

آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس لایه های نازک نانوساختار اکسید روی با استفاده از روش

ویلیامسون-هال (W-H)

حبیبی، علی؛ نقش آرا، حمید؛ محمدی عارف، ساجده

دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن-خیابان امام خمینی، تبریز

چکیده

لایه های نازک نانوساختار اکسید روی با استفاده از لایه نشانی فلز روی (Zn) خالص به روش کندوپاش مگنترونی روی زیر لایه ی کوارتز و بازپخت آن در دمای ثابت 700°C و بازه زمانی متغیر یک، دو، سه، چهار و پنج ساعت تهیه شدند. جهت بررسی مشخصات ساختاری نانوذرات اکسید روی، یک ارزیابی مقایسه‌ای متوسط اندازه دانه‌های بدست آمده از اندازه گیری مستقیم میکروسکوپ الکترونی روبشی و تحلیل پهنای پیک‌های، طیف پراش پرتو ایکس انجام گرفت. این لایه‌ها دارای ساختار بلوری هگزاگونال ورتزایت می‌باشند. بررسی تصویر SEM نمونه بازپخت شده در مدت زمان یک ساعت نشان می‌دهد که این لایه دارای ساختار بلوری تنگ پکیده شش گوشه (HCP) است. در حالی که در مورد بقیه لایه‌های نازک، تشکیل نانوذرات کروی تایید می‌شود. اندازه ذرات و کرنش شبکه با استفاده از تحلیل پهن شدگی و گسترش پیک‌های نانوذرات اکسید روی، با دو روش مختلف ویلیامسون-هال و شرر مطالعه شد. این نتایج با نتایج حاصل از تحلیل تصاویر SEM هم خوانی خوبی دارند.

X-ray diffraction analysis of zinc oxide nano-structure thin films using Williamson-Hall method

Habibi, Ali; Naghsara, Hamid; Mohammadi Aref, Sajedah

Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

Zn pure thin films were prepared by magnetron sputtering deposition on quartz substrate. Then, they were annealed at a temperature of 700°C and 5 different time intervals, i.e., 1h, 2h, 3h, 4h and 5h to form zinc oxide nano-structure thin films. To study the structural properties of ZnO nano particles, mean particle size was compared using both SEM micrographs and X-ray peak broadening analysis. These films have wurtzite crystal structure. Investigation of SEM micrograph of 1h- annealed layer reveals that this film has hcp crystal structure; while, formation of spherical nanoparticles is confirmed for the other thin films. Crystalline size and lattice strain were evaluated using X-ray peak broadening analysis of ZnO nano particles, using two different models suggested by Williamson-Hall and Scherrer, as well. Obtained results are in good agreement with that deduced from SEM analysis.

PACS No. 61.10

پیزوالکتریک است. اکسید روی یک نیم رسانای شفاف نوع n و یکی از مهم ترین نیم رساناهای ترکیب II و VI است که در مقایسه با سایر مواد نیم رسانا، انرژی پیوندی اکستینون بالاتری (۶۰ meV) دارد. گاف انرژی آن در دمای اتاق، حدود ۳/۳۷ eV می باشد که برای استفاده در اپتوالکتریک در طول موج های کوتاه مناسب است [۲]. اندازه ذرات و ریخت شناسی کریستال، نقش مهمی در کاربردهای گسترده اکسید روی دارند و دو پارامتر مهم

مقدمه

اکسید روی در طبیعت به صورت معدنی یافت می شود. در شرایط فشار و دمای اتاق، اکسید روی (ZnO) در ساختار شش گوشه ورتزایتی متبلور می شود. اتم های روی تقریباً در موقعیت تنگ پکیده شش گوشه (HCP) هستند [۱]. از آن جا که این ساختار تقارن مرکزی ندارد، اکسید روی به عنوان یک ماده منحصر به فرد معرفی می شود که دارای خواص دوگانه نیمه هادی و

گرفت. در نهایت خواص ساختاری نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای داشتن الگوهای پراش اشعه ایکس از دستگاه D500 ساخت کشور آلمان با طول موج $\lambda=1/54046$ آنگستروم استفاده شد. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM توسط دستگاه MIRA3 TESCAN صورت گرفت. هم‌چنین روش ویلیامسون-هال برای تجزیه و تحلیل اندازه دانه و کرنش شبکه استفاده شده است.

