

رشد و بررسی ترمودینامیکی تک بلورهای $Se_{0.5}ZnS_{0.5}$ به روش انتقال شیمیایی بخار

بهنام دیبایی اصل^{*}، مجید جعفر تفرشی^۱، مصطفی فضلی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

(دریافت مقاله: ۸۷/۸/۱۹، نسخه نهایی: ۸۸/۵/۱۱)

چکیده: در این کار پژوهشی از یک مدل ترمودینامیکی برای رشد تک بلورهای ZnS_xSe_{1-x} به روش CVT و با استفاده از ید به-عنوان عامل انتقال استفاده می‌شود. شرایط بهینه‌ی رشد در سیستم $I_p - ZnS_xSe_{1-x}$ بر اساس فشار جزئی مولفه‌های نظری مختلف پیش بینی می‌شود. آزمایش‌های مختلفی برای رشد تک بلور $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ ، با استفاده از ید به‌عنوان عامل انتقال، در درون لوله‌ی بسته در شرایط مختلف انجام پذیرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که تک بلورهایی که در شرایط بهینه‌ی پیش بینی شده رشد یافته‌اند، در مقایسه با بلورهایی که در شرایط دیگر رشد کرده‌اند از کیفیت بهتری برخوردارند.

واژه‌های کلیدی: انتقال شیمیایی فاز بخار، ZnS_xSe_{1-x} ، دمای بهینه، ریخت‌شناسی، تک بلور.

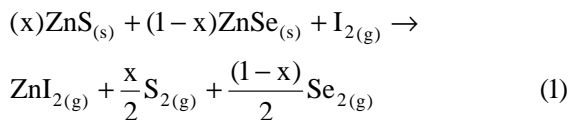
مقدمه

$ZnS_xSe_{(1-x)}$ به‌کار می‌رود [۲]. بلورهایی که به روش CVT رشد داده می‌شوند دارای درجه‌ی خلوص بالایی هستند. عموماً کیفیت بلورهایی که با این روش رشد داده می‌شوند متأثر از ثبات جریان موادی هستند که از ناحیه‌ی منبع به ناحیه رشد منتقل می‌شود. یک تغییر بسیار کوچک در دمای ناحیه‌ی رشد باعث از بین رفتن این ثبات شده و در نتیجه ترکیب گاز تغییر کرده و هسته‌های جدید رشد می‌کنند. گرچه کنترل دما در مرز رشد بلور از اهمیت خاصی برخوردار است ولی کنترل دما در مرز رشد معمولاً ضعیف‌تر از دقت $\pm 1^\circ C$ است که با کنترل کننده‌های دمایی نشان داده می‌شود [۳]. بنابراین تغییرات مناسب در پارامترهای دیگر رشد همانند غلظت عامل انتقال امکان تاثیرهای نوسان دمایی روی جریان مواد را کاهش داده و بنابراین باعث افزایش اندازه و کیفیت بلور می‌شود. چگونگی استفاده از روش‌های ترمودینامیکی برای تعیین شرایط

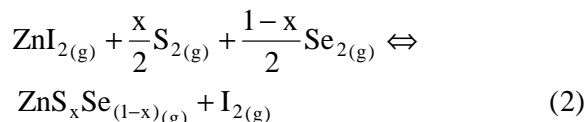
بلورهای گروه II-VI جدول تناوبی اولین موادی بودند که در مقیاس‌های بزرگ صنعتی برای تولید قطعات نیمه رسانا مورد استفاده قرار گرفتند. تک بلورهای ZnS_xSe_{1-x} دارای گاف انرژی پهن مناسب برای ساخت ابزارهای منتشر کننده نور آبی یا آبی سبز بوده به طوری که این بلورها در آشکارسازهای با هدایت‌نوری بالا، مقاومت‌های نوری و آشکارسازهای فوتولتائی، مواد جاذب، سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. ویفرهای تک بلوری ZnS_xSe_{1-x} به‌عنوان زیر لایه رشد لایه‌های چندتاییی گروه II-VI استفاده می‌شوند. نقطه‌ی ذوب بالا و فشار بخاری که در دمای ذوب این مواد ایجاد می‌شود و نیز تجزیه‌ی این مواد در دمای ذوب باعث می‌شوند تا به توان از روش‌های رشد بلور در دماهای پایین بهره گرفت. یکی از این روش‌ها، انتقال شیمیایی فاز بخار (CVT) است که برای رشد تک بلورهای $ZnS, ZnSe$

