

پایداری سازی ساختار تتراگونال زیرکونیا در سرمتهای لایه نازک Zr-O و

وابستگی آن به اندازه بلورکها

سعید هادوی^۱، سیدحسین کشمیری^۲، احمد کمپانی^۲ و کیو. سی. زانگ^۳

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پست الکترونیکی: Hadavi@Hamooun.usb.ac.ir

۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. گروه فیزیک، دانشگاه سیدنی، سیدنی، استرالیا

(دریافت مقاله: ۸۳/۲/۱۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۴/۲۰)

چکیده

در این مقاله، لایه‌های نازکی از ترکیبات سرمت ZrO_2 -Zr به روش اسپاترینگ مگنترون بر روی زیرلایه‌هایی از Si و نیز کوارتز همجوشیده جایگذاری شده، پاسخ اپتیکی نمونه‌ها به تغییر فشار جزئی اکسیژن و نیز تاثیر بازپخت لایه‌ها بر ساختار بلوری لایه و طیف نوری نمونه‌ها مورد بررسی تجربی قرار گرفته است. نتایج حاصل از XRD حاکی از بی‌شکل بودن ترکیبات کامپوزیت تهیه شده بود؛ اما آزمایشها نشان دادند که بازپخت در خلاء موجب ایجاد ساختار بس بلوری در آنها شده است. بررسی تجربی انجام شده نشان داد که در شرایط خاص لایه‌گذاری، فاز تتراگونال زیرکونیا در دمایی پایین‌تر از دمایی نرمال گذار خود متبلور شده است که این پدیده غیرعادی، ناشی از پایداری سازی وابسته به اندازه ذرات می‌باشد. پس بر اساس نتایج به‌دست آمده، بدون افزودن ناخالصی نیز امکان پایداری سازی فاز تتراگونال زیرکونیا وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: سرمت، کامپوزیت، زیرکونیا، پایداری سازی وابسته به اندازه ذرات، اسپاترینگ، XRD, SAD, Zr-O

۱. مقدمه

در برابر تغییر اندازه و شکل ذرات، میزان درصد حجمی فلز و نحوه توزیع آماری مولفه‌های سرمت نشان می‌دهد؛ چنان‌که این تغییرات در نزدیکی یک مقدار حدی از تمرکز فلز (موسوم به آستانه نفوذ^۱ الکتریکی) که انتقال سریع از خواص دی‌الکتریکی به خواص فلزی صورت می‌گیرد، چشمگیر است. در این وضعیت میزان تمرکز فلز (f) برابر f_c است. به ازای $f > f_c$ سرمت به صورت یک زمینه فلزی است که دانه‌های عایق در آن توزیع شده است. در چنین شرایطی هدایت الکتریکی سرمت به مراتب بیش از سایر حالات است. تمرکز حدی f_c میزان تمرکزی است

مواد سرمت مخلوطی از فاز سرامیکی و یک فاز فلزی می‌باشند. به خاطر دارا بودن خواص جالب، این مواد کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند و از نظر مطالعات بنیادی در علم مواد نیز دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند. رفتار اپتیکی، الکتریکی و ساختار یک سرمت لایه نازک به اجزای تشکیل دهنده آن، درصد نسبی ترکیب، شرایط لایه‌نشانی، شیوه بازپخت لایه‌ها، اندازه و شکل دانه‌ها، و نیز به واکنش شیمیایی مولفه‌های آن بستگی دارد. ویژگیهای منحصر به فرد سرمتهای به آن جهت است که خواص اپتیکی و الکتریکی آنها، تغییرات قابل ملاحظه‌ای را

۱. Percolation threshold

بدیهی است که بدون تجزیه و تحلیل رفتار فیزیکی این ترکیبات، پیشرفتی در ارتباط با کاربرد آنها حاصل نخواهد شد. به طور کلی زیرکونیای حجمی یک اکسید پلی مرفیک می باشد و تنها فاز پایدار آن در دمای اتاق و فشار معمولی، منوکلینیک ($\alpha - \text{ZrO}_2$) است. در دمای 1150°C به ساختار تتراگونال تغییر شکل داده (به طوری که این ساختار تا دمای 2377°C می تواند پایدار بماند)، و سپس با افزایش دما در 2377°C به ساختار مکعبی تغییر شکل می دهد؛ و تا دمای ذوب خود در این پیکربندی پایدار می ماند.