نتایج و بحث

آنالیز طیف سنجی XRD: بررسی طیف XRD لایه نازک روی بدون پخت (شکل ۱-الف)، نشان می‌دهد چهار پیک مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) با کارت استاندارد (JCPDS no.01-087-0713) مربوط به فلز روی، مطابقت دارد و منطبق با ساختار بلوری تنگ پکیده شش گوشه (HCP) می‌باشند. طیف پراش اشعه ایکس لایه‌های بازپخت شده در دمای 700°C و بازه زمانی متغیر یک تا پنج ساعت، پیک‌هایی که در محدوده 4° تا 70° درجه (برحسب 2θ) داده شده، تمام پیک‌های مربوط به کارت استاندارد (JCPDS no.36-1451) را نشان می‌دهد. نتایج این لایه‌ها حاکی از این است که پخت لایه‌های تهیه شده باعث تشکیل لایه‌های نازک اکسید روی شده است. شفافیت لایه‌های پخت شده در مقایسه با لایه بدون پخت نیز قابل توجه است. طیف پراش اشعه ایکس لایه بازپخت شده در دمای 700°C و زمان باز پخت پنج ساعت (شکل ۱-ب)، حاکی از تشکیل اکسید روی تقریباً خالص با شدت پیک‌هایی به مراتب بالاتر از بقیه لایه‌های نازک تهیه شده است.

اندازه ذرات و کرنش شبکه:

روش شرر: با استفاده از فرمول دبای-شرر، متوسط اندازه نانوذرات اکسید روی محاسبه شد. رابطه شرر، وابستگی اندازه ذرات به گستردگی و پهن شدن خطوط پراش را به صورت رابطه ۱ نشان می‌دهد [۵]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در آن، k ثابت شرر برابر با مقدار $0/9$ ، λ طول موج پرتو ایکس (برای تابش $\text{Cu K}\alpha$ برابر با $1/54046$ آنگستروم)، β پهنای پرتو در نصف

برای اندازه‌گیری و شناسایی خواص فیزیکی نانو ذرات هستند که تحت تاثیر روش تولید و سنتز می‌باشند [۳]. تغییرات ریزساختاری بر شدت و پهنای پیک‌های پراش پرتو ایکس تاثیرگذار است. هم‌چنین تغییر کسر حجمی فازهای موجود در ریزساختار تغییراتی را در شکل تابع شدت پیک ایجاد می‌نماید. از این رو تعیین تابع شدت پیک و مطالعه تغییرات آن، اطلاعات مفید و موثری از ریزساختار مواد به دست می‌دهد [۴]. تجزیه و تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس، یک ابزار ساده و در عین حال قوی جهت تخمین اندازه دانه و کرنش شبکه است [۵]. رایج‌ترین تکنیک‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری اندازه ذرات به جای اندازه دانه عبارتند از آنالیز پراکنش نور، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM). کرنش شبکه از توزیع ثابت شبکه ناشی از عیوب کریستالی، مانند جابجاشدگی شبکه، تماس و یا عیوب مرز دانه و نابجایی پیچشی، اندازه‌گیری می‌شود [۷۶]. ویلیامسون و هال، اندازه دانه و کرنش‌های درون شبکه‌ای را عامل پهن شدگی پیک‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند [۸]. براساس تئوری ارائه شده توسط ویلیامسون-هال عرض پیک در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه دانه و هم‌چنین کرنش‌های درون شبکه‌ای است. در مطالعه حاضر با بررسی طیف پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش کندوپاش مگنترونی روی خالص (Zn) و باز پخت آن‌ها، یک ارزیابی مقایسه‌ای بین اندازه متوسط دانه‌ها انجام گرفته است. هم‌چنین روش ویلیامسون-هال برای تجزیه و تحلیل اندازه دانه و کرنش شبکه استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