* نویسنده مسئول، تلفن: +۹۸ (۰۰۰)۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰، نامبر: +۹۸ (۰۰۰) ۰۰۰۰۰۰۰۰، پست الکترونیکی behnamdibaie@yahoo.com

چشمه به صورت

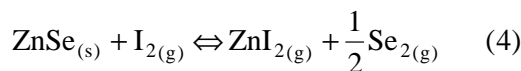
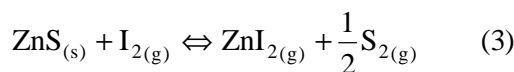


و در ناحیه‌ی رشد به صورت:



است.

فرض می‌کنیم فشار بخار تنها شامل مولفه‌های ZnI_2, S_2, Se_2, I_2, I است و انتقال شیمیایی فاز بخار ZnS و $ZnSe$ به وسیله I_2 در لوله‌ی بسته از معادله‌های زیر پیروی می‌کند:



برای واکنش‌های (۳) و (۴) و (۵) ثابت‌های واکنش به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند [۶]:

$$\log K_3 = 8.8 - 7539T^{-1} + 8745T^{-2} - 1.19 \log T + 2.18 \times 10^{-6} T$$

$$\log K_4 = 7.64 - 58499T^{-1} - 4154T^{-2} - 0.83 \log T - 1.5 \times 10^{-4} T$$

$$\log K_5 = 4.34 - 7879T^{-1} + 4264T^{-2} + 0.33 \log T + 2 \times 10^{-5} T \quad (6)$$

با استفاده از این معادلات ثابت‌های واکنش تشکیل بلور سه‌تایی را می‌توان از روابط زیر به دست آورد.

$$\Delta G_2 = x.\Delta G_3 + (1-x).\Delta G_4 \Rightarrow \ln K_2 = x \ln K_3 + (1-x) \ln K_4 \quad (7)$$

در نتیجه برای بلور سه‌تایی ZnS_xSe_{1-x} خواهیم داشت:

$$\log K_2 = \left(1.16 - 1690T^{-1} + 12899T^{-2} - 0.36 \log T + 1.52 \times 10^{-4} T\right)x + 7.64 - 5849T^{-1} - 4154T^{-2} - 0.83 \log T - 1.5 \times 10^{-4} T \quad (8)$$

برای بلور سه‌تایی ZnS_xSe_{1-x} ثابت تعادل را می‌توان بر حسب فشارهای جزئی مولفه‌ها بیان کرد:

$$K_1 = \frac{P_{ZnI_2}^x P_{S_2}^{1-x} P_{Se_2}^{1-x}}{P_{I_2}^2} \quad K_5 = \frac{(P_I)^2}{P_{I_2}} \quad (9)$$

با عنصرسنجی در ناحیه‌ی چشمه، خواهیم داشت:

بهینه‌ی رشد برای ترکیب‌های دوتایی نظیر ZnS گزارش شده است، ولی گزارشی در خصوص استفاده از آن روش‌ها برای ترکیب‌های سه‌تایی ZnS_xSe_{1-x} وجود ندارد [۴].

در این مقاله روش ارائه شده برای ترکیب‌های دوتایی را در سیستم‌های سه‌تایی تعمیم دادیم با استفاده از آن شرایط بهینه‌ای را برای رشد بلورهای سه‌تایی ZnS_xSe_{1-x} به روش CVT محاسبه کردیم و در نتیجه با کاربرد روش یاد شده در ترکیب‌های سه‌تایی، آن ترکیب‌ها را مورد ارزیابی قرار دادیم.

محاسبات ترمودینامیکی تعیین دمای بهینه‌ی رشد

ZnS_xSe_{1-x} به روش انتقال شیمیایی بخار (CVT)

گرچه روش CVT دارای مزایای متعددی است، ولی برقراری شرایط بهینه مشکل اصلی این روش است. بنابراین با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی بدون اینکه به روش آزمون و خطا متوسل شویم، در شرایط مختلف توانستیم بلورهای ZnS_xSe_{1-x} را رشد دهیم و گستره‌ای را بیابیم که در آن شرایط رشد این بلورها بهینه باشد [۵].

