

Interpretation of Diffraction Patterns and Crystal Structure Determination of CdSe by Transmission Electron Microscopy

Tajabor*, N. Sajadi, H.**

**Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

***Faculty of Sciences, University of Sistan & Baluchestan, Zahedan, Iran*

Key word : *Crystal Structure, Transmission Electron Microscopy,
Diffraction Patterns*

Abstract : Single crystals of binary semiconductor CdSe were grown by sublimation and condensation techniques using carrier argon gas. Powder X-ray diffraction as well as Transmission electron microscopy of powdered crystals confirm the crystal structure to be hexagonal with :

$a = 4.299 \text{ \AA}$, $c = 7.010 \text{ \AA}$ and space group $P6_3MC$

پژوهشی

تفسیر نقشهای پراش و تعیین ساختار بلوری CdSe با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی

ناصر تجبر* هاجر سجادی**

*دانشکده علوم - دانشگاه فردوسی مشهد

**دانشکده علوم - دانشگاه سیستان و بلوچستان

چکیده: تک بلور CdSe به روش تصعید و چگالش ماده در حضور گاز حامل آرگون رشد داده شد. با استفاده از پراش سنجی پرتو X و تفسیر نقشهای پراش حاصل از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی، ساختار ششگوشی آن با ثابتهای شبکه‌ای زیر تأیید شد

$a = 4.299 \text{ \AA}$ ، $c = 7.010 \text{ \AA}$ ، گروه فضایی $P6_3MC$

واژه‌های کلیدی: میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی، رشد بلور، ساختار بلوری

مقدمه

کادمیوم سلنید، CdSe، به خاطر گاف انرژی بالا (حدود ۱.۸ eV) دارای خواص و کاربردهای ویژه‌ای است. لایه‌های نازک بسیلور CdSe و CdTe به خاطر پاسخ فتورسانندگی پیکوثانیه‌ای، به عنوان آشکارسازهای نوری سریع مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. از کاربردهای دیگر CdSe در ترانزیستور لایه‌های نازک است. رشد تک بلور CdSe از لایه بسیلور و ناخالص سازی منبع تبخیر با In، لایه‌های نازکی به صورت $(3\text{CdSe})_x(\text{InSe})_{1-x}$ تولید می‌کند که برای استفاده در ترانزیستورهای TFT* به کار می‌روند. در ترانزیستورهای ساخته شده از لایه‌های خالص CdSe تحرک الکترون از مرتبه ۵۰-۲۰ cm/V.s است که در لایه‌های آلوده به In به بیش از ۱۰۰ cm/V.s افزایش می‌یابد. همچنین افت جریان پس از ۱۸۰ ثانیه از ۳۰٪ به کمتر از ۵٪ کاهش می‌یابد [۲].

از CdSe در پالایه‌های تداخلی دو حالتی که به عنوان کلیدهای اپتیکی کاربرد دارند استفاده می‌شود. این نوع پالایه‌ها از تبخیر گرمایی نیمرساناهای II-V روی یک تیغه شیشه‌ای ساخته می‌شوند. لایه نازک CdSe تبخیر شده بر سطح خروجی تیغه، نقش جذب کننده اپتیکی را بازی می‌کند [۳].

این پژوهش شامل رشد تک بلور CdSe، تعیین ساختار بلوری آن با استفاده از پراش سنجی پرتو X [۴] و سپس تعیین ساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراکسلی بوده است.

رشد تک بلور CdSe

برای رشد تک بلور CdSe روش تبخیر و چگالش ماده در حضور گاز حامل آرگون مورد استفاده قرار گرفت [۵]. چون فشار بخار CdSe در زیر نقطه ذوب آن (بیش از 1350°C) بالاست، بنابراین روش چگالش بخار روش مناسبی است. در این روش با قرار دادن $16/4$ گرم از این ماده در یک قایق و راندن قایق به درون لوله‌ای کوارتزی به قطر $2/5$ سانتیمتر و طول 100 سانتیمتر، لوله را در کورای سه منطقه‌ای قرار دادیم. سپس دمای منطقه میانی در 1050°C تنظیم کردیم. معمولاً ماده بسیلور را در این منطقه قرار می‌دهند. دمای منطقه اول طوری تنظیم می‌شود تا شیب دمایی مورد نظر حاصل شود. برای این که دما به طور طبیعی در منطقه سوم افت یابد این منطقه را روشن نکردیم. عمل هسته سازی در این منطقه صورت می‌گیرد. گاز حامل آرگون از سمت راست وارد لوله می‌شود، از روی قایق حاوی بسیلور عبور می‌کند و در ناحیه سرد لوله بخار را رسوب داده و از سمت چپ لوله خارج می‌شود. مدت رشد بلور 8 ساعت و آهنگ جریان گاز حامل 100 ml/min انتخاب شد. تک بلورهای CdSe با ابعاد چند میلی متر آویزان از سقف لوله رشد می‌کنند.

