiile de microscopie electronica prin baleiere au aratat ca materialul depus a constat dintr-o aglomerare de nanoparticule de oxid. Investigatiile prin difractie a radiatiei X si prin microscopie electronica prin transmisie (TEM) au indicat ca nanoparticulele erau foarte cristaline, cu orientare aleatorie. Analiza spectroscopica a fotoelectronilor generati cu raze X a confirmat formarea compusilor oxidici stoichiometrici . Prin investigatiile TEM de inalta rezolutie s-a constatat ca nanostructurile depuse erau monocristale, cu suprafete fatetate.

2. Raport stiintific si tehnic in extenso (RST)

Date si rezultate experimentale

Scopul activitatii de evaluare critica a proiectului a constat in verificarea fiecarei activitati de proiectare si dezvoltare pentru a rezolva anumite probleme care ar putea aparea in activitatea de integrare a modelului experimental. Pe baza experientei anterioare au fost formulate mai multe ipoteze de lucru in care s-au introdus informatii noi asupra activitatii de proiectare si dezvoltare. Realizarea activitatii de integrare a instalatiei experimentale a constat in asblarea tuturor componentelor mecanice, electrice si electronice intr-un model experimental functional. Pentru a realiza testele preliminare de functionare a modelului experimental a fost necesara realizarea unei camere de presiune avand ca scop efectuarea testelor de vaporizare a firelor metalice in diferite

gaze la diferite presiuni (Fig 1). In Fig. 2 este prezentat generatorul de microunde cuplat la cavitata electromagnetica.

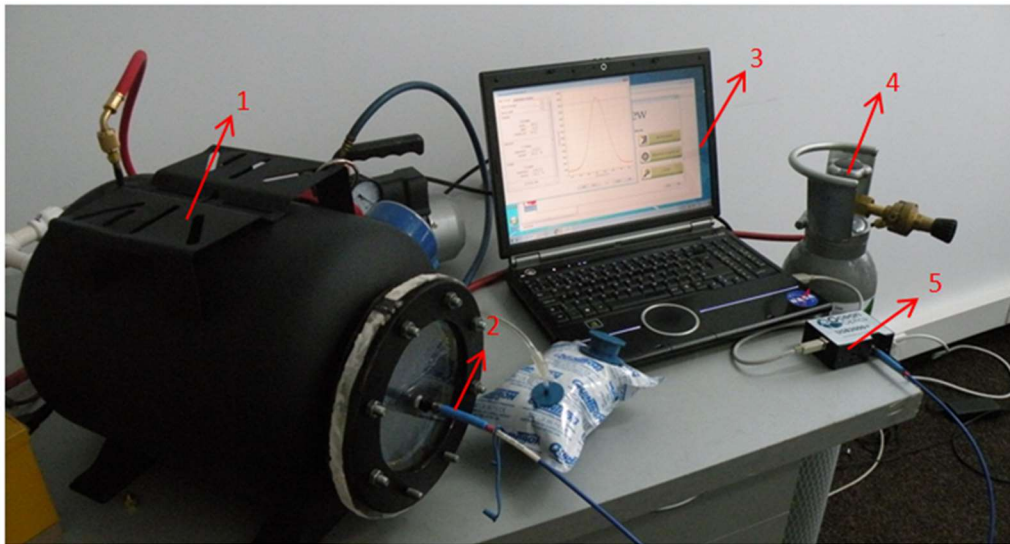


Fig. 1. Montaj experimental : 1-camera presiune, 2-fibra optica , 3-computer, 4- recipient gaz, 5- Spectrometru UV-VIS-IR

