



بررسی چگالی دررفتگی در سامانه های لغزشی پیچشی لایه های نازک اکسید روی آلاییده به کبالت تهیه شده به روش سل ژل

شاجهانی، مسعود*؛ همتی، احمد؛ عقدائی، سید روح اله
دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک، گروه حالت جامد

چکیده

در این پژوهش خطوط پراش پرتو ایکس لایه های نازک اکسید روی آلاییده به کبالت برای محاسبه چگالی دررفتگی ها در سامانه های لغزشی پیچشی، با روش WPPM تحلیل شده اند. لایه های مورد نظر با روش سل ژل تهیه شده و لایه نشانی توسط دستگاه لایه نشانی چرخشی انجام گرفته است. خطوط پراش پرتو ایکس نمونه ها با نرم افزار PM2K تحلیل شده اند. میزان آلایش کبالت نسبت به روی در نمونه ها به ترتیب ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد مولی انتخاب شده است. بررسی ها نشان می دهد آلایش کبالت باعث افزایش ناگهانی چگالی دررفتگی در هر سه سامانه لغزشی پیچشی می-شود. همچنین افزایش میزان آلایش با کوچک تر شدن میانگین اندازه سطحی و حجمی بلورک ها همراه است.

کلیدواژه

اکسید روی آلاییده به کبالت، سل ژل، چگالی دررفتگی، روش WPPM

مقدمه

WPPM یک فرایند مستقیم مقایسه ی الگوی تحلیلی و پالایش شده با داده های آزمایشگاهی بدون استفاده از هر گونه تابع ریاضی برای توصیف شکل پیک ها است. این روش در مقایسه ای نزدیک با روش ریتولد در پالایش ساختار، به عنوان روش کلی برای پالایش ریزساختار ها در نظر گرفته می شود. WPPM شامل مدل سازی همزمان شکل تمام پیک ها در طرح پراش مواد چند بلوری بدون استفاده از تابع شکل دلخواه است. تمام نقش پراش بدون واسطه بر حسب سنجه های فیزیکی مربوط به جزئیات اصلی ریزساختار که بر روی پهنا، شکل و مکان پیک تاثیر می گذارند و همچنین تاثیرات دستگاه و پس زمینه، مدل سازی می شوند. اطلاعات اصلی که همان ثابت های شبکه و نقص های آن هستند بر حسب چگالی دررفتگی، مشخصه های دررفتگی (لبه ای یا پیچشی) و عامل تباین به همراه میانگین و واریانس توزیع اندازه ذرات بیان می شوند [1].

تئوری

خطوط پراش یافته از یک نمونه ی بس بلوری، نتیجه ی پیچش اثرات فیزیکی نمونه و اثرات دستگاهی است. پس مناسب است طیف پراش را بر حسب تبدیل فوریه بنویسیم:

$$I(d^*) = k(d^*) \int C(L) e^{2\pi i L \cdot d_{hkl}^*} dL \quad (1)$$

که d^* بردار پراش در فضای معکوس (d_{hkl}^* در شرط براگ) و $k(d^*)$ دربردارنده ی عبارات مربوط به ساختار بر حسب تابعیت مشخصی از d^* است. اثرات ریزساختاری به جز جذب نیز در $C(L)$ وجود دارند. تابع $C_{hkl}(L)$ را می توان به صورت رابطه (۲) بیان کرد [2]:

$$C_{hkl}(L) = T^{IP}(L) A_{hkl}^S(L) \langle e^{2\pi i \cdot \Psi_{hkl}(L)} \rangle \langle e^{2\pi i \cdot \Phi_{hkl}(L)} \rangle \quad (2)$$