پراش الکترون

بعضی از کانیه‌ها و فازهای غیرآلی با تقارن کم تنها در حالت پودرهای خیلی نرم و یا رشته رشته‌ای وجود دارند. در چنین حالتی تعیین یاخته یک‌ه از داده‌های پراش سنجی پرتو X دشوار یا ناممکن است، که این به دلیل عدم توانایی تعیین بازتابهای چندگانه یا

آشکارسازی شدتهای کم در پراش سنجی پرتو X از بسبلورها، و نیز با عدم اطمینان از خاموشی سیستماتیک بازتابهاست. با این حال پراش الکترون از تک بلور کوچک را می توان برای تعیین یاخته یکه به کار برد و برچسب گذاری خطوط پراش پرتو X را ممکن ساخت. البته اندازه گیری فاصله های d و شدت ها در نقش پراش پرتو X عموماً خیلی دقیقتر و قابل اطمینان تر از داده های پراش الکترون است. بنابراین همخوانی داده های حاصل از این دو منبع می تواند اطلاعاتی را در اختیارمان قرار دهد که از هیچیک از روشها به تنهایی قابل دریافت نیست.

اصول پراش الکترون شبیه پراش پرتو X است، اما حداقل سه تفاوت اصلی بین این دو وجود دارد:

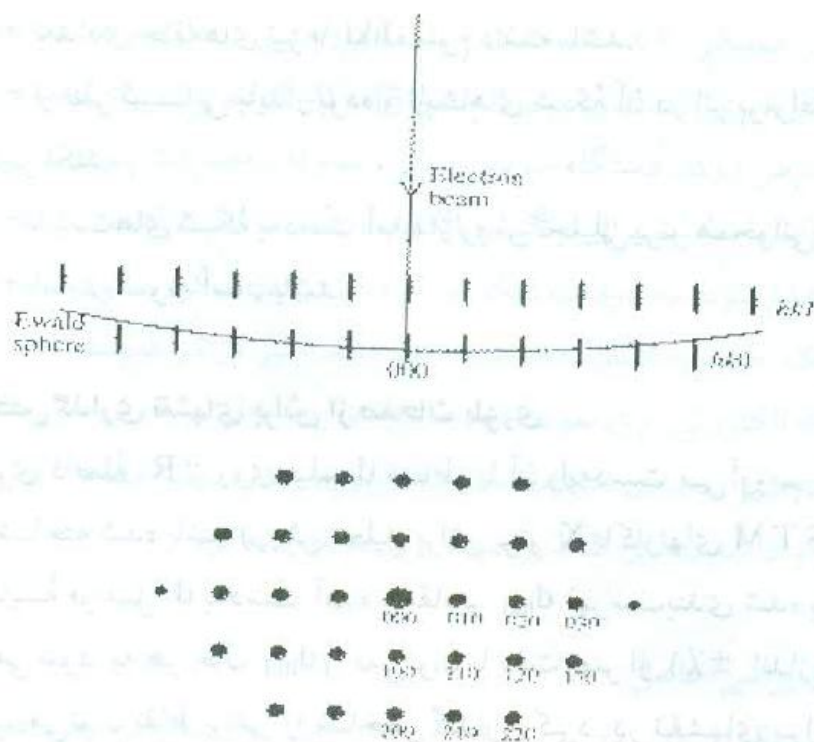
(۱) طول موج پرتو الکترونی بسیار کوتاهتر از پرتو X است (مثلاً $0.37 \text{ \AA}$ در 100 KV در مقایسه با $1.54 \text{ \AA}$ برای مس)، این مسأله هم روی هندسه و هم نوع نقش پراش تأثیر می گذارد.

(۲) الکترونها به دلیل مقطع پراکندگی بزرگتر از پرتو X با شدت بیشتری پراشیده می شوند، بنابراین الگوی پراش الکترون به راحتی مشاهده می شود.

(۳) نمونه ممکن است تحت تأثیر محیط خلأ بالا، زیر بمباران الکترونی و یا ناخالصی ها قرار گیرد.