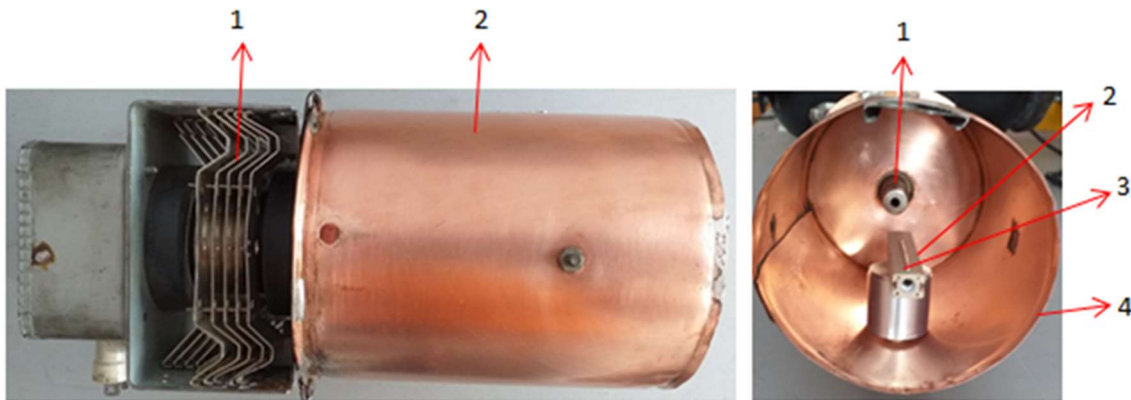


Fig. 2. Generator de microunde: a) 1 – magnetron, 2- cavitate rezonanta b) 1 –antena magnetron, 2 – suport ceramic, 3 –fir metallic, cavitate rezonanta

Testele de functionare a modelului experimental realizate in conditii atmosferice au evidentiat ca modelul experimental functioneaza conform cerintelor proiectului. Investigarea experimentală a sistemului alimentat cu fire (W, Ta, Mo si Nb) a avut ca scop determinarea eficientei de vaporizare a firelor metalice cu conductivitati diferite. Determinarea eficientei de vaporizare a fost evaluata prin expunerea diferitelor metale unui camp de microunde. Astfel au fost expuse fire metalice unui camp de microunde cu puterea de 600 W. Firele metalice au avut dimensiunea 50 mm lungime si diametru 0.5 mm.

Pentru investigarea si optimizarea plamei studiul experimental s-a concentrat pe identificarea starilor de ionizarea extrase din spectrele obtinute in urma caracterizarii plasmelor. Activitatea de optimizare a sistemului experimental s-a realizat prin caracterizarea plasmelor

metalice (W, Mo, In si Zn,) in conditii atmosferice. In Fig. 3 este prezentat modelul experimental in timpul functionarii.