به جهت بالا بودن دمای بازپخت، از زیرلایه کوارتز استفاده شد. پس از تمیز کردن کامل زیرلایه، لایه نازکی از روی با خلوص $99/99\%$ با استفاده از دستگاه کندوپاش مگنترونی MECA-2000 ساخت کشور فرانسه، به ضخامت 1000 آنگستروم با نرخ لایه نشانی $1/5$ آنگستروم بر ثانیه و فشار کاری 10^{-3} میلی بار تهیه گردید. لایه‌ی نازک تهیه شده در دمای ثابت 700°C و بازه زمانی متغیر یک، دو، سه، چهار و پنج ساعت تحت بازپخت قرار

$$\beta = \frac{k\lambda}{D} \cos\theta + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (5)$$

رابطه ی ۵ از ضرب کردن طرفین رابطه ی ۴ در $\cos\theta$ ، حاصل شده است [۹]. نمودار $(\beta \cos\theta - 4\varepsilon \sin\theta)$ برای نانوذرات لایه ی نازک روی بدون پخت و لایه های نازک اکسید روی بازیخت شده در دمای 700°C و بازه زمانی متغیر یک تا پنج ساعت، در شکل ۲ نشان داده شده است. با برازش خط برای داده های نمودار، اندازه ذرات و کرنش شبکه را می توان به ترتیب از مقدار عرض از مبدا و شیب خط برازش شده محاسبه کرد. محاسبات اندازه ذرات D و کرنش شبکه ε نمونه ها از روی خط برازش شکل ۲، در جدول ۱ آمده است.

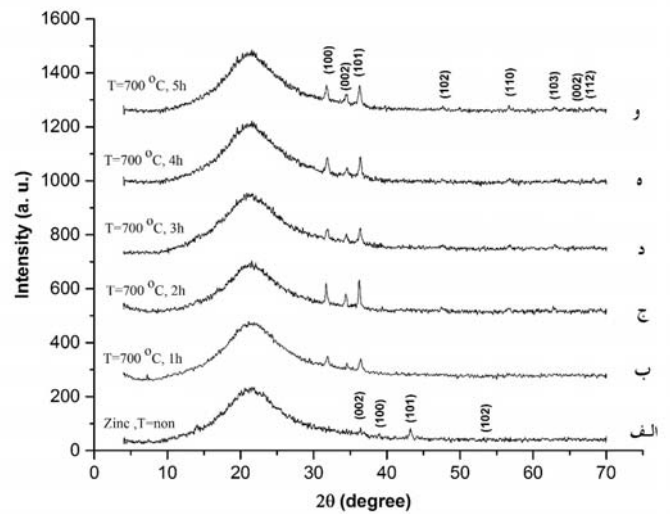
جدول ۱: پارامترهای هندسی نانو ذرات روی بدن پخت و اکسید روی سنتز

شده در دمای 700°C و مدت زمان متغیر یک تا پنج ساعت

SEM	روش ویلیامسون-هال		روش شرر	نمونه
	کرنش شبکه ε ($\times 10^{-3}$ واحد)	اندازه ذرات D (nm)	اندازه ذرات D (nm)	
اندازه ذرات D (nm)				لایه نازک روی
۳۵	۰/۵	۳۷	۳۶	۱h
۳۱	۰/۵	۲۲	۲۸	۲h
۲۵	۰/۶	۳۰	۳۲	۳h
۱۹	۰/۲	۲۴	۲۳	۴h
۲۳	۱/۱	۱۷	۲۳	۵h
۲۰	۱/۲	۱۷	۲۲	

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM: این تصاویر یکی از بهترین راه های بررسی مورفولوژی نمونه مانند اندازه، شکل و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم است. شکل ۳ تصاویر SEM نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. این تصاویر بیانگر این موضوع می باشد که نانو ذرات سنتز شده، کروی شکل بوده و از نظر اندازه نسبتاً یکنواخت می باشند. لایه بازیخت شده در مدت زمان یک ساعت که از لحاظ شکل، بیشتر ذرات به شکل ساختار بلوری تنگ پکیده شش گوشه (HCP) سنتز شده است و ذرات نانو در سطح، به دلیل کوچکی بیش از حد، به صورت توده تشکیل شده اند. محاسبات میانگین اندازه نانو ذرات سنتز شده روی و اکسید روی طبق تصاویر SEM در محدوده طولی ۹۰-۱۵۰ نانومتر در جدول ۱ گزارش شده است.

