



رشد و بررسی ترمودینامیکی تک بلورهای $\text{Se}_{0.5}\text{ZnS}_{0.5}$ به روش انتقال شیمیایی بخار

بهنام دیبایی اصل^{۱*}، 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 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ به روش CVT و با استفاده از ید به-عنوان عامل انتقال استفاده می‌شود. شرایط بهینه‌ی رشد در سیستم $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x} - \text{I}_2$ ، بر اساس فشار جزئی مولفه‌های نظری مختلف پیش بینی می‌شود. آزمایش‌های مختلفی برای رشد تک بلور $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ، 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، $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ، دمای بهینه، ریخت‌شناسی، تک بلور.

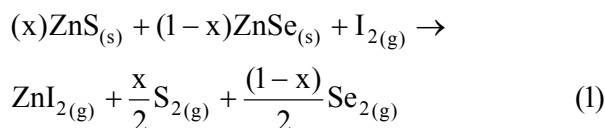
مقدمه

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 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ دارای گاف انرژی پهن مناسب برای ساخت ابزارهای منتشر کننده نور آبی یا آبی سبز بوده به‌طوری که این بلورها در آشکارسازهای با هدایت‌نوری بالا، مقاومت‌های نوری و آشکارسازهای فوتوولتائی، مواد جاذب، سلول‌های خورشیدی و دیودهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. ویفرهای تک بلوری $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ به‌عنوان زیر لایه برای رشد لایه‌های چندتایی 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

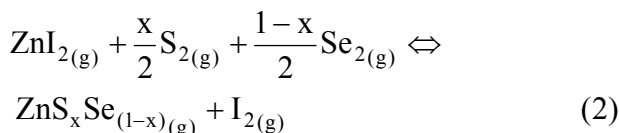
، $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ به کار می‌رود [۲]. بلورهایی که به روش CVT رشد داده می‌شوند دارای درجه‌ی خلوص بالایی هستند. عموماً کیفیت بلورهایی که با این روش رشد داده می‌شوند متأثر از ثبات جریان موادی هستند که از ناحیه‌ی منبع به ناحیه رشد منتقل می‌شود. یک تغییر بسیار کوچک در دمای ناحیه‌ی رشد باعث از 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 $\pm 1^\circ\text{C}$ 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

* نویسنده مسئول، تلفن- نمابر: ۳۳۳۸۸۴۷ (۰۲۳۱)، پست الکترونیکی behnamdibaie@yahoo.com

چشمه به صورت

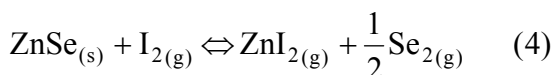
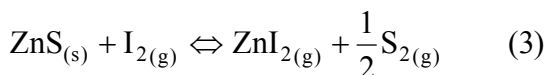


و در ناحیه‌ی رشد به صورت:



است.

فرض می‌کنیم فشار بخار تنها شامل مولفه‌های ZnI_2, S_2, Se_2, I_2 است و انتقال شیمیایی فاز بخار ZnS و $ZnSe$ به وسیله‌ی 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 سه تایی 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 سه تایی 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 سه تایی ZnS_xSe_{1-x} ثابت تعادل را می‌توان بر حسب فشارهای جزئی مولفه‌ها بیان کرد:

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

با عنصر سنجی 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 سه تایی ZnS_xSe_{1-x} وجود ندارد [۴].

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

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

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

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

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 نشان دادن روابط (۱۰) در رابطه‌ی (۹) خواهیم داشت:

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

است به دست می‌آوریم:

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

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 $C=1.5, 2.5, 5, 10$ 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

و با فرض بقای ید در سیستم داریم:

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

با ضرب طرفین رابطه‌ی بالا در $\frac{RT}{V}$ و قرار دادن $\frac{C}{M_{I_r}}$ و $M_{I_r} = 2M_I$ خواهیم داشت:

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

با حل عددی معادله‌ی (۱۲) P_I و سپس از (۱۱) P_{ZnI_r} و (۱۰) P_{S_r} و P_{Se_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:

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

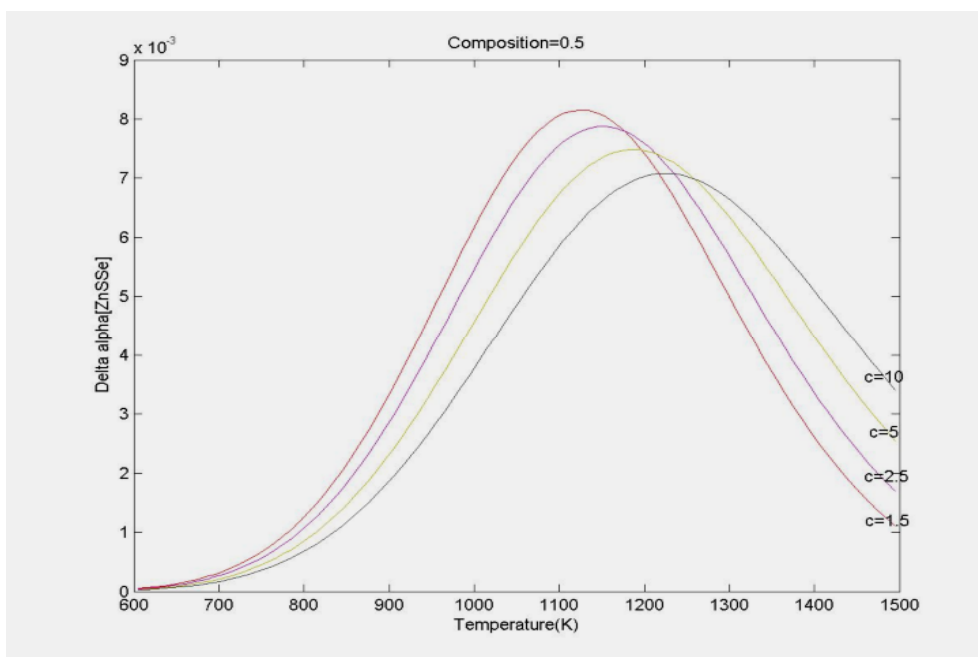
که آن را می‌توان به صورت تابعی از دما و برای غلظت‌های مختلف عامل انتقال به ازای مقدار معینی از اختلاف دما بین ناحیه‌ی چشمه و ناحیه‌ی رشد $(\Delta T = T_r - T_1)$ رسم کرد. اکنون می‌توان $\Delta\alpha = \alpha(T_r) - \alpha(T_1)$ را نیز به ازای مقادیر مختلف غلظت عامل انتقال بر حسب دما رسم کرد و از آنجا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

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

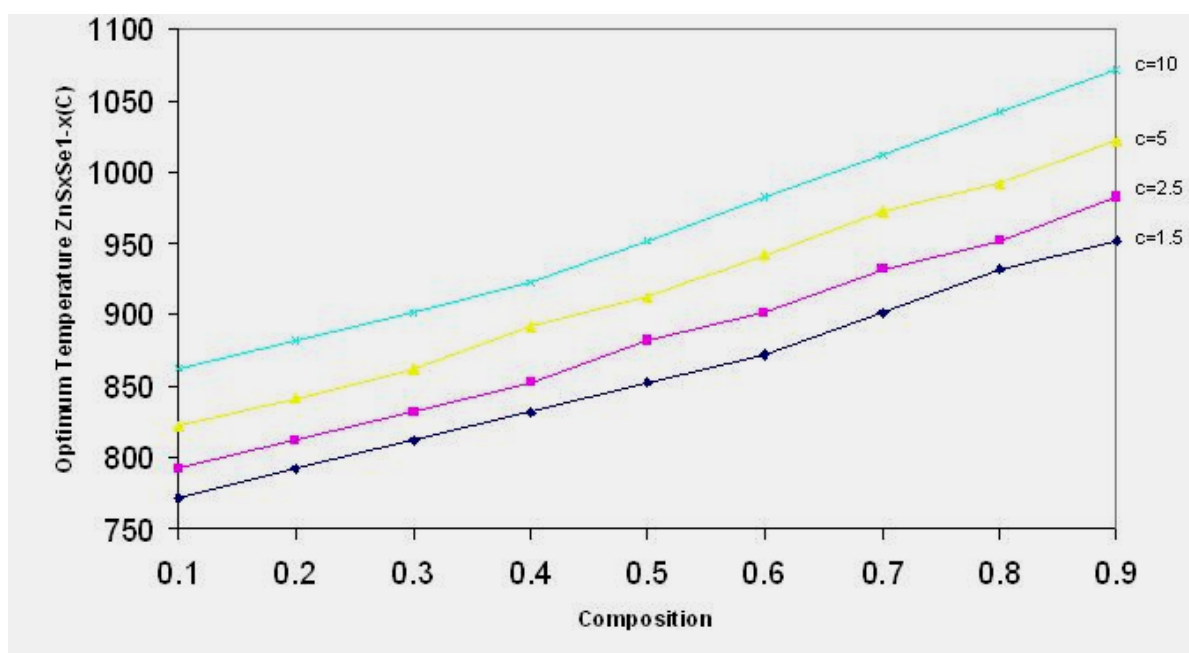
که تغییر در آهنگ انتقال با ΔP_{ZnI_r} است که ΔP_{ZnI_r} نشان دهنده‌ی تفاوت فشار P_{ZnI_r} در دو ناحیه و در نتیجه متناسب

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 $ZnS_xSe_{1-x} - I_p$ 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 $C = 1.5, 2.5, 5, 10$.