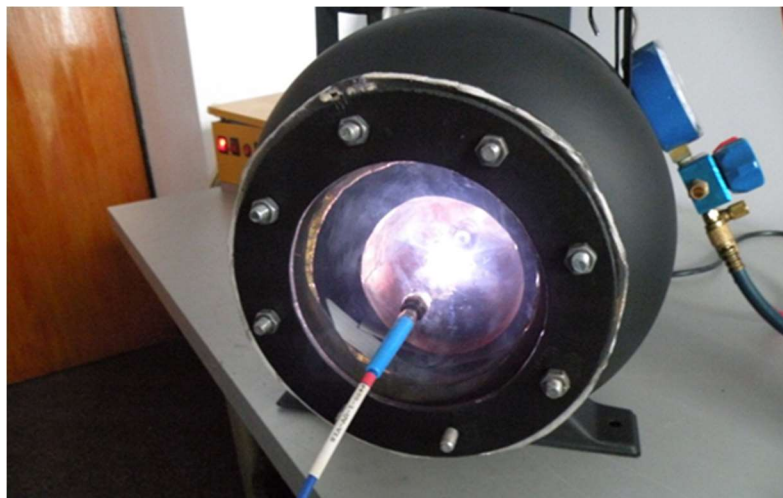


Fig.3. Modelul experimental in timpul functionarii

Pentru a identifica speciile atomice excitate si ionii (azot, oxigen, metal) din plasma am folosit metoda OES. In Fig. 4a este prezentat spectrul de emisie inregistrat al unei plasme formate prin vaporizarea unui fir de In si in Fig. 4b a unei plasme dintr-un fir de W. Software-ul Spectrum Analyzer [1] a fost folosit pentru identificarea spectrelor de emisie optica ale plasmei obtinute prin interactia microundelor cu firul metalic din In si W. Spectrele de emisie optica inregistrate si prezentate în Fig. 4 sunt similare cu spectrele obtinute in descarcari electrice la tensiune inalta [2]. Din analiza liniilor emisiei optice am observat ca in descarcarea de microunde au fost generate specii atomice si ionice excitate precum InI, InII, WI, WII, NI, NII, OI si OII. Pentru a evalua parametrii plasmei am determinat temperatura de excitare electronica a ionilor de indiu, wolfram, azot si oxigen folosind metoda Graficului Boltzmann [3,4], care presupune ca in plasma se stabileste un echilibru termodinamic local (LTE). Din rezultatele obtinute din graficul Boltzmann am observat ca in descarcarea indusa de microunde temperatura plasmei pentru speciile ionice: InI, InII, WI, WII, NI, si OI a fost in intervalul zecilor de mii de K (Fig. 5-6 si Tab. 1.). Temperatura atomilor neutrii excitati si a ionilor de W, azot si oxigen sunt prezentate in tabelul de mai jos.

Tab. 1. Temperatura pentru speciile ionice W, N si O din plasma

WI	WII	NI	NII	OI	OII
48900 K	43950 K	13200 K	8750 K	11629 K	7260 K.

Imaginile SEM ale nanostructurilor depuse din fir3 de In, W si Mo prezentate respectiv in Fig. 7a si 7b sunt asemanatoare unei retele interconectate de graunti submicrometrici. Probele au avut un aspect omogen pe tot substratul. Imaginea suprafetei la marire mare a evidentiat prezenta particulelor mici de forma dreptunghiulara sau patrata, indicand prezenta nanostructurilor cristaline.

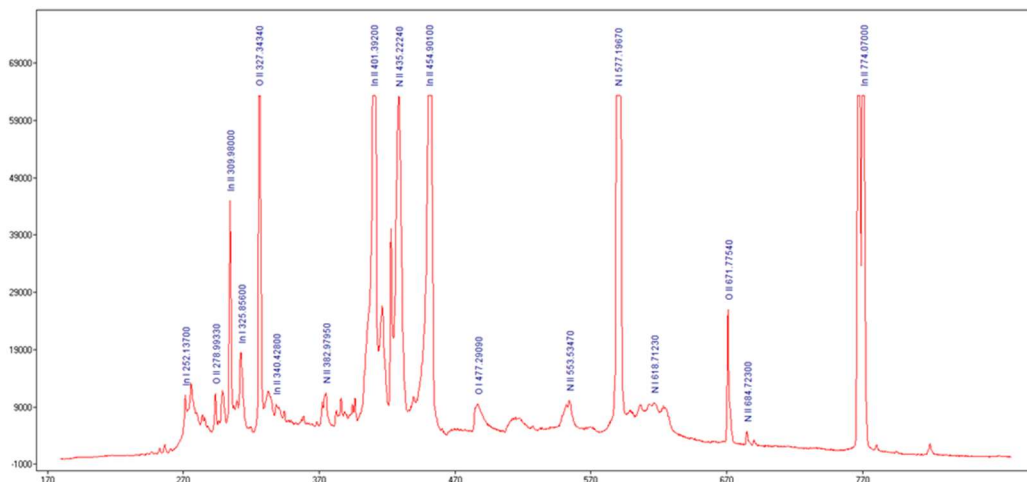


Fig. 4a. Spectrul de emisie optica inregistrat din plasma unui fir de In generata in aer la presiune atmosferica.