یکی از مدل‌های ترمودینامیکی مناسب که به توان با استفاده از آن انتقال شیمیایی بخار را در سیستم $ZnS_xSe_{1-x} - I_2$ توصیف کرد شامل واکنش‌های زیر است. شکل‌گیری ZnS_xSe_{1-x} به یاری عامل انتقال ید در ناحیه‌ی

$$P_{S_2} = \frac{x}{2} P_{ZnI_2}$$

$$P_{Se_2} = \frac{1-x}{2} P_{ZnI_2} \quad (10)$$

$$\frac{CRT}{M_I} = 2P_{I_r} + P_I + 2P_{ZnI_r}$$

و با فرض بقای ید در سیستم داریم:

که در این رابطه C غلظت ید اضافه شده به آمپول، M_{I_r} جرم مولکولی I_r و M_I جرم اتمی I است.
 با نشاندن روابط (۱۰) در رابطه‌ی (۹) خواهیم داشت:

$$P_{ZnI_2} = \left[\frac{K_1}{K_5} \left(\frac{2}{x} \right)^2 \left(\frac{2}{1-x} \right)^{\frac{1-x}{2}} \right]^{\frac{2}{3}} P_I^{\frac{4}{3}} \quad (11)$$

است به دست می‌آوریم:

$$n_{I_r}^{\circ} = n_{I_r} + \frac{1}{3} n_I + n_{ZnI_r}$$

$$n_{I_r}^{\circ} = \frac{C}{M_{I_r}} \quad \text{و} \quad \frac{RT}{V} \quad \text{و} \quad \text{قرار دادن}$$

و $M_{I_r} = 2M_I$ خواهیم داشت:

و در نهایت با توجه به بقای عامل انتقال در واکنش‌ها، معادله-
 ی زیر را برای فشار عامل انتقال که در اینجا ید فرض شده

$$-\frac{CRT}{M_I} + \left[4 \frac{K_2}{K_5} (x)^{\frac{x}{2}} (1-x)^{\frac{1-x}{2}} \right]^{\frac{2}{3}} P_I^{\frac{4}{3}} + \frac{2}{K_5} P_I^2 + P_I = 0 \quad (12)$$

است با $\Delta\alpha$. در نتیجه براساس منحنی تغییرات $\Delta\alpha$ بر حسب T می‌توان دمای کوره را به گونه‌ای انتخاب کرد که نوسان‌های دمایی درون کوره کمترین اختلال را در انتقال مواد از ناحیه‌ی چشمه به ناحیه‌ی رشد ایجاد کند [۷].

این معادله تغییرات فشار ید و مولفه‌های گازی دیگر را بر حسب دما می‌دهد. اکنون حال با استفاده از این معادلات و با استفاده از نرم افزار Matlab می‌توان نمودارهای ZnS_xSe_{1-x} را برای غلظت‌های مختلف رسم کرد. همچنین برای تعیین دمای بهینه‌ی رشد تغییرات $\Delta\alpha$ را نسبت به دما با اطلاعات بالا روی نمودار رسم کرد. شکل (۱) نمودار تغییرات $\Delta\alpha$ بر حسب دما به ازای $x=0.5$ با غلظت‌های $1.0, 0.5, 0.2, 0.5, 1.0$ در سیستم $ZnS_xSe_{1-x} - I_r$ به ازای $T_r - T_1 = 50^\circ C$ را نشان می‌دهد. چنانکه شکل (۱) نشان می‌دهد هر منحنی دارای یک قله است. با افزایش C قله‌ها پهن‌تر شده و به سمت دماهای بالاتر نیز جا به جا می‌شود که به معنای آن است که با افزایش غلظت عامل انتقال، تغییرات آهنگ انتقال مواد در طول لوله کوارتز نسبت به نوسان‌های دمایی کاهش می‌یابد به شرط آنکه بلور در دمای بهینه (نوک قله) رشد داده شود. هرچه تغییرات آهنگ

با حل عددی معادله‌ی (۱۲) P_I و سپس از (۱۱) P_{ZnI_r} و P_{S_r} و P_{Se_r} و P_{I_r} به دست می‌آیند.

