

Maria ZUCHOWSKA

Henryk ORWAT

#### ANALIZA POSZERZENIA RENTGENOWSKIEJ LINII DYFRAKCYJNEJ OD CIENKICH WARSTW ZnO

**Streszczenie.** Przystosowano rentgenowską metodę oznaczania zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju w cienkich piezoelektrycznych warstwach ZnO. Dokładność oznaczania zniekształceń sieciowych oszacowano na 20%.

Użyta metoda pomiarowa umożliwia szybki i dogodny pomiar zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju oraz określenie wielkości kryształitów cienkiej warstwy, jeśli ich rozmiary nie przekraczają 200 nm.

#### 1. Wstęp

Spośród licznych metod szacowania średnich wielkości kryształitów często stosowane w wielu laboratoriach są metody rentgenowskie, do których należy technika oparta na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnej. Technika ta pozwala również na oznaczanie zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju. Oba te parametry mają znaczny wpływ na własności piezoelektryczne cienkich warstw. Pomiar zniekształceń sieciowych i wielkości kryształitów stanowi więc ważną część badań cienkich warstw, których technologie są opracowywane w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej.

Kierując się powyższymi względami przystosowano rentgenowską metodę oznaczania zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju w cienkich warstwach ZnO, wykorzystując dyfraktometr rentgenowski "DRON-1,5".

#### 2. Ogólne wiadomości o metodach wyznaczania wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych z analizy profilu linii dyfrakcyjnej

Do rentgenowskich metod wyznaczania zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju oraz średnich wielkości kryształitów<sup>x)</sup> zaliczone są następujące techniki [1, 2]:

<sup>x)</sup> Kryształit w przedstawionej pracy jest uważany jako najmniejszy obszar koherentnego rozpraszania monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego.

1) technika, w której do obliczeń wykorzystywane są szerokości połówkowe linii dyfrakcyjnych przy założeniu odpowiedniej funkcji opisującej profil linii [2, 1, 3, 4, 5].

2) technika, w której korzysta się z informacji o kształcie linii dyfrakcyjnej, zawartych we współczynnikach rozwinięcia profilu linii w szeregi Fouriera bądź w postaci parametrów pojedynczych (momentów wyższych rzędów) [2, 1, 6, 7].

Wyżej wymienione metody nadają się tylko do oznaczania wielkości kryształitów, których rozmiary nie przekraczają 200 nm.

W niniejszej pracy ograniczono się jedynie do przedstawienia metody opartej na pomiarze szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej. Pomiedzy szerokością połówkową  $\beta$  rentgenowskiej linii dyfrakcyjnej o długości fali  $\lambda$  ugiętej pod kątem  $\theta$  a wielkością kryształitów  $D$  istnieje zależność

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

gdzie  $k$  - stała bliska jedności, zależna od sposobu wyznaczenia szerokości połówkowej i od geometrycznego kształtu kryształitów.

Szerokość połówkowa uzależniona jest także od zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju. Jej wartość  $n$  (związana z obecnością zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju  $\frac{da}{a}$ ) oblicza się ze wzoru:

$$n = 4 \frac{da}{a} \operatorname{tg}\theta \quad (2)$$

## 2.1. Usuwanie wpływu poszerzeń niedyfrakcyjnych

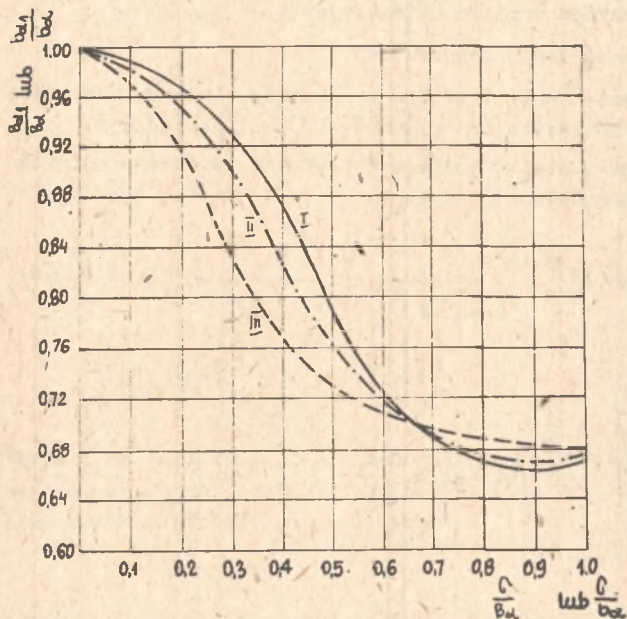
Szerokości linii dyfrakcyjnych otrzymanych na rentgenogramie uwarunkowane są nie tylko udziałem czynników dyfrakcyjnych zależnych od wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych, ale zależą również od aparaturowych warunków wykonania dyfraktogramu [2]. Udział czynników aparaturowych najwygodniej jest określić za pomocą próbki wzorcowej, której współczynnik absorpcji jest zbliżony do współczynnika absorpcji badanego materiału, dającego linie dyfrakcyjne pod takimi samymi kątami  $\theta$  jak kąty ugięcia rozpatrywanych linii badanej próbki. Wzorec musi ponadto być tak przygotowany, by jego kryształity miały rozmiary około 1000 nm (nie dawały poszerzeń dyfrakcyjnych) oraz nie posiadały zniekształceń sieciowych.

## 2.2. Rozdzielenie składowych dubletu $K_{\alpha}$

Otrzymana na rentgenogramie linia  $K_{\alpha}$  jest wynikiem częściowego nałożenia się dwóch linii  $K_{\alpha_1}$  i  $K_{\alpha_2}$ . Stopień nałożenia linii dubletu  $K_{\alpha}$  zależy od odległości między rzeczywistymi maksimumi obu linii, ich szerokości oraz od kąta dyfrakcji.

W praktyce istnieje kilka sposobów rozdzielania dubletu metodami graficznymi lub analitycznymi [2, 8, 9]. W obydwu metodach zakłada się, że natężenie linii  $K_{\alpha_2}$  jest dwa razy mniejsze od natężenia linii  $K_{\alpha_1}$  i że kształty i szerokości połówkowe tych linii są jednakowe.

W przypadku analitycznego rozdzielania dubletu  $K_{\alpha}$  należy profil linii aproksymować odpowiednią funkcją (patrz p. 2.4) i dobrze jest posłużyć się specjalnie w tym celu przygotowanymi wykresami [5]. Wykresy te przedstawiono na rys. 1 dla trzech funkcji aproksymacyjnych.



Rys. 1. Wykres do analitycznego rozdzielania dubletu  $K_{\alpha}$ , służący do otrzymania rzeczywistych wartości poszerzenia  $\beta$  próbki i  $b$  wzorca

I - przy  $e^{-\gamma x^2}$ , II - przy  $\frac{1}{(1 + \gamma x^2)^2}$ , III - przy  $\frac{1}{1 + \gamma x^2}$

Ze stosunków  $\beta_{\alpha_1}/\beta_{\alpha_2}$  i  $b_{\alpha_1}/b_{\alpha_2}$  oblicza się wartości  $\beta_{\alpha}$  i  $b_{\alpha}$  uwolnione od wpływu linii  $\alpha_2$ .  $c$  na rysunku oznacza odległość maksimum  $\alpha_1$   $\alpha_2$  w skali  $2\theta$ , którą wyznacza się na podstawie długości fali  $\lambda K_{\alpha_1}$  i  $\lambda K_{\alpha_2}$ .

### 2.3. Metoda aproksymacji linii dyfrakcyjnych

Teoretycznie wyprowadzono [4] zależność między całkowitym poszerzeniem linii a poszerzeniem fizycznym i aparaturowym.