به تجربه ثابت شده است که در فرایند تهیه لایه های $\beta - \text{ZrO}_2$ به روش اسپاترینگ هدف Zr در اتمسفر $\text{Ar} + \text{O}_2$ ، انتقال از ساختار $\alpha - \text{ZrO}_2$ به $\alpha + \beta - \text{ZrO}_2$ و سپس به $\beta - \text{ZrO}_2$ صورت می گیرد [۴].

۲. روش تهیه نمونه ها و آنالیز آنها

از آنجا که رابطه نزدیکی بین پاسخ اپتیکی - الکتریکی سرامتها و ساختار بلوری آنها وجود دارد، در این مطالعه، لایه های نازکی از کامپوزیت Zr-O به روش اسپاترینگ و اکش پذیر جایگذاری شدند و ساختار بلوری آنها به روش XRD، و اثرات پراش الکترونی آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به روش پراش ناحیه انتخابی (SAED) بررسی گردید. همچنین در این مطالعه، اثر بازپخت نمونه ها بر ساختار بلوری و پاسخ اپتیکی آنها مورد بررسی و تفسیر قرار گرفت.

پوششهای سرامت مورد مطالعه در این تحقیق با استفاده از یک دستگاه اسپاترینگ مگنترون dc که شمای آن در شکل ۱ نشان داده شده است، لایه نشانی شدند. در این روش دو هدف اسپاترینگ^۷ مورد نیاز، به طور افقی در درون محفظه خلاء نصب شدند. هدف Zr با درجه خلوص ۹۹/۸٪ و هدف Al نیز با درجه خلوص ۹۹/۸٪ قطر هدفها ۵۰mm بود که به طور مکانیکی به الکترودهای مسی بسته شده و

که ذرات فلزی شروع به تشکیل مسیرهای رسانا در درون نمونه سرامت می نمایند. در نزدیکی $f = f_c$ لایه های نازک سرامت دارای خواص مهم و جالبی می باشند از جمله اینکه:

- میزان عبور نور، بازتاب و جذب اپتیکی در گستره بزرگی از طول موج، مستقل از میزان طول موج است. از این خاصیت در کاربردهایی نظیر پرتو شکافها^۱ استفاده می شود.

- در این شرایط میزان جذب اپتیکی به میزان قابل ملاحظه ای بالا است.

دومین ویژگی مهم سرامتها، وجود قله تشدید مشخصه در طیف جذبی آنهاست؛ در حالی که این قله تشدید در هیچکدام از مولفه های تشکیل دهنده سرامت مشاهده نمی شود. این ویژگی مهم، به غیر عادی بودن رفتار اپتیکی^۲ شهرت دارد. با بررسی رفتار سرامتها در ناحیه IR می توان پی برد که آیا دانه های فلزی در درون ماده سرامت تشکیل مسیرهای رسانا داده اند و یا آنکه از هم مجزا می باشند. از جمله خواص دیگر سرامتها لایه نازک می توان به مقاومت الکتریکی زیاد قابل کنترل، ضریب دمایی مقاومت الکتریکی^۳ (TCR) قابل پیش بینی، حساس بودن مقاومت الکتریکی آنها به فاصله بین دانه ای اشاره نمود.

مجموعه خواص سرامتها، نه تنها از نقطه نظر فیزیکی جالب توجه محققین می باشد؛ بلکه در ارتباط با کاربردهای عملی نیز حائز اهمیت می باشند [۱-۵]

نمونه هایی از کاربردهای شناخته شده سرامتها لایه نازک عبارتند از:

- مقاومت های الکتریکی بالا در صنایع میکروالکترونیک
- لایه های گزیننده طول موج^۴ در مبدل های نور حرارتی
- حسگرهای تنش (استرس)، فشار و دما
- حسگرهای شیمیایی
- به عنوان مواد گسیلنده الکترون در لوله های پرتو کاتدی
- به عنوان پتانسیومتر
- به عنوان الکتروود در سلولهای سوختی اکسید جامد^۵