اساس پراش الکترون به این صورت است که پرتو الکترون از لایه نازک بلور عبور می کند و نقش پراش روی فیلم عکاسی ثبت می شود و آرایش ساده ای از نقاط به وجود می آید. این آرایش ساده مقطع ساده ای از شبکه وارون است. مطالعه مکان و شدت نقاط شبکه وارون اطلاعاتی در مورد ساختار داخلی بلور به دست می دهد و شکل ظاهری لکه های پراشی شامل اطلاعاتی در مورد ابعاد بلور است. این اطلاعات به صورت معکوس با فضای واقعی در ارتباط است. مثلاً یک بلور کروی خیلی کوچک، لکه های پراشی کروی خواهد داشت که قطر لکه ها با عکس قطر بلور ارتباط دارد. لکه های پراشی برای یک لایه نازک بلور به صورت خارمانند (spikes) ظاهر می شوند که باریکی آن با عکس پهنای بلور و طول آن با عکس ضخامت بلور متناسب است [۶].

در شکل ۱ چگونگی تشکیل نقش پراش نشان داده شده است. شکل ۱-الف



شکل ۱ چگونگی تشکیل نقش پراش پرتو الکترون از یک شبکه بلوری.

باریکه الکترون در راستای $[001]$ بلور و بخشی از صفحات $hk0$, $hk1$ را نشان می دهد. کره اوالد برای الکترونها در مقایسه با فضای شبکه وارون خیلی بزرگ است، بنابراین با تعداد زیادی از نقاط خار مانند شبکه وارون در لایه $hk0$ برخورد می کند. شکل ۱ - ب نتیجه نقش پراش را نشان می دهد. اگر بلور خیلی نازک باشد این امکان برای خارهای شبکه وارون وجود دارد که به اندازه کافی بزرگ شوند تا کره بازتاب اوالد را در نقاطی که مربوط به بازتابهای ممنوعند قطع کند. وقتی میکروسکوپ الکترونی به عنوان وسیله پراش به کار می رود، رابطه براگ به $d2\theta = \lambda$ تبدیل می شود زیرا زاویه براگ برای باریکه الکترون با سرعت بالا بسیار کوچک است ($\sin\theta \cong \theta$). با استفاده از رابطه براگ و هندسه پراش الکترون، ارتباط بین فضای واقعی و شبکه وارون را می توان به صورت $d = \lambda L/R$ نوشت. در این رابطه اگر R را با اندازه گیری از روی فیلم تعیین کنیم، و حاصلضرب $L\lambda$ (بنام ثابت دوربین) را با به کار بردن نمونه استاندارد تعیین کرده باشیم، می توان d و فاصله صفحات مسئول تولید لکه پراشی را مشخص کرد. ماده ای که به عنوان استاندارد انتخاب می شود باید دارای خواص زیر باشد:

- ۱ - تعدادی حلقه‌های تیز با hkl معلوم داشته باشد.
- ۲ - از نظر شیمیایی پایدار بوده و ثابت‌های شبکه آن در اثر پرتوافکنی الکترون تغییر نکند.
- ۳ - با ثابت‌های شبکه به دست آمده از روش تحلیلی پرتو همخوانی داشته باشد.
- ۴ - آمایش نمونه آسان باشد.

روش شاخص گذاری نقشهای پراش از صفحات بلوری

با اندازه گیری فاصله R از روی فیلم d متناظر با آن رابطه دست می آوریم. اگر ترکیب شیمیایی شناخته شده باشد (روش تحلیل پراش پرتو X یا کارتهای A.S.T.M) ساختار بلور از مقایسه فواصل d به دست آمده و مقادیر d_{hkl} فهرست بندی شده به روش پرتو X ، تأیید می شود. به هر حال d_{hkl} را نمی توان با دقت بهتر از $\pm 1\%$ اندازه گیری کرد. بدین ترتیب می توان نقاط پراش را شاخص گذاری کرد. در نقشهای پراش الکترون حاصل از تک بلور، تقارن شکل نقاط، قوانین خاموشی، و زوایای بین لکه های پراش می تواند برای شناسایی بیشتر ساختار مورد استفاده قرار گیرد. وقتی ساختار شبکه و ثابت آن را بدانیم، نقاط شبکه وارون متناظر $g_n = (h_n, k_n, l_n)$ را می توان تعیین کرد. برای اطمینان از صحت شاخص گذاری لکه ها، لازم است سازگاری بین زاویه α مشاهده شده بین OR_1 و OR_2 (لکه مرکزی و R_1 و R_2 نقاط پراشی) و مقادیر محاسبه شده از رابطه زیر را بررسی کرد.