که $T^{IP}(L)$ و $A_{hkl}^S(L)$ به ترتیب تبدیل فوریه مولفه ی مربوط به دستگاه و مولفه ی اندازه ی ذرات است. $\langle e^{2\pi i \cdot \Psi_{hkl}(L)} \rangle$ و $\langle e^{2\pi i \cdot \Phi_{hkl}(L)} \rangle$ نیز میانگین عوامل فازی مربوط به کرنش شبکه (Ψ) و نقص صفحه ای (Φ) است. شدت خط پراش بلوری کوچک در حضور اثرات اندازه بلورک ها و در غیاب سایر اثرات پهن شدگی از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$I_c(d^*, D) = k(d^*) \int_0^{D'(hkl)} A_c^S(L, D) e^{2\pi i L d_{hkl}^*} dL \quad (3)$$

که $A_c^S(L, D)$ تبدیل فوریه نمایه ی پراش برای بلور c و $D'(hkl)$ بیشینه ی طول فوریه ی ممکن است. شدت خط پراش نمونه به شکل زیر به دست می آید:

$$I(d^*) = k(d^*) \frac{\int_0^\infty I_c(d^*, D) g_i(D) V_c(D) dD}{\int_0^\infty g_i(D) V_c(D) dD} \quad (4)$$

$V_c(D)$ حجم بلورک ها و $g_i(D)$ تابع توزیع اندازه بلورک ها است. تابع توزیع لاگ نرمال که برای نمونه های تهیه شده به روش سل ژل، تابع مناسبی است به صورت زیر تعریف می شود [3].

$$g(D) = \frac{1}{D \sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (5)$$

که در آن μ و σ به ترتیب میانگین و واریانس لاگ نرمال هستند و میانگین اندازه سطحی و حجمی بلورک ها به کمک آنها محاسبه می شوند. برای بررسی دررفتگی ها نیز جمله مربوط به کرنش شبکه را بعد از ساده سازی به صورت رابطه (۶) به دست می آوریم.

$$A_{\{hkl\}}^D(L) = \exp \left[-\frac{1}{2} \pi b^2 \bar{C}_{\{hkl\}} \rho d_{\{hkl\}}^{*2} L^2 f \left(\frac{L}{R_e'} \right) \right] \quad (6)$$

که در آن b بردار برگرز، $\bar{C}_{\{hkl\}}$ میانگین عامل تباین و ρ چگالی دررفتگی است [4].