کمیتی به نام α را که نسبت بین تعداد مولکول‌های ZnI_r را به تعداد کل مولکول‌های ید موجود در فاز گاز ربط می‌دهد به شکل زیر تعریف می‌کنیم:

$$\alpha = \frac{P_{ZnI_r}}{P_I^{\circ}}$$

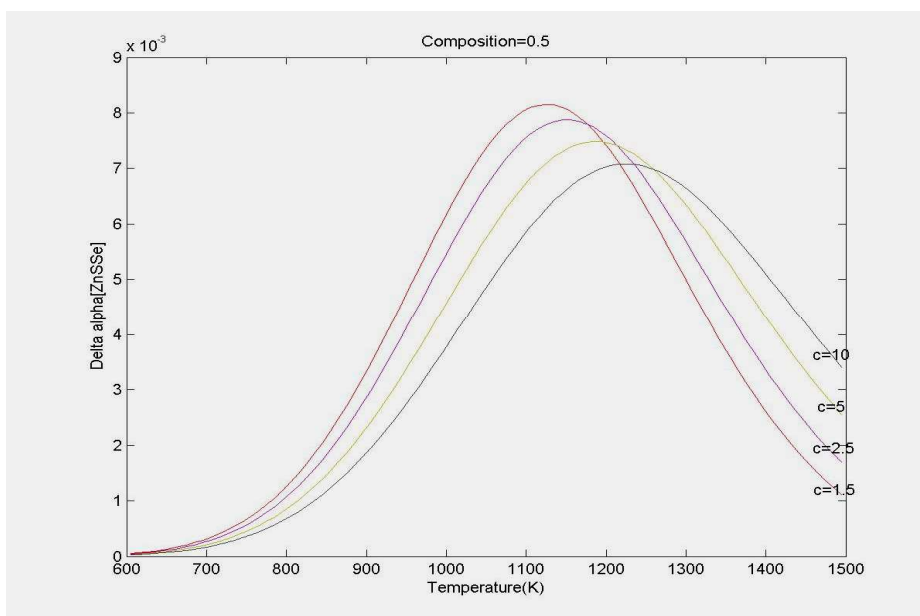
که آن را می‌توان به صورت تابعی از دما و برای غلظت‌های مختلف عامل انتقال به ازای مقدار معینی از اختلاف دما بین ناحیه‌ی چشمه و ناحیه‌ی رشد $(\Delta T = T_r - T_1)$ رسم کرد. اکنون می‌توان $\Delta\alpha = \alpha(T_r) - \alpha(T_1)$ را نیز به ازای مقادیر مختلف غلظت عامل انتقال بر حسب دما رسم کرد و از آنجا که اختلاف زیادی بین فشارهای ید اولیه در دو ناحیه‌ی چشمه و ناحیه‌ی رشد وجود ندارد، $\Delta\alpha$ برابر است با:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta P_{ZnI_r}}{P_I^{\circ}}$$

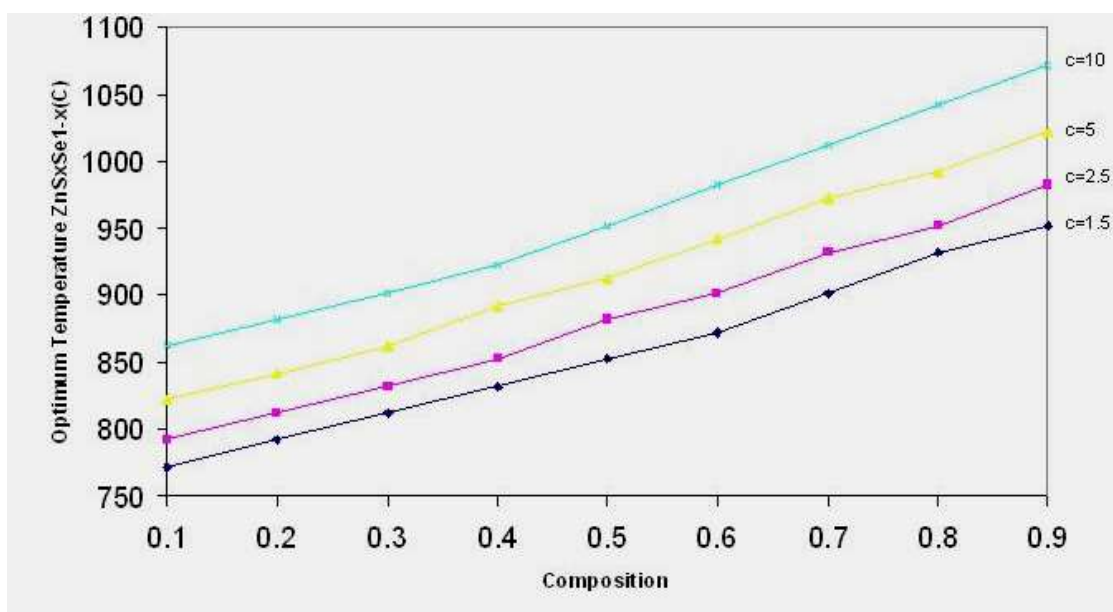
که تغییر در آهنگ انتقال با ΔP_{ZnI_r} است که ΔP_{ZnI_r} نشان دهنده‌ی تفاوت فشار P_{ZnI_r} در دو ناحیه و در نتیجه متناسب