$$\cos \alpha_{12} = g_1 \cdot g_2 / |g_1| |g_2|$$

$$= (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}$$

ممکن است اختلاف ناچیزی بین α و α_{12} مشاهده شود. راستای الکترون فرودی با حاصل ضرب برداری دو بردار شبکه وارون موازی است:

$$n \parallel g_1 \times g_2 = (k_1 l_2 - k_2 l_1, l_1 h_2 - l_2 h_1, h_1 k_2 - h_2 k_1)$$

که با $[uvw]$ نمایش داده می شود $[V]$.

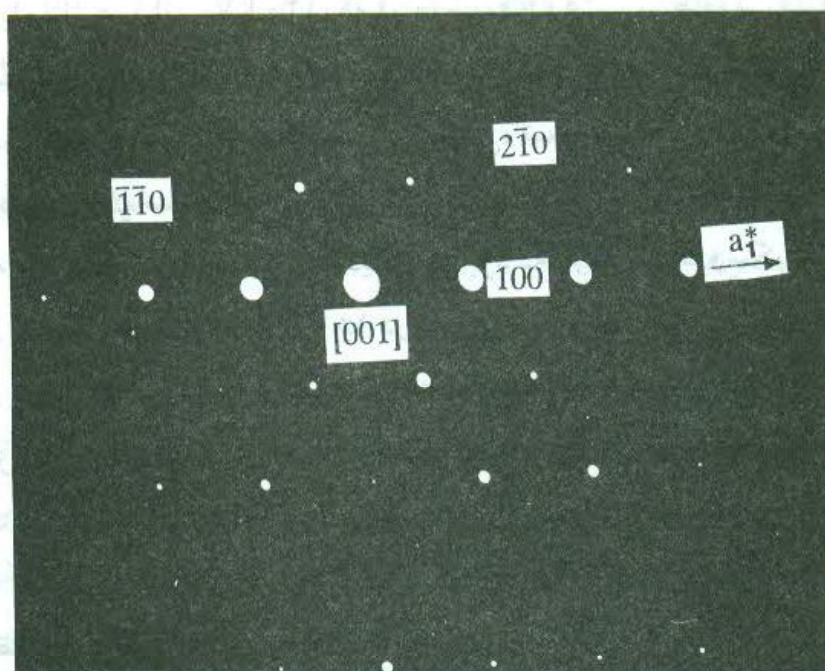
در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی TEMCM120 ساخت

فیلپس با ولتاژ عملیاتی 120 kV ، که در مؤسسه پژوهشی پرطاووس مشهد نصب شده است استفاده و دستورالعملهای معمول [۸ و ۹] به کار گرفته شد. برای آمایش نمونه به خاطر در دسترس نبودن دستگاه سونش یونی، نمونه به صورت پودر درآورده شد. نواحی با ضخامت مناسب برای تراگیسل الکترون انتخاب شد تا نقشهای پراش واضحی از نمونه مشاهده شود. محدودیت دیگر این بود که در این میکروسکوپ، نمونه را فقط می توان در یک جهت به اندازه 180° درجه چرخاند و نیز در اثر شیب دادن به نمونه راستای باریکه الکترونی روی نمونه جابه جایی می شد. به خاطر این دو محدودیت نقشهای پراش از نمونه های متعددی انتخاب شد. بنابراین در اثر تغییر ضخامت نمونه های مختلف نمی توان شدت های نقاط پراشیده را با هم مقایسه کرد.