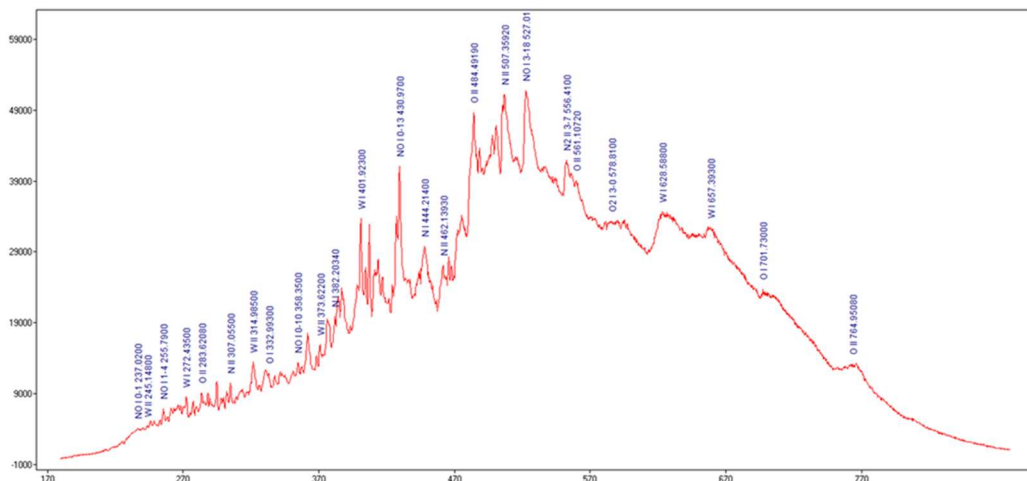


Fig. 4b. Spectrul de emisie optica inregistrat din plasma unui fir (0.5 mm) de W generata in aer la presiune atmosferica.

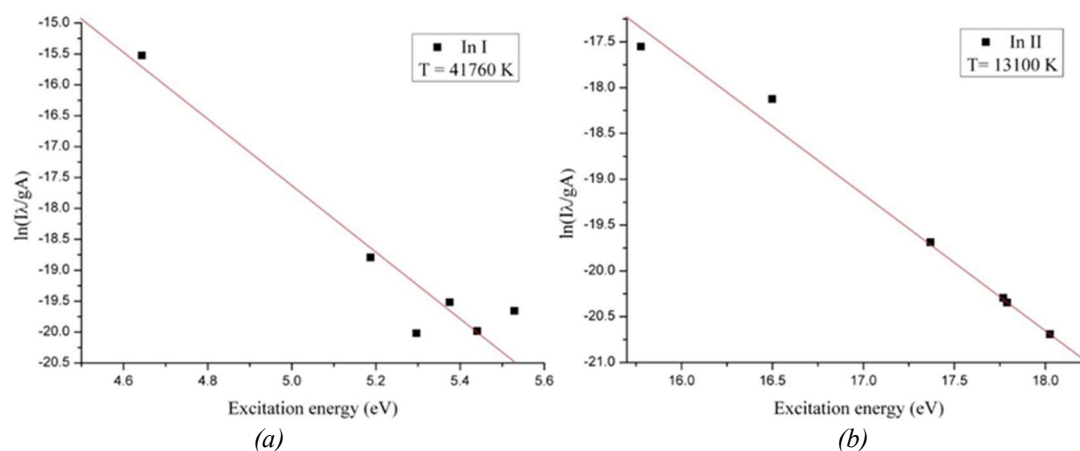


Fig. 5. Grafic Boltzmann pentru: (a) In I si (b) In II in aer la presiunea atmosferica.

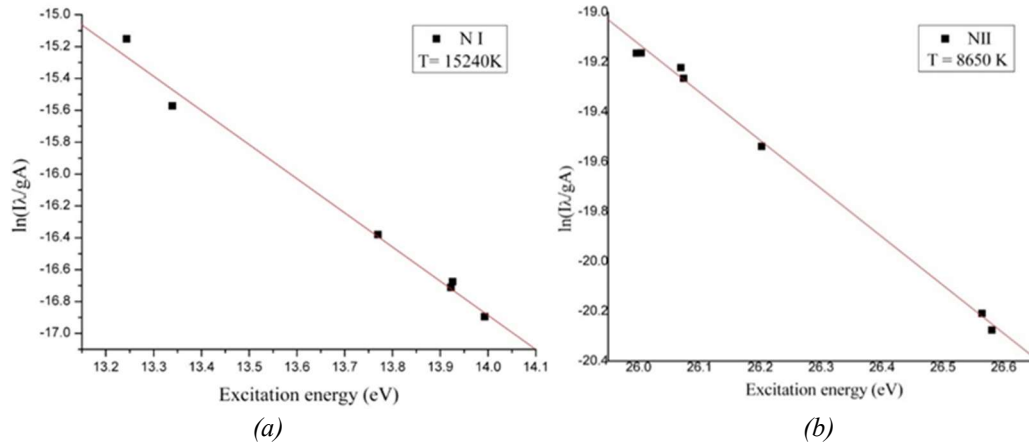


Fig. 6. Grafic Boltzmann pentru : (a) N I si (b) N II in aer la presiunea atmosferica.