ویژگی را دارند. در شکل (۲) تغییرات دمای بهینه رشد بلور ZnS_xSe_{1-x} بر حسب تغییرات غلظت عامل انتقال به ازای ترکیب‌های مختلف (x) را نشان می‌دهد و ملاحظه می‌شود که دمای بهینه‌ی رشد برای کسرهای مولی مختلف نشان داده شده است.

انتقال کمتر باشد بلور کاملتری رشد می‌نماید. چون آهنگ انتقال وابسته به دماست و نمی‌توان دما را با دقت بالایی ثابت نگه داشت بنابراین دما باید به صورتی انتخاب شود که تغییرات $\Delta\alpha$ در واکنش با نوسان‌های دمایی کمترین مقدار را داشته باشد و چنان که می‌بینیم نقاط نزدیک به قله‌ها این



شکل ۱ تغییرات $\Delta\alpha$ بر حسب دما به ازای $x = 0.5$ در سیستم $ZnS_xSe_{1-x} - I_T$ به ازای غلظت‌های $C = 1.5, 2.5, 5, 10$.



شکل ۲ نمودار تغییرات دمای بهینه رشد بلور ZnS_xSe_{1-x} بر حسب تغییرات غلظت عامل انتقال به ازای ترکیب‌های مختلف عناصر (x) به ازای غلظت‌های $C = 1.5, 2.5, 5, 10$.