شدت پرتو افکنی ماکزیمم برحسب رادیان و D اندازه ذرات برحسب نانومتر می باشد. نتایج محاسبه اندازه ذرات، در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۱: طیف پراش پرتو ایکس لایه نازک روی و اکسید روی

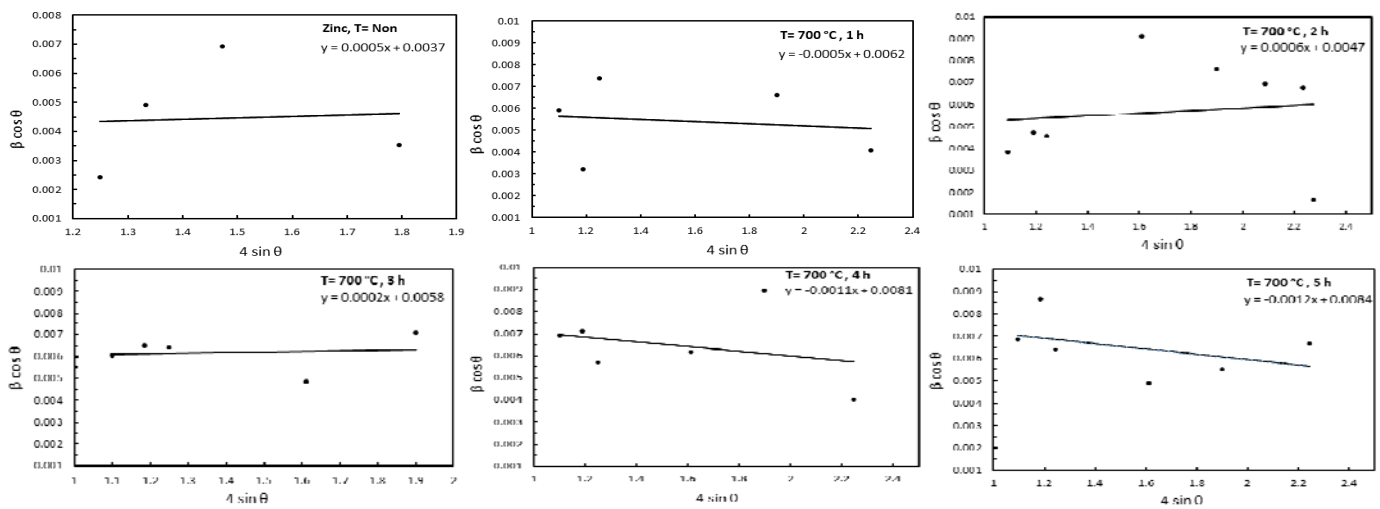
روش ویلیامسون-هال: یکی از ایرادهای روش شرر این بود که پهن شدگی پیک ها را تنها به اندازه دانه ها مربوط می کرد در حالی که مطالعات نشان می داد پهنای پیک علاوه بر اندازه دانه به کرنش های شبکه ای هم مربوط است. ویلیامسون و هال اندازه دانه و کرنش های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی پیک های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند. براساس تئوری ارائه شده توسط ویلیامسون-هال عرض پیک در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه ذرات و هم چنین کرنش های درون شبکه ای است.

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (2)$$

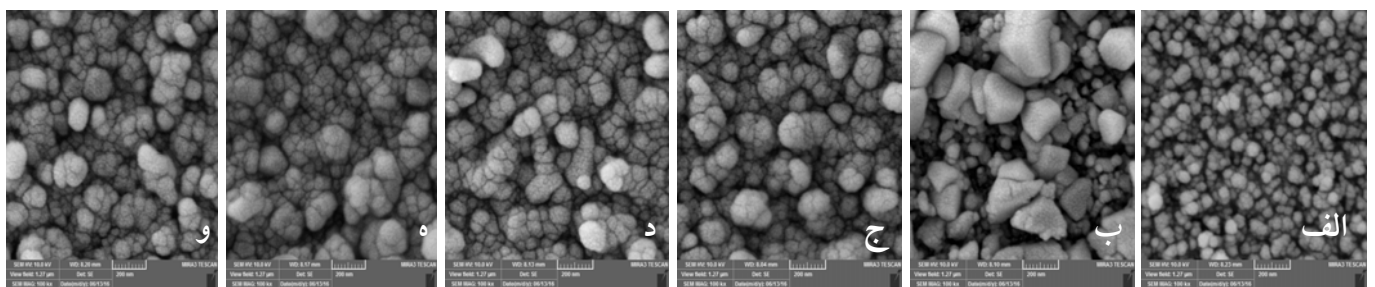
به ترتیب پهن شدگی پیک بر اثر اندازه دانه و کرنش های شبکه ای است. استوکس و ویلسون حد بالای کرنش شبکه را به صورت زیرتعریف کردند:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_S}{4 \tan\theta} \quad (3)$$