Picurile de difracție la incidența razantă (GIXRD) înregistrate dintr-un film depus de In_2O_3 sunt prezentate în Fig. 8. Se poate observa că există o potrivire foarte bună a picurilor de difracție înregistrate atât în ceea ce privește pozițiile cât și intensitățile relative, cu picurile de difracție de referință # 04-014-4391 din ICCD pentru In_2O_3 cubic, grupul cristalin numărul 206 (Ia-3) cu $a=10.1216 \text{ \AA}$. Software-ul de analiză a sugerat, de asemenea, prezenta unei cantități mici de In_2O_3 romboedric, model de referință # 04-001-8476, grupul cristalin numărul 167 (R-3c), cu $a=5.4870 \text{ \AA}$ și $c=14.5100 \text{ \AA}$, care s-a bazat pe faptul că multe dintre liniile de difracție ale acestei faze se suprapun peste cele ale fazei cubice [5, 6]. Nanostructurile depuse au fost orientate aleator și toate liniile de difracție ale fazei cubice au fost prezente cu intensități relative care se potrivesc bine cu cele ale picurilor de referință. Prin analiza profilului picului de difracție principal (222) pentru faza cubică s-a putut estima mărimea medie a graunților cristalini, care a fost în jur de 35 nm și valori ale micro-stresului neglijabile, o situație tipică pentru nanostructurile poroase.

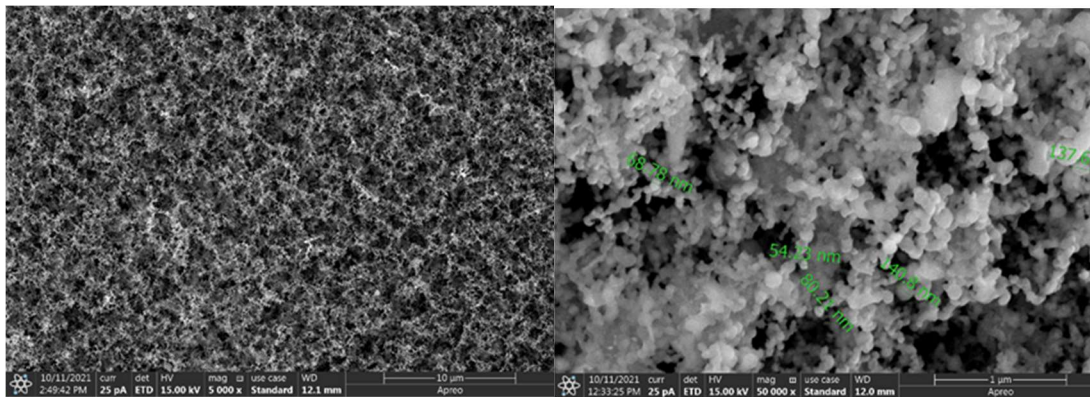


Fig. 7a. Imaginile SEM la mărime mică (stanga) și mare (dreapta) ale filmului de In_2O_3 depus; dimensiunea catorva nanoparticule este indicată în imagine.