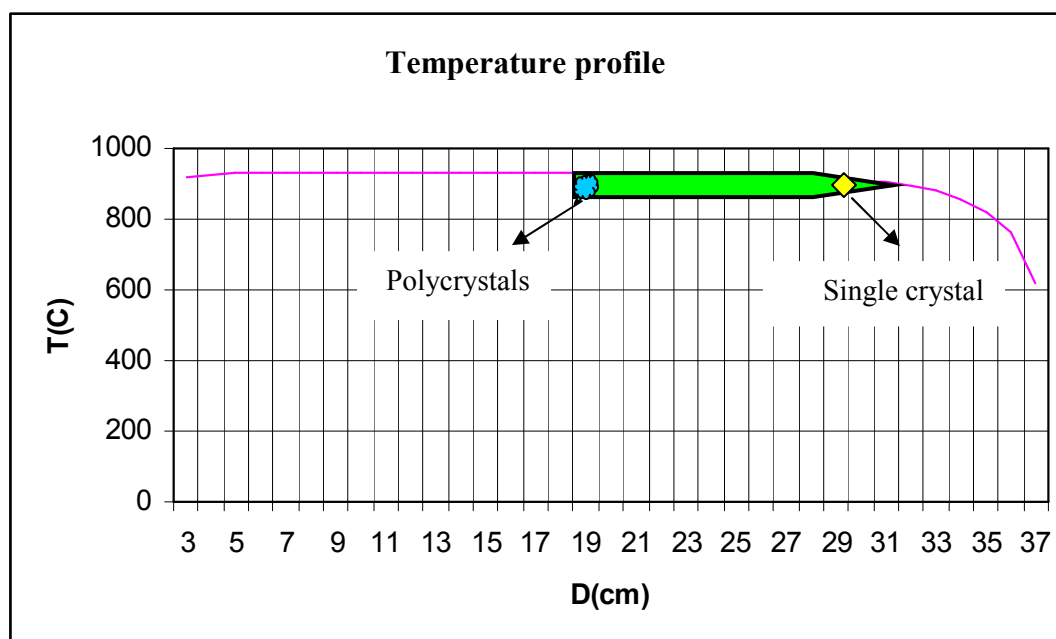
روش کار

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 کامل تری برخوردار بودند. به عنوان مثال برای غلظت $2.5mg/cm^3$ از ید، بلورهایی که در دمای بهینه ی $(882^{\circ}C)$ رشد یافته بودند دارای شفافیت بیشتر، و از کیفیت خوب ریخت‌شناسی برخوردار بودند. (شکل ۴) تک بلور رشد یافته ی $ZnS_{.5}Se_{.5}$ را در شرایط بهینه (دمای $882^{\circ}C$) برای غلظت $2.5mg/cm^3$ از عامل انتقال ید نشان می‌دهد. علت کیفیت نوری و ریخت-شناسی خوب این بلورها ثبات در جریان انتقال مواد از ناحیه ی چشمه به ناحیه ی رشد است که این تک بلور به شکل چند وجهی و صفحه ایست [۸]. بلورهایی که در دماهای بالاتر و پایین تر از دمای بهینه ی رشد به ترتیب $(782, 982^{\circ}C)$ رشد یافته بودند از کیفیت پایین تر نوری و ریخت‌شناسی برخوردار