۱. Beam splitters

۲. Optical anomaly

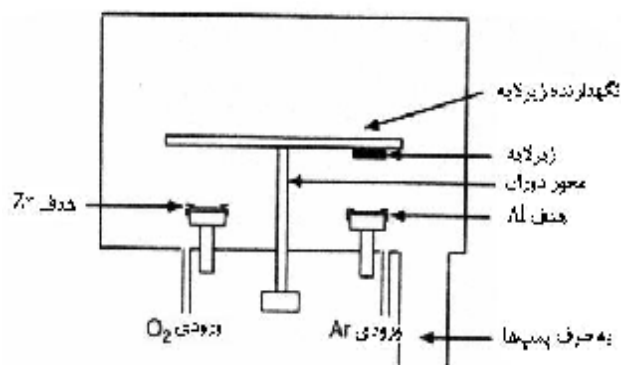
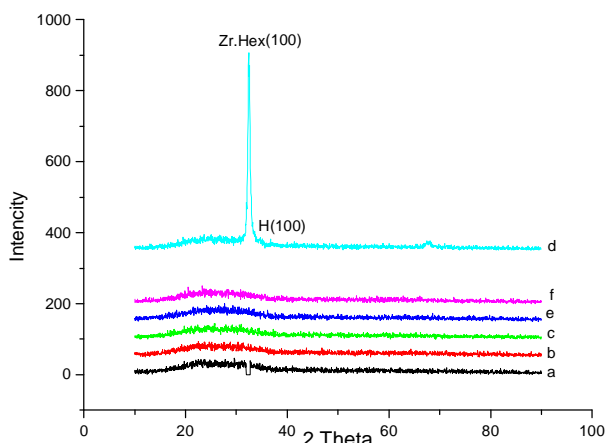
۳. Temperature coefficient of resistance

۴. Solar selective coatings

۵. Solid Oxide Fuel cells

۶. Selected Area Diffraction pattern

۷. Sputtering target



شکل ۱. شمای دستگاه اسپاترینگ مورد استفاده.

شکل ۲. طیف XRD حاصل از چند نمونه از لایه‌های $Zr-ZrO_2$ تهیه شده به روش اسپاترینگ بر روی زیرلایه شیشه‌ای (قبل از بازپخت) O_2 (sccm) = (a) $1/2$, (b) $1/6$, (c) $2/4$, (e) ۲, (f) $2/8$, (d) ۰.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تهیه شدند. این نمونه‌ها نیز به روش اسپاترینگ واکنش‌پذیر بر روی زیرلایه‌هایی از بلور نمک طعام و نیز بر روی Tepol جایگذاری، و پس از جداسازی از زیرلایه، بر روی نگهدارنده مخصوص مسی قرار داده شد و سپس به وسیله دستگاه TEM (از نوع گسیل میدان با مشخصه JEOL ۳۰۰F) ریزساختار و نیز طرح پراش الکترونی از نمونه‌ها تهیه گردید.

۳. نتایج حاصله و بحث

همان‌گونه که در قسمت مقدمه توضیح داده شد، منوکلینیک تنها فاز پایدار بلور زیرکونیا در دمای اتاق و فشار معمولی است. اما به هر حال معلوم شده است که هنگامی که اندازه بلورکها خیلی کوچک باشد، می‌توان فاز $\alpha-ZrO_2$ را در کنار فاز دمای بالاتر آن یعنی $\beta-ZrO_2$ به طور همزمان رشد داد.

در مرحله اول این بررسی، لایه‌هایی از کامپوزیت $Zr-ZrO_2$ به ضخامت ۴۰۰ nm بر روی اسلایدهای شیشه‌ای جایگذاری و طیف پراشی XRD آنها بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌گونه که طیفهای حاصله نشان می‌دهند، همه لایه‌های کامپوزیت مورد آزمایش (به جز نمونه d که در غیاب اکسیژن

با آب سرد می‌شدند. هدف Zr مورد استفاده دارای ۲ mm ضخامت و هدف Al دارای ۵ mm ضخامت بود. یک نگهدارنده زیرلایه که می‌توانست حول یک محور قائم دوران نماید، در فاصله ۹۰ mm بالای هدفها نصب شد. در سیستم مورد استفاده می‌توان آهنگ ورود گاز واکنش‌پذیر (اکسیژن) و نیز آهنگ ورود گاز اسپاترینگ (آرگن) را به طور مستقل با استفاده از دو اندازه‌گیر شار^۱ تنظیم نمود. در این روش، در ضمن جایگذاری لایه سرمت $Zr-ZrO_2$ هدف Zr در مخلوطی از گازهای اکسیژن و آرگن قرار می‌گیرد. به این ترتیب، و با کنترل آهنگ جریان گاز اکسیژن، کامپوزیتهای محتوی درصدهای مختلفی از فلز تهیه شدند. در این تحقیق، آهنگ لایه نشانی به وسیله اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ها با استفاده از دستگاه نیمرخ سنج سطحی^۲ (از نوع Tencor P ۱۰) و اندازه‌گیری مدت زمان لایه‌نشانی تعیین شد.