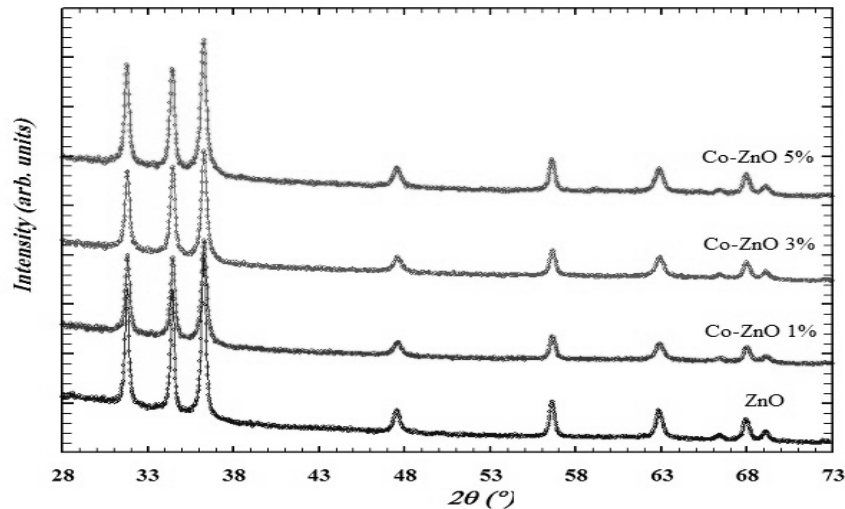
روش تجربی و مشخصه یابی

برای تهیه ی سل ژل نمونه ها، از استات روی دو آبه با خلوص ۹۹.۵٪، استات کبالت چهار آبه با خلوص ۹۹.۵٪، ایزوپروپانول با خلوص ۹۹.۸٪ و مونواتانول آمین با خلوص ۹۹.۵٪ به ترتیب به عنوان منابع روی، منیزیم، حلال و پایدارکننده استفاده شده است. چهار محلول با غلظت ۰.۵ مولار که نسبت مولی کبالت به روی در آنها به ترتیب ۰، ۱، ۳ و ۵ درصد بود تهیه شد. برای هر محلول مقدار مورد نظر از استات روی و استات کبالت را بعد از وزن کردن در ایزوپروپانول ریخته و آن را بر روی همزن مغناطیسی قرار دادیم. محلول به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سلسیوس هم زده شد. مونواتانول آمین را در حین هم خوردن قطره قطره هر چند دقیقه یکبار به آن اضافه کردیم. سل به دست آمده به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق پس از کهنه شدن آماده لایه نشانی گردید. زیرلایه ها از جنس لام میکروسکوپ به ترتیب در آب دو بار یونیزه، استون و اتانول هر کدام به مدت هشت دقیقه به وسیله دستگاه فراصوت شستشو داده و سپس با حرارت خشک شدند. برای لایه نشانی از دستگاه لایه نشانی چرخشی^۱ استفاده شد و سرعت چرخش دستگاه ۳۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه انتخاب گردید. بعد از هر بار لایه نشانی، لایه مورد نظر را در

^۱ Spin coating



کوره با دمای ۲۴۰ درجه قرار دادیم تا خشک شود. عمل لایه نشانی ۷ بار تکرار شد تا به ضخامت مورد نظر برسیم. در نهایت لایه ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت بازپخت شدند. از نمونه ها در بازه $2\theta = 20^\circ - 85^\circ$ با گام $\Delta 2\theta = 0.0260^\circ$ نقش پراش پرتو ایکس گرفته شد که در شکل (۱) نمایش داده شده است. از مقایسه این نقش ها با کارت JCPDF 36-1451 ملاحظه می شود که ساختار شش گوشه اکسید روی حفظ شده و یون های کبالت جایگزین یون های روی در شبکه شده اند.



شکل (۱) طیف پراش پرتو ایکس نمونه های اکسید روی خالص و آلیاژ به کبالت

نتایج و بحث

با استفاده از نرم افزار PM2K و با فرض کروی بودن بلورک ها، پالایش مقادیر ریزساختار انجام گرفت. تابع توزیع لاگ نرمال نیز برای توزیع اندازه بلورک ها در نظر گرفته شد. ناهمسانگرد بودن پهن شدگی خطوط پراش به کرنش ناهمسانگرد که عامل آن دررفتگی است نسبت داده شد. برای پالایش از ضرایب E_i به کار رفته در عامل تباین استفاده می شود. عامل تباین برای یک ساختار شش گوشه با گروه تقارنی $6/mmm$ از رابطه (۷) به دست می آید.

$$\bar{C}_{hkl} = \frac{E_1(h^2 + k^2 + hk)^2 + 2E_2l^2(h^2 + k^2 + hk) + E_3l^4}{d_{hkl}^4} \quad (7)$$

ضرایب E_i مربوط به سامانه های لغزشی پیچشی^۲ اکسید روی قبلا محاسبه شده که در جدول (۱) آمده است [5]:

جدول (۱) ضرایب E_i برای سامانه های لغزشی پیچشی اکسید روی

| سامانه لغزشی پیچشی | بردار برگرز | E_1 | E_2 | E_3 |
|---|-------------|--------|--------|--------|
| $\langle \bar{2}113 \rangle \{01\bar{1}0\}$ | a+c | ۰.۱۸۹۱ | ۰.۰۷۸۰ | ۰.۰۲۶۹ |
| $\langle 0001 \rangle \{\bar{1}010\}$ | c | ۰.۲۲۱۲ | ۰.۱۲۸۲ | ۰.۰۰۰۰ |
| $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \{0001\}$ | a | ۰.۲۱۷۳ | ۰.۱۲۰۵ | ۰.۰۰۰۲ |

^۲ Screw slip systems



با قرار دادن داده های بلورشناسی، داده های پراش و مقادیر فوق در برنامه PM2K، چگالی دررفتگی نمونه ها در هر سه سامانه محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۲) نشان می دهد فعال ترین سامانه لغزشی پیچشی برای اکسید روی خالص و آلیاژ، $\{0001\} \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ است.