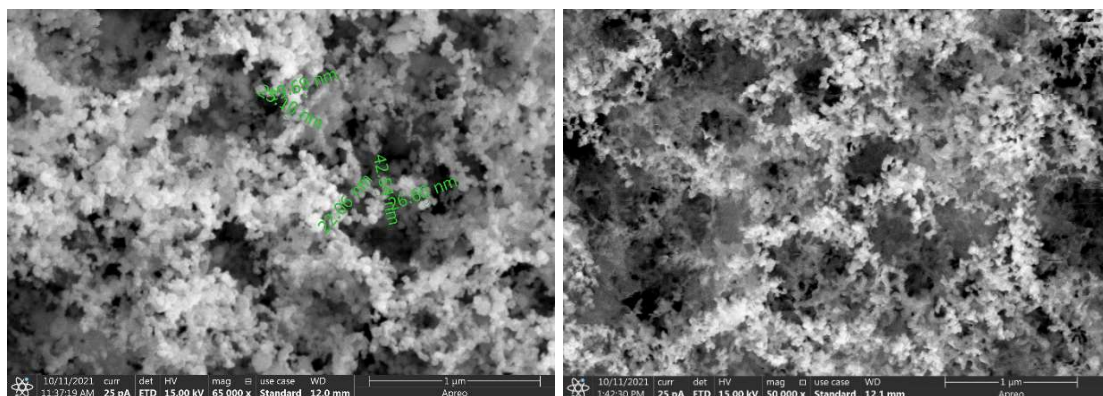


Fig. 7b. Imagini SEM a nanostructurilor de oxid de wolfram (stanga) si oxid de molibden (dreapta)

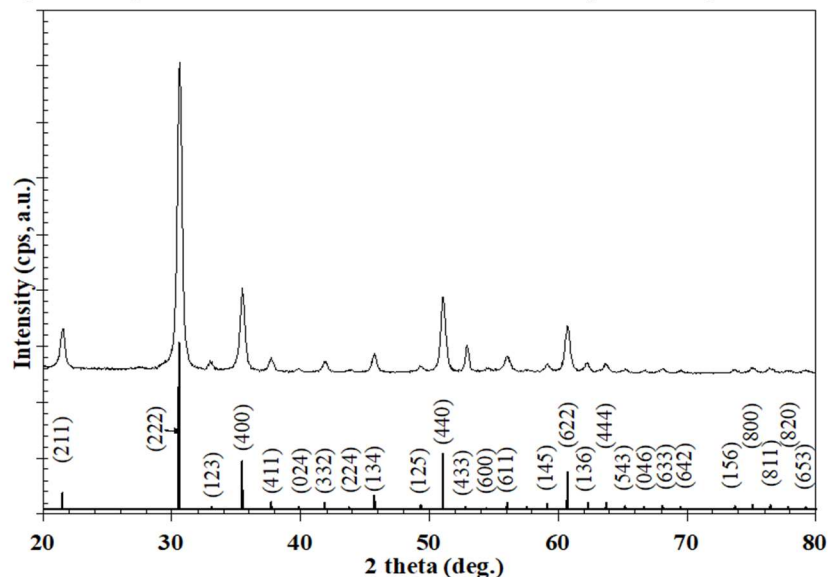


Fig. 8. Picuri de difracție GIXRD înregistrate din nanostructurile depuse (imaginea de sus) și liniile de referință ale In_2O_3 cubic # 04-014-4391 din baza de date ICDD (imaginea de jos).

Investigațiile TEM ne-au oferit o mai bună înțelegere a morfologiei nanostructurilor sintetizate. Imaginea TEM în câmp luminos (BFTEM) pentru nanostructuri de In_2O_3 prezentată în Fig. 9 evidențiază nanoparticulele cu diferite dimensiuni și forme, cum ar fi rotunjite, poliedrice și cele romboedrice. Analiza figurilor de difracție SAED prezentată în Fig. 9b, indică prezența In_2O_3 cubic și urme de oxid de indiu romboedric [7, 8]. Aceste date sunt în concordanță cu rezultatele investigațiilor GIXRD.

Din analiza imaginilor HRTEM prezentate în figurile 9c și 9d putem observa că fiecare particulă este de fapt un nanocristal, acest lucru fiind ușor de demonstrat prin imaginile TEM cu rezoluție atomică și prin transformata Fourier rapidă (FFT) prezentată în Figura 9d. Investigațiile TEM în câmp luminos, difracție SAED de electroni și microscopie prin transmisie de înaltă rezoluție s-au efectuat și pe filmele de oxizi de Mo așa cum se observă din Figurile 10.

Spectrele generale XPS achiziționate de pe suprafața depusă cu oxid de indiu înainte și după ce a fost curățată cu ioni de Ar sunt prezentate în Figura 11. Toate picurile prezente aparțin In_2O_3 , mai puțin cel al C1s adsorbit, care a fost folosit pentru calibrarea axei energiilor de legătură.