در این مرحله به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها، لایه‌هایی از ترکیبات (محتوی درصدهای مختلف فلز) به ضخامت ۴۰۰ nm بر روی زیرلایه‌های کوارتز همجوشیده^۳ جایگذاری شدند و سپس نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو X (از نوع Zimens D۵۰۰۰) در گستره $2\theta < 90$ مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین به منظور بررسی ریزساختار و طرح پراش الکترونی لایه‌ها، نمونه‌هایی جهت آنالیز با

۱. Flow meter

۲. Surface profilometer

۳. Fused Silica

[۸] فاز تتراگونال در مقایسه با فاز منوکلینیک دارای انرژی آزاد سطحی کمتری می‌باشد. این عامل می‌تواند دلیل امکان حضور همزمان ساختارهای تتراگونال و منوکلینیک در دمای پایتتر از دمای نرمال گذار باشد. البته بر اساس این نظریه این امر در صورتی امکان‌پذیر است که اندازه بلورکها در دمای اتاق، کوچکتر از حد معینی باشند. علاوه بر این فیلیپوویچ^۲ به‌طور مستقل و در یک بررسی عمومی‌تر ثابت کرده است که در صورتی که فاز دمای بالاتر، دارای انرژی آزاد سطحی پایین‌تری نسبت به ساختار دمای پایین باشد، می‌توان فاز دمای بالاتر را در دمایی پایین‌تر از دمای نرمال گذار، در بلورک‌های دارای اندازه محدود پایدار نمود [۸].

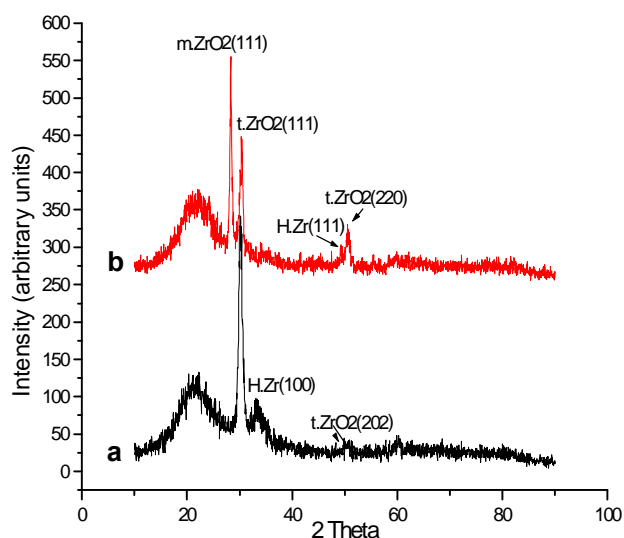
بر اساس محاسبات انجام‌شده توسط گاروای، اندازه حدی بلورکها برای حضور همزمان فازهای تتراگونال و منوکلینیک زیرکونیا در دمای اتاق، برابر 306 \AA می‌باشد [۸].

در این تحقیق، کمیت پهنا در نصف ارتفاع (FWHM) در امتداد (۱۱۱) قله $ZrO_2 - \beta$ اندازه‌گیری و سپس با استفاده از طول موج تابش چشمه X مورد استفاده (یعنی $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) و به‌کارگیری فرمول شرر^۳

$$t = 0.9/\lambda/B \cos\theta \quad (1)$$

حداقل اندازه بلورک در امتداد رشد تعیین گردید. در این فرمول، B همان کمیت FWHM و t حداقل اندازه بلورک در امتداد عمود بر زیرلایه است.

محاسبات انجام شده بر روی نمونه‌ها نشان داد که مقدار کمیت t برای بلورک جهت دار در امتداد (۱۱۱) برابر $253/70 \text{ \AA}$ می‌باشد، که این مقدار محاسبه شده خیلی نزدیک به مقدار به دست آمده توسط گاروای بوده و موید آن نظریه می‌باشد. پس می‌توان نتیجه گرفت که حضور فازهای $\alpha + \beta ZrO_2$ در دمای اتاق و پایدار شدن فاز تتراگونال در این دما، ناشی از ریز بودن بلورکهای تشکیل شده در این روش لایه نشانی است.