جدول (۲) چگالی در رفتگی برای سامانه های لغزشی پیچشی اکسید روی خالص و آلیاژ به کبالت

$$\rho \times 10^{14} \left(\frac{1}{m^2} \right)$$

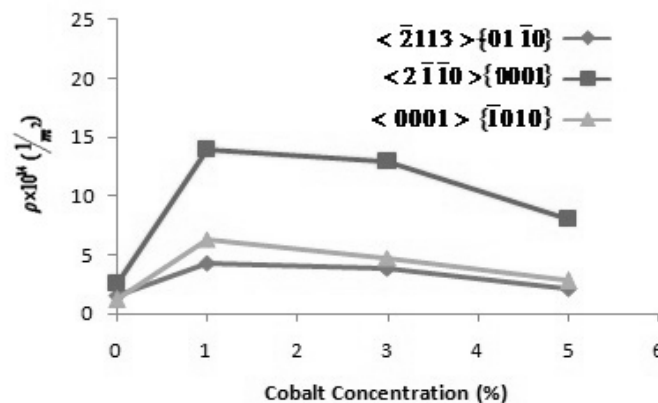
| سامانه لغزشی پیچشی | ZnO | Co-ZnO 1% | Co-ZnO 3% | Co-ZnO 5% |
|---|-----|-----------|-----------|-----------|
| $\langle 2\bar{1}13 \rangle \{01\bar{1}0\}$ | ۱.۶ | ۴.۳ | ۳.۹ | ۲.۱ |
| $\langle 0001 \rangle \{\bar{1}010\}$ | ۱.۲ | ۶.۳ | ۴.۷ | ۲.۸ |
| $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \{0001\}$ | ۲.۶ | ۱۴ | ۱۳ | ۸.۱ |

ثابت های شبکه، میانگین اندازه سطحی $\langle L_s \rangle$ و اندازه حجمی $\langle L_v \rangle$ بلورک ها و همچنین میزان سازگاری خطوط پراش محاسبه شده با خطوط پراش مشاهده شده (GoF) در جدول (۳) درج شده است. اندازه بلورک ها همانگونه که انتظار می رود به سامانه لغزشی بستگی ندارد از این رو ثابت های شبکه و اندازه بلورک ها برای سامانه $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \{0001\}$ آورده شده است.

جدول (۳) اندازه سطحی $\langle L_s \rangle$ و حجمی $\langle L_v \rangle$ بلورک ها و همچنین ثابت های شبکه به همراه شاخص سازگاری نمونه ها

| نوع نمونه | $\langle L_s \rangle (nm)$ | $\langle L_v \rangle (nm)$ | $a=b (A^\circ)$ | $c (A^\circ)$ | GoF |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|------|
| ZnO | ۱۸.۷ | ۳۰.۱ | ۳.۲۲۶۵ | ۵.۱۷۰۴ | ۱.۴۳ |
| Co-ZnO 1% | ۱۵.۷ | ۲۵.۴ | ۳.۲۴۳۶ | ۵.۱۹۸۳ | ۱.۲۶ |
| Co-ZnO 3% | ۱۴.۲ | ۲۴.۱ | ۳.۲۵۰۴ | ۵.۲۰۸۶ | ۱.۲۵ |
| Co-ZnO 5% | ۱۳.۹ | ۲۲.۹ | ۳.۲۲۸۵ | ۵.۱۷۳۵ | ۱.۳۷ |