Zależność ta przyjmując postać:

$$\beta = \frac{bB}{\int_{-b}^{+b} g(x)f(x)dx} \quad (3)$$

gdzie:

$B$  - całkowita szerokość linii dyfrakcyjnej,

$g(x)$  - funkcja aparaturowego profilu linii,

$f(x)$  - funkcja profilu dyfrakcyjnego,

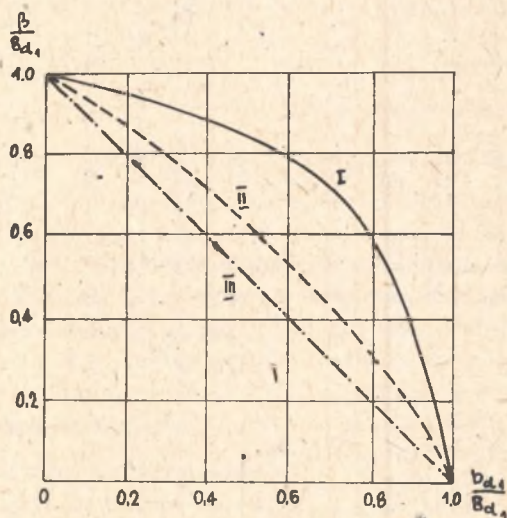
$b$  - poszerzenia aparaturowe,

$\beta$  - poszerzenie fizyczne wynikające z wpływu wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju.

Funkcje  $g(x)$  i  $f(x)$  można aproksymować za pomocą różnych funkcji [2].

Do tego celu nadają się funkcje:

$$\text{Hexp}(-\gamma x)^2, \quad \text{H} \frac{1}{1 + \gamma x^2}, \quad \text{H} \frac{1}{(1 + \gamma x^2)^2}, \quad \text{H} \frac{\sin^2 \gamma x}{(\gamma x)^2} \quad (4)$$



Rys. 2. Wykresy do określenia poszerzenia dyfrakcyjnego  $\beta$  (patrz tabela 1) dla kilku par funkcji aproksymacyjnych

$$\text{I} - g(x) = e^{-\gamma x^2} \text{ i } f(x) = e^{-\alpha x^2}, \quad \text{II} - g(x) = \frac{1}{(1 + \gamma x^2)^2} \text{ i } f(x) = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2}, \\ \text{III} - g(x) = \frac{1}{1 + \gamma x^2} \text{ i } f(x) = \frac{1}{1 + \alpha x^2}$$

Parametr  $\gamma$  wyznacza się na podstawie obliczenia pola pod krzywą eksperymentalną oraz porównania jej z wykresem funkcji aproksymacyjnej.  $H$  jest maksymalnym natężeniem linii dyfrakcyjnej. Poszerzenie dyfrakcyjne wyznaczyć można z wykresów przedstawionych na rysunku 2.

#### 2.4. Rozdzielenie wpływu wielkości krystalitów od wpływu zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju

Jedną z metod pozwalających na rozdzielenie wpływu zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju od wpływ wielkości krystalitów na szerokość dyfrakcyjną linii rentgenowskiej jest metoda Halla [10]. Zakłada ona, że całkowite poszerzenie  $\beta$  jest sumą poszerzeń wywołanych przez krystality i zniekształcenia sieci.

$$\beta = 4 \frac{\Delta a}{a} \cdot \sin \theta + \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (5)$$

Równanie (7) można przedstawić:

$$\beta^* = \left(\frac{\Delta a}{a}\right) d^* + \frac{1}{D} \quad (6)$$

gdzie:

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}, \quad d = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (7)$$

Kreśląc  $\beta^*$  w funkcji  $d^*$  dla kilku linii badanej fazy otrzymuje się z nachylenia wykresu średnią wartość zniekształceń  $\frac{\Delta a}{a}$ , z wartości odciętej na osi  $\beta^*$  - odwrotność wielkości krystalitów.

### 3. Charakterystyka badanego materiału i przygotowanie wzorca

Przedmiotem badań były piezoelektryczne cienkie warstwy  $ZnO$  o grubości około  $1,5 \mu m$ , naniesione na szkło typu Corning 7059 metodą rozpylania katodowego. W trakcie rozpylania na szkło utrzymywano temperaturę  $200^\circ C$ . Otrzymane warstwy były stekstrowane w kierunku  $\langle 002 \rangle$ . Dysponowano więc tylko jedną linią rentgenowską (002) i jej drugim rzędem odbicia - linią (004).

Jako próbkę wzorcową stosowano wygrzewany przez dwie godziny polikryształiczny odczynnik  $ZnO$  cz.d.a. w temperaturze  $1200^\circ C$ , a następnie studzony w piecu. Tak uzyskana próbka posiadała krystality, których rozmiary już nie mają wpływu na szerokość linii dyfrakcyjnej.