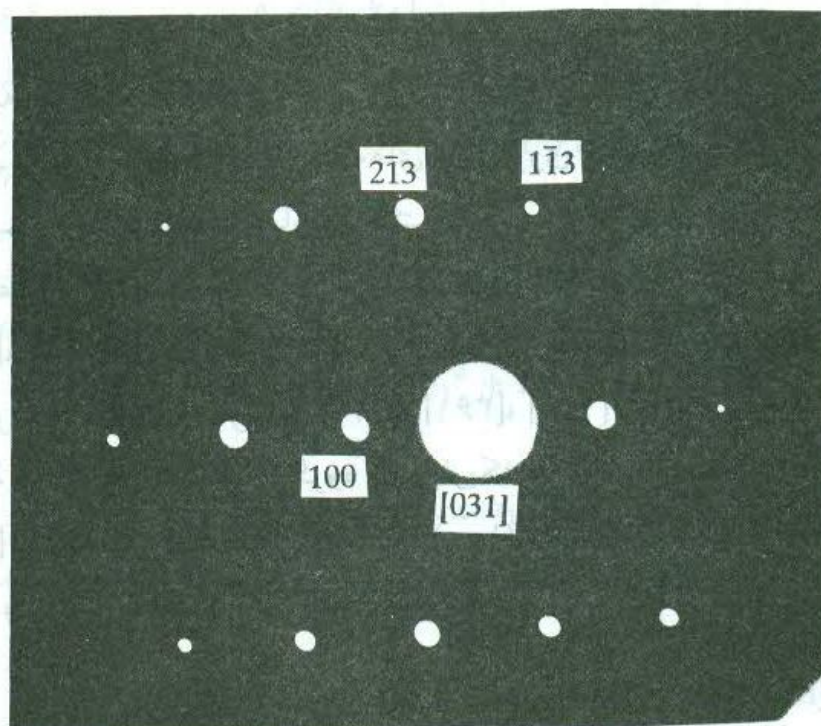
تفسیر نقشهای پراشی حاصل

در این میکروسکوپ طول دوربین (L) را می توان تغییر داد. بنابراین ثابت دوربین برای هر نقش پراش می تواند متفاوت باشد. اندازه نقش پراش روی صفحه به فاصله L بین بلور و فیلم بستگی دارد. برای مقایسه فاصله نقاط روی فیلم های مختلف ترجیح داده شد که L تغییر نکند. پس از ثبت همه نقشهای پراش ممکن از نمونه و ظهور فیلم ها، نوبت به اندازه گیری نقاط پراشی می رسد. ابتدا فیلمهای با تقارن بالاتر را انتخاب می کنیم، سپس شاخص گذاری لکه های پراش روی همه فیلمهای گرفته شده را انجام می دهیم و از آنجا به امتداد باریکه الکترون پی می بریم. برای تعیین ساختار بلوری سه گروه نقش پراش انتخاب شد. در گروه اول باریکه الکترون به موازات راستاهای $[100]$ ، $[411]$ ، $[311]$ ، $[211]$ و $[011]$ بود که همه در صفحه (011) قرار دارند^(۱). در گروه دوم باریکه الکترون به موازات $[120]$ ، $[361]$ ، $[121]$ و $[001]$ بود که این راستاها در صفحه (210) قرار دارند. در گروه سوم باریکه به موازات راستاهای $[001]$ ، $[011]$ و $[031]$ بود که این راستاها نیز در صفحه (100) قرار دارند. شکل ۲ که تصویر بخشی از شبکه وارون بر صفحه (001) است، محور دوران مرتبه ۶ را که برای ساختار ششگوشی

۱- برای نمایش شاخص صفحات از روش شاخص گذاری میلر استفاده شد. برای تبدیل به شاخص گذاری براوه - میلر کافی است شاخص i طوری نوشته شود که $h+k=-i$ باشد.



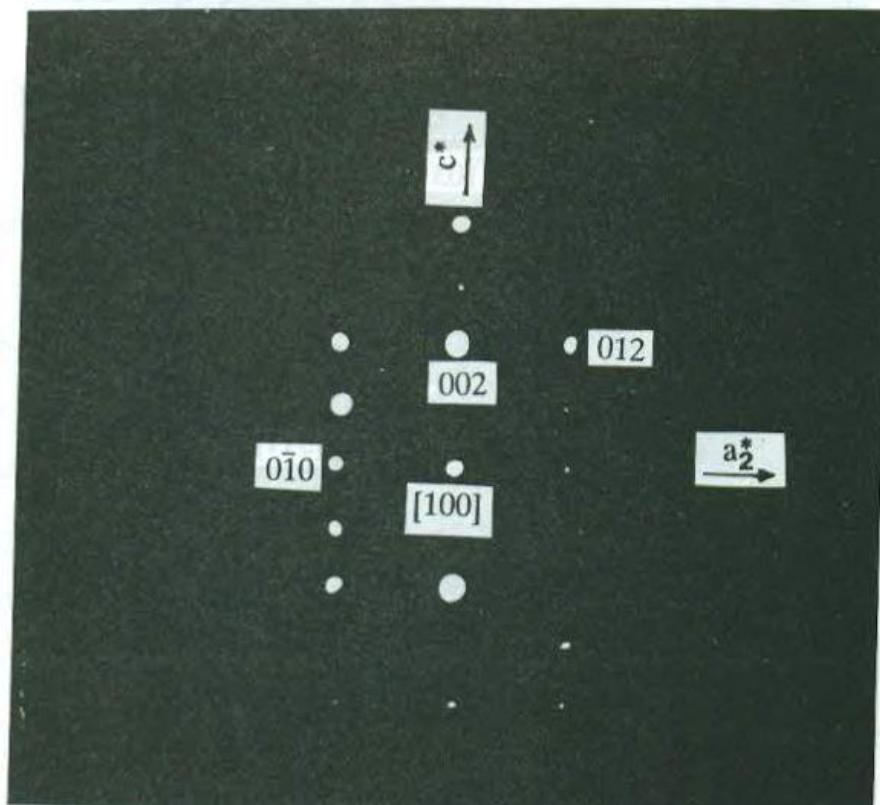
شکل ۲ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[001]$.