شکل ۳. طیف XRD حاصل از نمونه‌های سرمت Zr/ZrO_2 پس از بازپخت در خلاء به مدت ۴ ساعت آهنگ فشار جزئی اکسیژن در ضمن لایه‌نشانی a: $1/2 \text{ sccm}$ b: $2/4 \text{ sccm}$.

تهیه شده است)، بی شکل می‌باشند.

در مرحله دوم به‌منظور انجام بازپخت نمونه‌ها لازم بود زیرلایه‌ها از نوع سیلیکون و یا کوارتز همجوشیده انتخاب شوند. پس از انجام لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های کوارتز، نمونه‌ها در خلا 10^{-6} تور و در دمای 700°C به مدت ۴ ساعت بازپخت شده، و مجدداً از آن‌ها طیف XRD تهیه گردید (شکل ۳).

همان‌گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، حرارت‌دهی باعث ایجاد نظم بلوری در نمونه‌های بی شکل شده است، به‌گونه‌ای که فاز منوکلینیک زیرکونیا ($m-ZrO_2$) همزمان با فاز تتراگونال زیرکونیا ($t-ZrO_2$) مشاهده می‌شود.

به‌طور کلی یکی از راه‌های پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا در دمای اتاق، افزودن ناخالصیهایی نظیر CeO_2 ، Y_2O_3 و ... است [۶]. روش دیگر، موسوم به پایدارسازی وابسته به اندازه ذرات است [۷].

در این قسمت لازم است برای توجیه قله‌های پراشی مشاهده‌شده، به چند نظریه اشاره شود. بر اساس نظریه گاروای

۲. Filipovich

۳. Full Width at Half Maximum

۴. Sherer formula

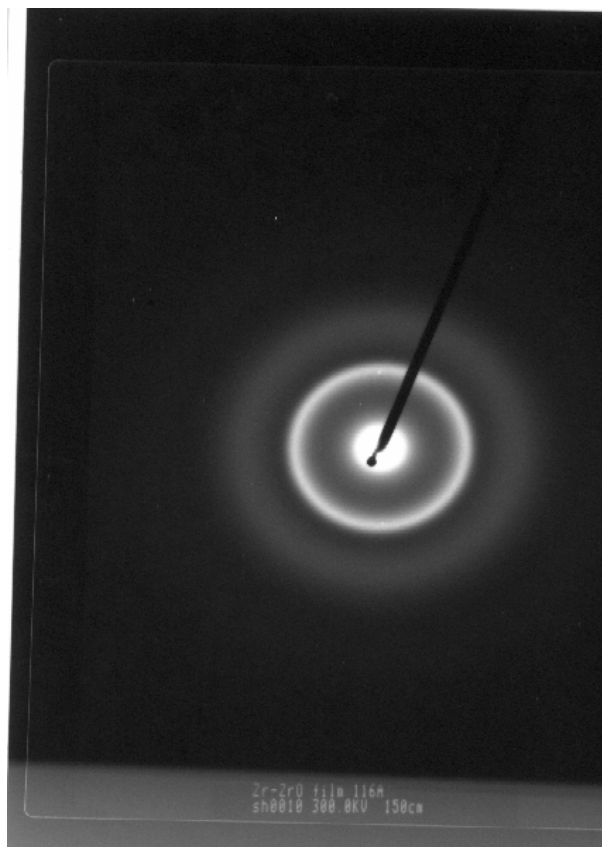
۱. Grain size stabilization

طیف XRD مشاهده نشد و تنها ساختار ZrO_2 قابل تشخیص بود. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، افزایش جریان اکسیژن موجب افزایش شدت قله‌های ZrO_2 و کوتاه‌شدن قله‌های Zr شده است. همچنین در اندازه‌گیری مقاومت ویژه الکتریکی و نیز طیف‌سنجی لایه‌های سرامت تهیه‌شده در فشارهای جزئی مختلف اکسیژن نتایج زیر به دست آمد:

- با افزایش مقاومت ویژه الکتریکی، میزان بازتاب نمونه‌ها کاهش می‌یابد.
- لایه‌هایی که از نظر ساختار بلوری دارای فازهای $ZrO_2 - \alpha + \beta$ بودند، در ناحیه مرئی به میزان کمتر از ۱۰٪ بازتابنده بوده و بیش از ۹۰٪ طیف مرئی را عبور می‌دهند، اما نمونه‌هایی که در آنها تنها فاز $Zr - \alpha$ شناسایی شد، دارای ظاهری فلز مانند بوده و نور مرئی را از خود عبور نمی‌دهند.
- نمونه‌هایی که طیف XRD آنها وجود همزمان فازهای ZrO_2 و Zr را نشان داد، دارای رنگ قهوه‌ای و ظاهر نیم‌شفاف بوده، و مقاومت ویژه الکتریکی آنها در حد متوسط می‌باشد.
- نمونه‌های تهیه شده در فشارهای بالای اکسیژن دارای ظاهری شفاف بوده و بیشتر طیف مرئی را از خود عبور می‌دهند.