#### 4. Aparatura pomiarowa

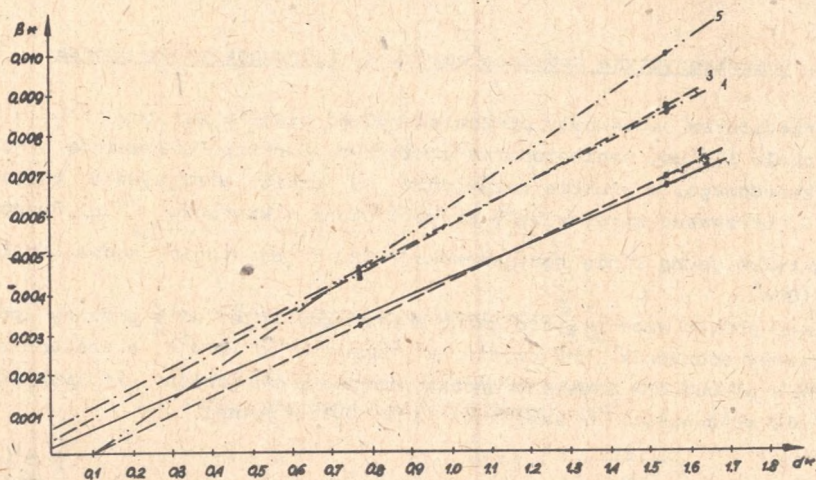
Do pomiarów używano dyfraktometru rentgenowskiego produkcji radzieckiej "DRON-1,5". Próbkę penetrowano promieniowaniem  $K_{\alpha}$  Cu, którego wiązkę formowano szczelinami o szerokościach 0,25 mm, 0,5 mm, 0,5 mm. W badaniach stosowano ciągły zapis na taśmie przy następujących parametrach aparaturowych:

- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| 1) napięcie pracy lampy rentgenowskiej  | $U = 42 \text{ kV}$              |
| 2) natężenie prądu lampy                | $I = 20 \text{ mA}$              |
| 3) prędkość obrotowa goniometru         | $\omega = 0,125 \text{ deg/min}$ |
| 4) prędkość przesuwu taśmy rejestratora | $v = 800 \text{ mm/h}$           |

Detekcję prowadzono za pomocą licznika scyntylicyjnego.

#### 5. Dobór metodyki badań i wyniki

Z otrzymanych odpowiednio wykresów linii (002) i (004) ZnO cienkich piezoelektrycznych warstw badanych próbek oraz wzorca wyznaczono graficznie szerokości połówkowe tych linii. Rozdzielenie dubletu dokonano metodą aproksymacji. Jako funkcję aproksymacyjną stosowano funkcję  $f(x) = \exp(-\alpha x^2)$ . Szerokości połówkowe linii  $K_{\alpha}$  odczytywano z krzywej I, rys. 1. Tę samą metodą i przy użyciu tej samej funkcji aproksymacyjnej  $f(x) = \exp(-\alpha x^2)$  wyznaczono poszerzenie dyfrakcyjne  $\beta$  posługując się krzywą 1 na rys. 2. Zniekształcenie sieciowe drugiego rodzaju wyznaczono metodą Halla.



Rys. 3. Wykres służący do wyznaczania  $\frac{d\alpha}{d}$  i D metodą Halla numer krzywej odpowiada numerowi próbki

Tabela 1

Eksperymentalne dane służące do wyznaczania zniekształceń sieciowych  $\frac{\Delta a}{a}$  oraz wielkości kryształitów D

Nr próbki	Szerokość całkowita B (rad)		Szerokość linii B $K\alpha_1$ (rad)		Dyfrakcyjna szerokość $\beta$ (rad)		$\beta^*$ (rad)		$d^*$ (1/nm)		$\frac{\Delta a}{a}$
	002	004	002	004	002	004	002	004	002	004	
wzorzec	0,00351	0,00555	0,00293	0,00380							
1	0,00644	0,01484	0,00615	0,01410	0,00535	0,01354	0,00332	0,00708			0,00452
2	0,00661	0,01468	0,00635	0,01395	0,00565	0,01325	0,00350	0,00693			0,004615
3	0,00791	0,01762	0,0767	0,01709	0,00713	0,01658	0,00442	0,00867	0,76869	0,153719	0,00562
4	0,00918	0,02080	0,00810	0,02038	0,00761	0,01977	0,00472	0,01034			0,00636
5	0,00701	0,01729	0,00680	0,01677	0,00612	0,01627	0,00379	0,00851			0,00552