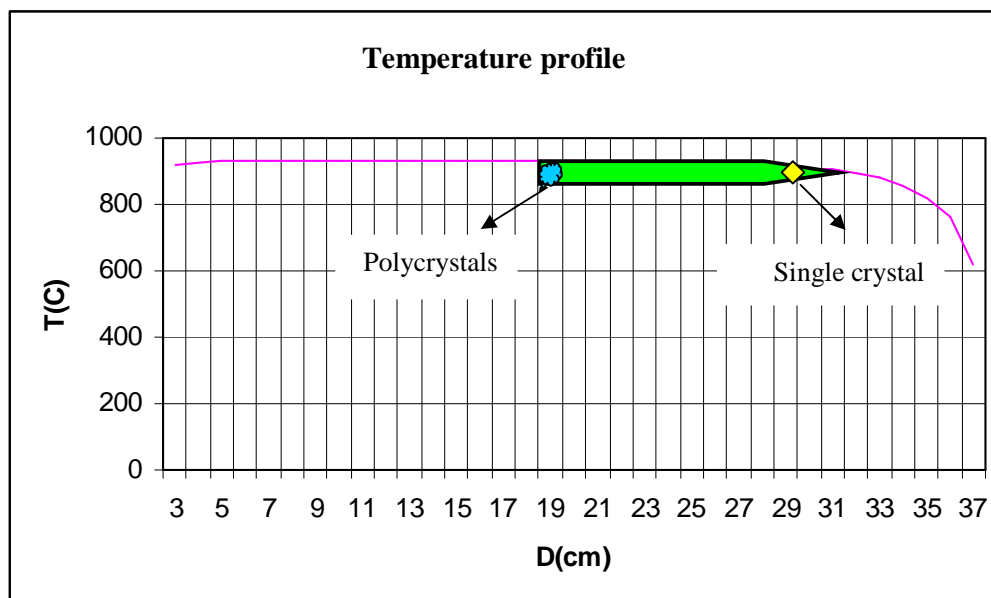
روش کار

مجموعاً ۲.۵ گرم از مواد چند بلوری از قبل سنتز شده $ZnS, ZnSe$ (خریداری شده از شرکت Merck) با خلوص 5N را در لوله‌ی کوارتز همراه با ید با غلظت $2 \times 10^{-6} Torr$ پر کردیم و لوله را در خلا $2 \times 10^{-6} Torr$ بستیم. اکنون آمپول کوارتز را درون کوره‌ی سه ناحیه‌ای با نمودار دمایی مناسب قرار می‌دهیم (شکل ۳) و نمودار دمایی نشان دهنده‌ی این است که لوله‌ی کوارتز دقیقاً بین ناحیه‌ی چشمه و ناحیه‌ی رشد قرار گرفته است. در آغاز فرایند، ناحیه‌ی رشد در دمای بالاتر و ناحیه‌ی چشمه در دمای پایین‌تر قرار می‌گیرد یعنی یک گرادیان دمایی وارون و به مدت ۱۲ ساعت برقرار می‌شود تا ذرات ریز و آلودگی‌ها از ناحیه‌ی رشد تبخیر شده و این ناحیه کاملاً تمیز شود. سپس گرادیان دمایی را تغییر داده به طوری که ناحیه‌ی رشد بلور در دمای پایین‌تر و ناحیه‌ی چشمه در دمای بالاتر قرارگیرد و فرایند رشد برای مدت ۱۲ روز ادامه می‌یابد. دمای رشد بر اساس روش ترمودینامیکی به ازای مقدار معینی از غلظت عامل انتقال ید بگونه‌ای انتخاب شده است که نوسان‌های دمایی در طول لوله کمترین اثر را در اختلال انتقال مواد از ناحیه‌ی چشمه به ناحیه‌ی رشد داشته باشد. پس از پایان فرایند رشد، کوره را با سرعت $5^\circ C/h$ به آرامی سرد کردیم تا بلورهای رشد یافته

دستخوش تنش گرمایی زیاد نشوند و نقص گرمایی کمتری در تک بلورها ایجاد شود. پس از سرد شدن کوره، آمپول کوارتز را شکسته و بلورهای رشد یافته را بیرون آوردیم.

برداشت

نتایج تجربی رشد در همخوانی خوبی با محاسبات ترمودینامیکی به دست آمدند و بلورهای رشد یافته در شرایط بهینه از کیفیت بهتر و ساختار ظاهری کامل‌تری برخوردار بودند. به عنوان مثال برای غلظت $2.5 mg/cm^3$ از ید، بلورهایی که در دمای بهینه‌ی $(882^\circ C)$ رشد یافته بودند دارای شفافیت بیشتر، و از کیفیت خوب ریخت‌شناسی برخوردار بودند. (شکل ۴) تک بلور رشد یافته‌ی $ZnS, ZnSe$ را در شرایط بهینه (دمای $882^\circ C$) برای غلظت $2.5 mg/cm^3$ از عامل انتقال ید نشان می‌دهد. علت کیفیت نوری و ریخت‌شناسی خوب این بلورها ثبات در جریان انتقال مواد از ناحیه‌ی چشمه به ناحیه‌ی رشد است که این تک بلور به شکل چند وجهی و صفحه‌ایست [۸]. بلورهایی که در دماهای بالاتر و پایین‌تر از دمای بهینه‌ی رشد به ترتیب $(782, 982^\circ C)$ رشد یافته بودند از کیفیت پایین‌تر نوری و ریخت‌شناسی برخوردار بوده و تعداد این بلورها



شکل ۳ نیمرخ دمایی کوره‌ی سه ناحیه‌ای برای رشد $ZnS, ZnSe$ همراه با محل قرار گرفتن آمپول کوارتز حین رشد.



شکل ۴ تک بلور $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ رشد یافته در دمای بهینه ($882^{\circ}C$).

(شکل ۷) الگوی پراش پرتو ایکس برای تک بلور رشد یافته $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ را نشان می‌دهد که دارای ساختار مکعبی بوده و برازش خوبی با مقادیر گزارش شده دارد [۱]. نتایج نشان می‌دهند که بدون نیاز به انجام آزمایش‌هایی که مستلزم صرف هزینه و وقت زیاد است، می‌توان با محاسبه دمای بهینه‌ی رشد و انجام آزمایش‌هایی در شرایط بهینه، بلورهایی با کیفیت بهتری رشد داد [۹].