۴. نتیجه‌گیری

همان‌گونه که در بخش ۳ توضیح داده شد روش معمول برای پایدار ساختن فاز تتراگونال زیرکونیا، افزودن ناخالصی به آن است اما از آنجا که در بعضی از کاربردها وارد کردن ناخالصی موجب بروز تغییرات در خواص آن می‌گردد در این تحقیق به دنبال روشی بودیم تا بتوان بدون افزودن ناخالصی فاز تتراگونال زیرکونیا را پایدار نمود. نتایج حاصل از XRD و TEM نشان داد که اگر چه نمونه‌های تهیه شده (قبل از انجام بازپخت) بی‌شکل بودند، این لایه‌ها پس از بازپخت متبلور شده و قبل از دمای گذار معمول، ساختار تتراگونال زیرکونیا به همراه فاز منوکلینیک در آنها آشکار گردید که این رخداد تنها به دلیل ریز



شکل ۴. الگوی پراش الکترونی از نواحی انتخابی (SAD) از یکی از نمونه‌های Zr-O (قبل از انجام بازپخت).

همچنین نتایج حاصل از بررسی الگوی پراش الکترونی از نواحی انتخابی (SAD) انجام شده توسط TEM نشان داد که همه نمونه‌های تهیه شده، بی‌شکل می‌باشند. این نتیجه نیز تاییدی است بر نتایج حاصل از XRD. در شکل ۴ تصویر SAD به دست آمده از یکی از نمونه‌های تهیه‌شده (قبل از انجام بازپخت) نشان داده شده است. همچنین نتایج XRD به دست آمده بیانگر آن است که در جریان لایه‌نشانی، چنانچه آهنگ ورود گاز اکسیژن کم باشد؛ در لایه‌های جایگذاری شده تنها ساختار $Zr - \alpha$ قابل شناسایی است، یعنی در این شرایط میزان اکسیژن موجود در محفظه لایه‌نشانی به قدری ناچیز است که برای تشکیل ZrO_2 کافی نمی‌باشد. در مقادیر متوسط جریان اکسیژن، فازهای $Zr - \alpha$ به همراه $ZrO_2 - \alpha + \beta$ قابل تشخیص بوده، و در مقادیر بالاتر جریان اکسیژن، هیچ قله‌ای از $Zr - \alpha$ در

شده در نمونه‌ها متناسب با آهنگ ورود گاز اکسیژن به محفظه می‌باشد. نتایج حاصل از طیف سنجی اپتیکی نیز با توجه به میزان تراکم Zr در نمونه‌ها کاملاً منطقی و قابل انتظار می‌باشد.

بودن بلورکها می‌باشد. نتایج حاصل از این مطالعه تجربی اندازه بلورکها را ۲۵۳/۷۰ آنگستروم نشان داد که با نظریه‌های موجود در این زمینه سازگاری خوبی داشته و موید آنها می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از XRD نشان داد که فازهای شناسایی

مراجع

1. Q C Zhang, *J. Phys. D* **34** (2001) 3113.
2. N M Martin, *Surface and Coatings technology*, **110** (1998) 158.
3. Q C Zhang, *J. Vac. Sci. Technol* **1** (1999) 135.
4. Kwok, *J. Appl. Phys*, **66**, 6 (1989) 2756.
5. Q C Zhang, M S Hadavi, *J. Phys. D* **36** (2003) 723.
6. E H Kisi, *Key Engineering Materials*, **153-154** (1998) 1-36.
7. R Russak, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 1248.
8. R C Garvie, *J. Phys. Chem*, **82** (1978) 218.
9. Q C Zhang, *Appl. Phys. Lett*, **60** (1992) 545.
10. C A Arancibia Bulnet, *J. Phys. D* **33** (2000).
11. Q C Zhang, *Solar Energy materials and solar cells*, **40** (1996) 43.