مجموعاً 2.5 گرم از مواد چند بلوری از قبل سنتز شده $ZnS, ZnSe$ (خریداری شده از شرکت Merck) با خلوص $5N$ را در لوله ی کوارتز همراه با ید با غلظت $2.5mg/cm^3$ پر کردیم و لوله را در خلأ $2 \times 10^{-6} Torr$ بستیم. اکنون آمپول کوارتز را درون کوره ی سه ناحیه ای با نمودار دمایی مناسب قرار می‌دهیم (شکل ۳) و نمودار دمایی نشان دهنده ی این است که لوله ی کوارتز دقیقاً بین ناحیه ی چشمه و ناحیه ی رشد قرار گرفته است. در آغاز فرایند، ناحیه ی رشد در دمای بالاتر و ناحیه ی چشمه در دمای پایین تر قرار می‌گیرد یعنی یک گرادیان دمایی وارون و به مدت ۱۲ ساعت برقرار می‌شود تا ذرات ریز و آلودگی‌ها از ناحیه ی رشد تبخیر شده و این ناحیه کاملاً تمیز شود. سپس گرادیان دمایی را تغییر داده به طوری که ناحیه ی رشد بلور در دمای پایین تر و ناحیه ی 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 بگونه ای انتخاب شده است که نوسان‌های دمایی در طول لوله کمترین اثر را در اختلال انتقال مواد از ناحیه ی چشمه به ناحیه ی رشد داشته باشد. پس از پایان فرایند رشد، کوره را با



شکل ۳ نیمرخ دمایی کوره ی سه ناحیه ای برای رشد $ZnS_{.5}Se_{.5}$ همراه با محل قرار گرفتن آمپول کوارتز حین رشد.



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

پیشرفت کرده است. (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].

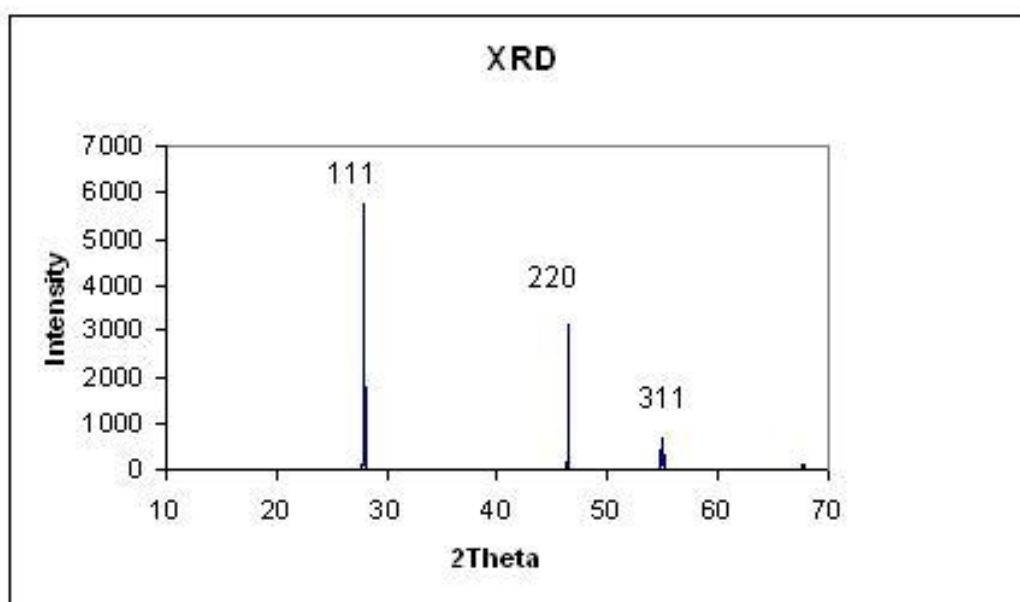
بوده و تعداد این بلورها زیاد و صفحات ناقص بلوری در آنها مشاهده شد. (شکل ۵) بس بلور رشد یافته $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ را در شرایط غیر بهینه (دمای $782^{\circ}C$) نشان می‌دهد. این بلورها دارای سطوح کامل نشده‌ای هستند و از نظر ساختار بلوری ناقص است که حاکی از ناپایداری رشد است. در (شکل ۶) بس-بلور رشد یافته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



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



شکل ۶ بس بلور $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ رشد یافته در دمای 982°C .



شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس تک بلور رشد یافته $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

قدردانی

با تشکر از دفتر استعداد های درخشان دانشگاه سمنان که ما را در تهیه این مقاله یاری کرده اند.

مراجع

- [2] Tafreshi M. J., Ph.D. thesis; "Growth of II-VI, I-III-VI₂ and CdIn_2S_4 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).

- [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.، فضلی م.، شانزدهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران ۱۳۸۷ - گیلان.
- [4] Senthil Kumar O., Soundeswaran S., Dhanasekaran R., Materials Chemistry and Physics 87(2004)75-80.
- [۵] دیبایی اصل ب.، جعفرتفرشی م.، فضلی م.، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۸۷ - کاشان.
- [6] Kaldis E., "*Current Topics in Materials Science*", Vol.9 (North Holland publishing Company , Amsterdam,1982) .