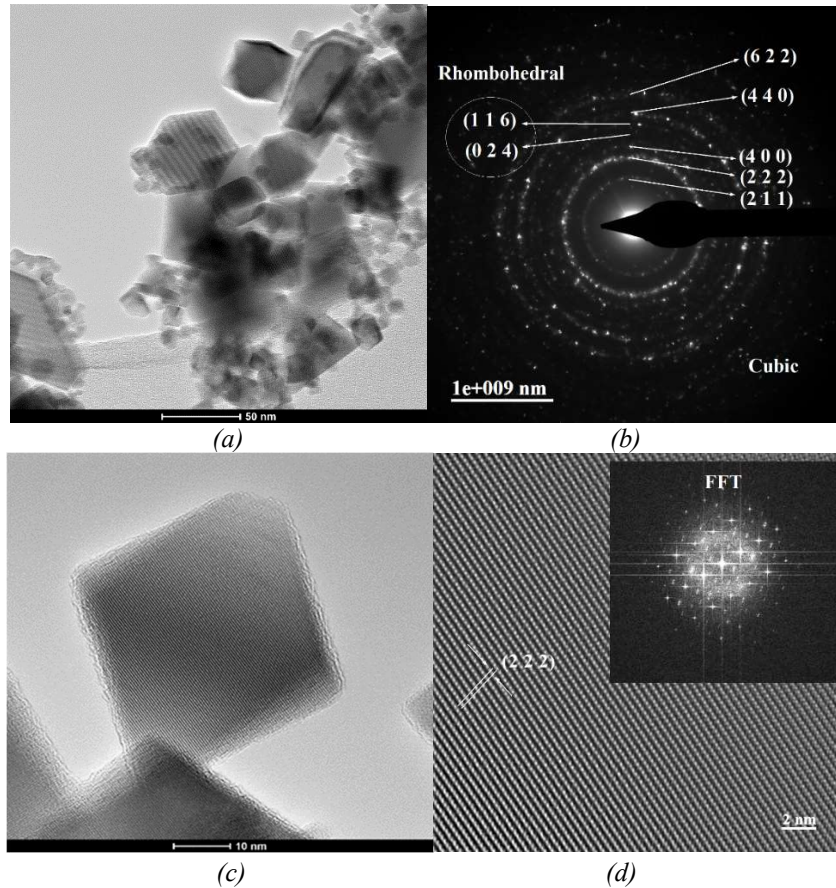


Figura 9: (a) Imagine BFTEM a probei depuse, (b) imaginea SAED corespunzatoare ariei din 10 a, (c) imagine HRTEM si (d) spectrul obtinut prin Transformata Fourier Rapida (FFT) a detaliului HRTEM.

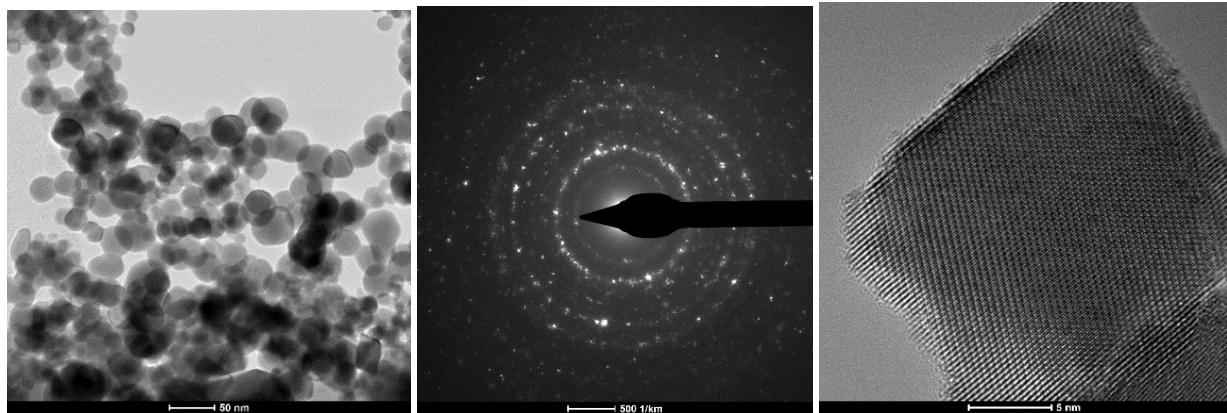


Fig. 10. Imagine: (a) BFTEM, (b) SAED a nanostructurilor de oxid de Mo depuse si (c) HRTEM a unei nanoparticule de oxid de Mo