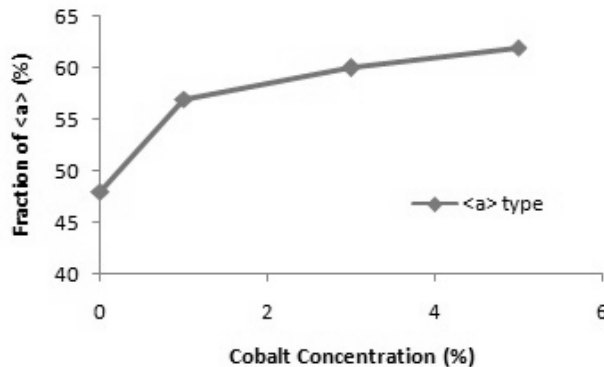
افزایش آرایش کبالت با کاهش اندازه بلورک ها همراه بوده است. افزایش ۱ درصدی کبالت کاهش ناگهانی در اندازه سطحی و حجمی بلورک ها داشته و رفته رفته در آرایش های ۳ و ۵ درصدی این کاهش با شیب کمتری رخ داده است. چگالی دررفتگی نیز با افزایش ۱ درصدی کبالت افزایش ناگهانی داشته است و در آرایش های ۳ و ۵ درصدی این مقدار کاهش پیدا کرده است اما همچنان از چگالی دررفتگی اکسید روی خالص بیشتر است. شکل (۲) تغییرات چگالی دررفتگی بر حسب درصد آرایش را نشان می دهد.



شکل (۲) تغییرات چگالی دررفتگی برای سامانه های لغزشی بر حسب درصد آرایش



سهم فعال ترین سامانه لغزشی پیچشی، $\{0001\} <2\bar{1}10>$ با افزایش آرایش کبالت افزایش پیدا کرده است و از ۴۸ درصد برای اکسید روی خالص به ۶۲ درصد برای اکسید روی آلاینده به ۵ درصد مولی کبالت رسیده است. شکل (۳) سهم فعال ترین سامانه لغزشی را برای هر ۴ نمونه نشان می دهد.



شکل (۳) سهم فعال ترین سامانه لغزشی پیچشی از نوع بردار برگز a در هر ۴ نمونه

نتیجه گیری

لایه های نازک اکسید روی تا آرایش ۵ درصد مولی کبالت بدون تغییر ساختار شش گوش می توانند به روش سل ژل تهیه شوند. افزودن کبالت به مقدار بسیار کم حدود ۱ درصد باعث افزایش چگالی دررفتگی می شود و سپس با افزایش میزان آرایش، چگالی دررفتگی کم می شود اما همچنان از مقادیر آن برای اکسید روی خالص بیشتر است. سهم فعال - ترین سامانه لغزشی پیچشی با افزایش آرایش کبالت افزایش می یابد. اندازه سطحی و حجمی بلورک ها با افزایش آرایش کبالت با کاهش روبرو می شوند اما کوچک تر شدن بلورک ها باعث افزایش دررفتگی نشده اند و دررفتگی ها در نمونه های ۳ و ۵ درصدی کبالت کمتر از نمونه با آرایش ۱ درصدی است. به نظر می رسد قرار گرفتن یون های کبالت در مرز بین دانه ها از رشد آنها جلوگیری کرده و در نتیجه اندازه ی بلورک ها کاهش پیدا کرده است.

مراجع

- [1] Mittemeijer, E.J. , Scardi, P.(2004). Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials, Springer, Vol. 68.
- [2] Scardi, P. , Leoni, M. (2002). Whole powder pattern modeling, *Acta. Crys, A* 58, 190-200
- [3] Langford, J. I., Wilson, A. J. C.(1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *Appl. Cryst, 11*, 102-113
- [4] Wilkens, M. (1970). The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles, *Phys. Stat. Sol, A* 2, 359-370
- [5] Aghdaee, S.R. ,Soleimanian, V. (2010). Effect of thickness and heat treatment on the crystallite size and dislocation density of nanostructured zinc oxide thin films, *Crys. Growth*, 312, 3050-3056