Wartości odpowiednich wielkości służących do oszacowania zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju oraz wielkości ziaren są zamieszczone w tabeli 1. Zależność  $\beta^*$  od  $d^*$  dla próbek od 1-5 reprezentuje wykres na rys. 3.

Jak wynika z rys. 3, badane próbki posiadają zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju. Kryształity tych próbek są tak duże, że nie dają wkładu w poszerzenie krzywej dyfrakcyjnej. W konsekwencji wszystkie proste schodzą się w początku układu współrzędnych  $\beta^*$ ,  $d^*$ , zaś rozrzut prostych przedstawionych na rysunku jest wynikiem zrozumiałych błędów pomiarów, jak np. niedokładności w wyznaczaniu szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej oraz w doborze funkcji aproksymacyjnej.

Na podstawie rozrzutu krzywych przedstawionego na rys. 3 oszacowano błąd pomiaru nie tylko zniekształceń sieciowych lecz również wielkości kryształitów. Dla obu wielkości błąd ten wynosi około 20%.

## 6. Wnioski

1. Z analizy poszerzenia rentgenowskiej linii dyfrakcyjnej od cienkich warstw ZnO wynika, że całkowite poszerzenie dyfrakcyjne jest wywołane jedynie wpływem zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju i nie zależy od wielkości kryształitów. Rozmiary kryształitów są większe od 200 nm.

2. Przystosowano rentgenowską metodę do wyznaczania zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju w cienkich piezoelektrycznych warstwach ZnO. Metodę tę można stosować do określenia wielkości kryształitów, jeżeli ich rozmiary nie przekraczają 200 nm. Błąd określenia wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju oszacowano na 20%.

3. Dokładność otrzymanych wyników jest zadowalająca i pozwala stosować metody rentgenowskie do bieżącej kontroli wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych w cienkich piezoelektrycznych warstwach ZnO, otrzymanych w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej.

## LITERATURA

- [1] CULLITY B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN, Warszawa 1964.
- [2] BOJARSKI Z., BOŁD T.: Prace I H 1970, 22, 762, 115.
- [3] KLUG H.P., ALEXANDER L.E.: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York 1954.
- [4] JONES F.W.: Proc. Roy Soc. A. 1938, 116, 16.
- [5] ŁYSAK Ł.: Woprosy Fizycznych Metaliów Metaliowied. 1954, 640.
- [6] ŁYSAK Ł.: Woprosy Fizycznych Metaliów Metaliowied. 1954, 5, 45.
- [7] WAREN B.E., AVERBACH B.L.: J. Appl. Phys. 23, 1952, 497.
- [8] RACHINGER W.A.: J. Sci Instr. 1948, 27, 7, 254.



- [9] LIBRANT Z.: Prace I N 1968, 20, 5, 308.  
[10] HALL W.: Proc. Phys. Soc. A62, 1949, 741.

АНАЛИЗ ПОШИРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ  
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ZnO

Р е з ю м е

Представлено рентгеновский метод определения деформации решетки второго рода в тонких слоях ZnO. Точность определения деформации решетки оценивается на 20%. Применяемый метод позволяет быстро и удобно измерять деформацию второго рода а тоже определять величину кристаллитов если их размеры не превышают 200 нм.

AN ANALYSIS OF THE BROADENING OF X-RAY DIFFRACTION LINE FROM  
ZnO THIN FILMS

S u m m a r y

The X-ray method of determining the lattice strain in thin ZnO piezoelectric films has been described. The precision of determining the lattice strain has been estimated to amount to about 20%.

The applied method makes it possible to measure the lattice strain and the size of crystallites easily and quickly if their size does not exceed 200 nm.

Wpłynęło do Redakcji 20. XI.1979 r.

Recenzent

Doc. dr Zdzisław Librant