تغییر نسبی فاصله ی صفحات بلوری یا کرنش شبکه است. با توجه به روابط ۱ و ۳، اندازه دانه ها با $\frac{1}{\cos\theta}$ و کرنش با $\frac{1}{\tan\theta}$ ، که زاویه براگ است، متناسب است. با قرار دادن روابط ۱ و ۳ در ۲ داریم:



شکل ۲: آنالیز ویلیامسون-هال نانو ذرات لایه نازک روی و لایه های نازک اکسید روی



شکل ۳: تصاویر SEM نمونه‌های: الف) بدون پخت و باز پخت شده در زمان: ب) ۱ساعت، ج) ۲ساعت، د) ۳ساعت، ه) ۴ساعت و و) ۵ساعت

حاصل از تصاویر SEM، روش شرر و آنالیز ویلیامسون-هال با یکدیگر هم خوانی بسیار خوبی دارند.

مرجع‌ها

- [۱] C.F.Klingshirn, B.K.Meyer, A.Wagg A.Hoffman and J.Geurts; "Zinc Oxide"; Springer, (2010).
- [۲] C. He, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki; "Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates"; *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2196–2202.
- [۳] Z.W. Li, W. Gao; "Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation"; *Thin Solid Films.* **515** (2007) 3323–3329.
- [۴] T. Ungár; "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening"; *Scr. Mater.* **51** (2004) 777–781.
- [۵] B.D. Cullity, S.R. Stock; "Elements of X-ray diffraction, 3rd edition"; Prentice Hall. (2001).
- [۶] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi; "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods"; *Solid State Sci.* **13** (2011) 251–256.
- [۷] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole; "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles"; (2012) 2–9.
- [۸] C. Suryanarayana, M.G. Norton; "X-ray Diffraction: A Practical Approach"; *Microsc. Microanal.* **4** (1998) 513–515.
- [۹] G.K. Williamson, W.H. Hall; "Discussion of the Theories of Line Broadening"; *Acta Metall.* **1** (1953) 22.

نتیجه گیری

تغییر زمان باز پخت به عنوان یک عامل تاثیر گذار در تهیه لایه های نازک اکسید روی با کیفیت بالا مطرح می شود. مطالعه طیف پراش پرتو ایکس لایه‌ها با تغییر زمان باز پخت، نشان می‌دهد که لایه های اکسید روی سنتز شده، دارای ساختار بلوری هگزاگونال ورتزایت می‌باشند. طیف پراش پرتو ایکس لایه بازپخت شده در دمای 700°C و زمان باز پخت پنج ساعت، حاکی از تشکیل اکسید روی تقریباً خالص با شدت پیک هایی به مراتب بالاتر از بقیه لایه های نازک تهیه شده است. به علاوه باز پخت لایه نازک به مدت یک ساعت به تشکیل ذرات با ساختار بلوری تنگ پکیده شش گوشه (HCP) منجر می شود و ذرات نانو در سطح، به دلیل کوچکی بیش از حد، به صورت توده تشکیل می شوند. در بقیه نمونه ها تشکیل نانو ذرات کروی تایید می شود. هم چنین، کرنش شبکه تا مدت زمان بازپخت سه ساعت کاهش می یابد، اما با افزایش میزان اکسید شدن نانو ذرات ناشی از افزایش زمان بازپخت، افزایش می یابد. متوسط اندازه نانو ذرات اکسید روی