Compozitia din proba depusa a fost estimata pentru oxigen de 65.25 at.% si pentru indiu de 34.75 at.%. Concentratia mai mare de oxigen pe suprafata probei se datoreaza apei adsorbite pe suprafata destul de rugoasa, dupa cum au evidentiat si investigatiile SEM. Stratul de contaminare de pe suprafata filmului a fost partial indepartat prin pulverizare cu ion de Ar, astfel compozitia atomica a oxidului de indiu s-a modificat oxigenul fiind de 60.6 at.% si indiu de 39.4 at.%, valori destul de apropiate de cele stoichiometrice.

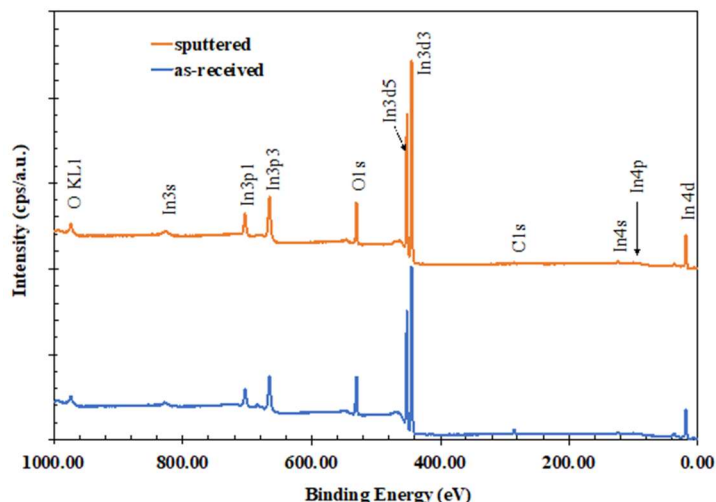


Figura 11. Spectrul general XPS inregistrat din filmul depus inainte (jos in imagine) si dupa pulverizarea suprafetei acestuia cu ioni de Ar (sus in imagine).

Concluzii

Puterea microundelor si dimensiunea si proprietatile fizice ale firului metalic joaca un rol crucial in procesul de generare a plamei de catre campul electromagnetic. Folosind un magnetron comercial cuplat printr-o antena cu o cavitare monomodala, am aratat ca in firele metalice cu diametrul de 0.5 mm plasate in regiunea nodala a cavitatii se absorb puternic microundele si se genereaza o plasma in aer la presiunea atmosferica. Odata ce plasma a fost generata, s-au inregistrat temperaturi foarte mari pentru atomii si ionii excitati in aer. Plasma se auto-sustine deoarece caldura generata in procesul de descarcare a microundelor conduce la o crestere a rezistentei in curent alternativ a firului metalic avand ca efect cresterea voltajului electric din punctul focal al undei mono-mod.

Aceasta metoda de depunere ar putea fi adaptata si extinsa cu succes pentru cresterea oxizilor metalici monocristalini, care au multiple aplicatii interesante ca de exemplu senzori de gaz, celule solare, afisaje tactile, fotocatalizatori sau alte dispozitive electronice.

Referinte

- [1] Z. Navrátil, D. Trunec, R. Šmíd, et al., Journal of Physics 56 (2006) B944–B951.
- [2] T Shao, VF Tarasenko, C Zhang, et al., J. Appl Phys 111 (2012) 023304.
- [3] M Teodorescu, ER Ionita, M Bazavan et al., Plasma Sources Sci Technol 24 (2015) 025033.
- [4] M Bazavan, M Teodorescu, G Dinescu, Plasma Sources Sci. Technol. 26 (2017) 075001.
- [5] F Chen, M Yang, X Wang, et al., Sensor Actuat B-Chem 290 (2019) 459–466.
- [6] B Zhou, Y Li, JW Bai, et al., Appl Surf Sci 464 (2019) 115–124.
- [7] YB Shen, XX Zhong, J Zhang, et al., Appl Surf Sci 498 (2019) 143873.
- [8] XH Jin, YW Li, B Zhang, et al., Sensors & Actuators: B. Chemical 330 (2021) 129271.