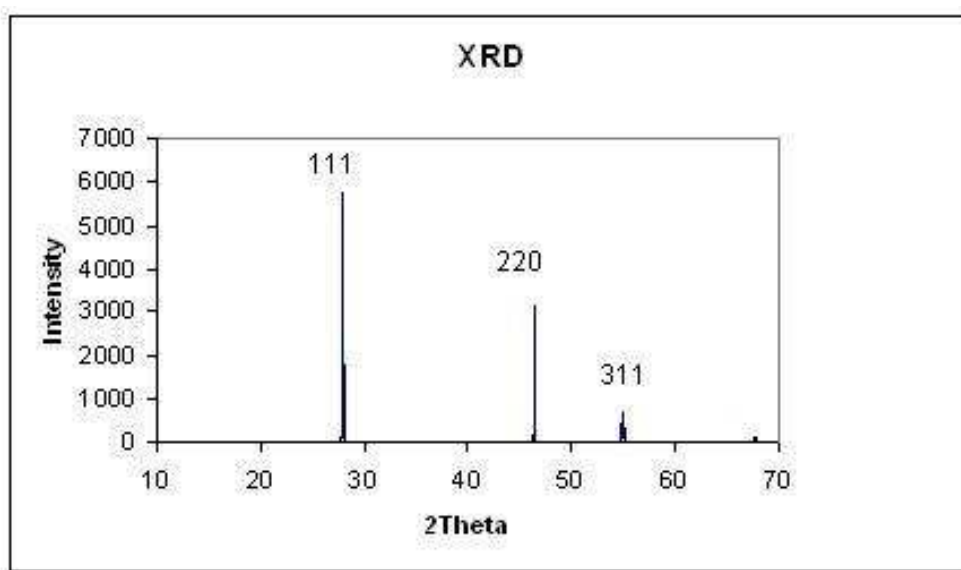
زیاد و صفحات ناقص بلوری در آن‌ها مشاهده شد. (شکل ۵) بس بلور رشد یافته $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ را در شرایط غیر بهینه (دمای $782^{\circ}C$) نشان می‌دهد. این بلورها دارای سطوح کامل نشده‌ای هستند و از نظر ساختار بلوری ناقص است که حاکی از ناپایداری رشد است. در (شکل ۶) بس بلور رشد یافته ZnS_xSe_{1-x} را در شرایط غیر بهینه در دمای $982^{\circ}C$ را نشان می‌دهد که رشد با سازوکار نابجائی پیشرفت کرده است.



شکل ۵ بس بلور $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ رشد یافته در دمای $782^{\circ}C$.



شکل ۶ بس بلور $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ رشد یافته در دمای $982^{\circ}C$.



شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس تک بلور رشد یافته $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

[2] Tafreshi M. J., Ph.D. thesis; "Growth of II-VI, I-III-VI₂ and CdIn₂S₄ single crystals by chemical vapour transport and their characterization", Anna University, Madras India, (1996).

[3] Rosenberger F., Delong M. C., Olson J. M., Journal of Crystal Growth 19(1973)317-328.

[4] Tafreshi M. J., Fazli M., Indian Journal of pure and applied physics (2008).

قدردانی

با تشکر از دفتر استعدادهای درخشان دانشگاه سمنان که ما را در تهیه این مقاله یاری کرده‌اند.

مراجع

[1] Senthil Kumar O., Soundeswaran S., Kabiraj D., Avasthi D. K., Dhanasekaran R., Journal of Crystal Growth 275 (2005). Anna University

[7] Faktor M. M., Garrett I., "*Growth of Crystal from vapour*", Chapman and Hall, London (1974).

[8] Hiroshi Iwanga, Toshimasa Yoshiie, Taeko Yamaguchi and Noboru Shibata, *Journal of Crystal Growth* 47(1979).

[۹] دیبایی اصل ب.، جعفر تفرشی م.، فضلای م.، شانزدهمین

همایش انجمن بلورشناسی و کانی شناسی ایران ۱۳۸۷ - گیلان.

[4] Senthil Kumar O., Soundeswaran S., Dhanasekaran R., *Materials Chemistry and Physics* 87(2004)75-80.

[۵] دیبایی اصل ب.، جعفر تفرشی م.، فضلای م.، کنفرانس

فیزیک ایران ۱۳۸۷ - کاشان.

[6] Kaldis E., "*Current Topics in Materials Science*", Vol.9 (North Holland publishing Company , Amsterdam,1982) .