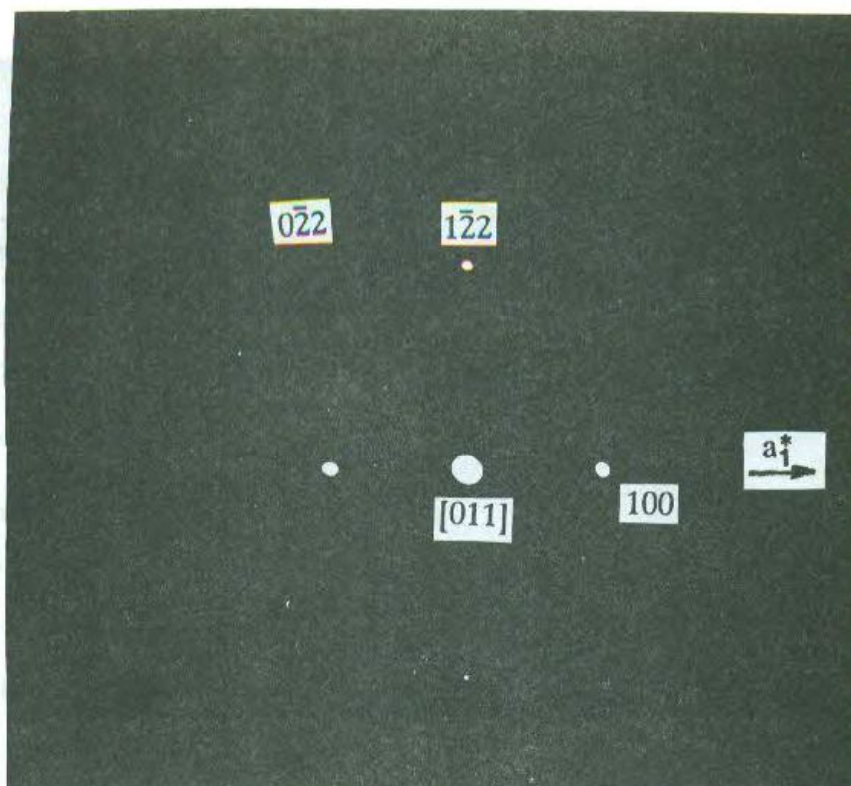
شکل ۳ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[031]$.

انتظار می‌رفت نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری R و شاخص گذاری صفحات مشاهده می‌شود که نزدیکترین لکه‌های پراشی پیرامون لکه مرکزی از خانواده صفحات $\{100\}$ است که به ترتیب ساعتگرد صفحات (100) ، (010) ، $(\bar{1}10)$ ، (100) ، $(\bar{1}00)$ و $(1\bar{1}0)$ پراش یافته‌اند. برای اطمینان از درستی شاخص گذاری‌های بالا، زاویه مشاهده شده بین صفحات پراش یافته را با مقدار محاسبه شده آن مقایسه می‌کنیم. از مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ که به ترتیب راستای الکترون به موازات $[001]$ و $[031]$ است، مشاهده می‌شود که در همه آنها صفحات موازی با صفحه (100) پراش یافته‌اند. شکل ۴ بخشی از شبکه وارون را نشان می‌دهد که بر صفحه (100) نقش بسته و راستای باریکه الکترون $[100]$ است. برای همه صفحات hkl که در این منطقه‌اند، $h=0$ است. نقش پراش شامل بازتاب‌های 002 و 010 خواهد بود. این دو بازتاب به خاطر این انتخاب شد که زاویه بین آنها مشخص است (90° درجه). بقیه صفحات شبکه وارون با جمع بردارهای شاخص گذاری می‌شود.

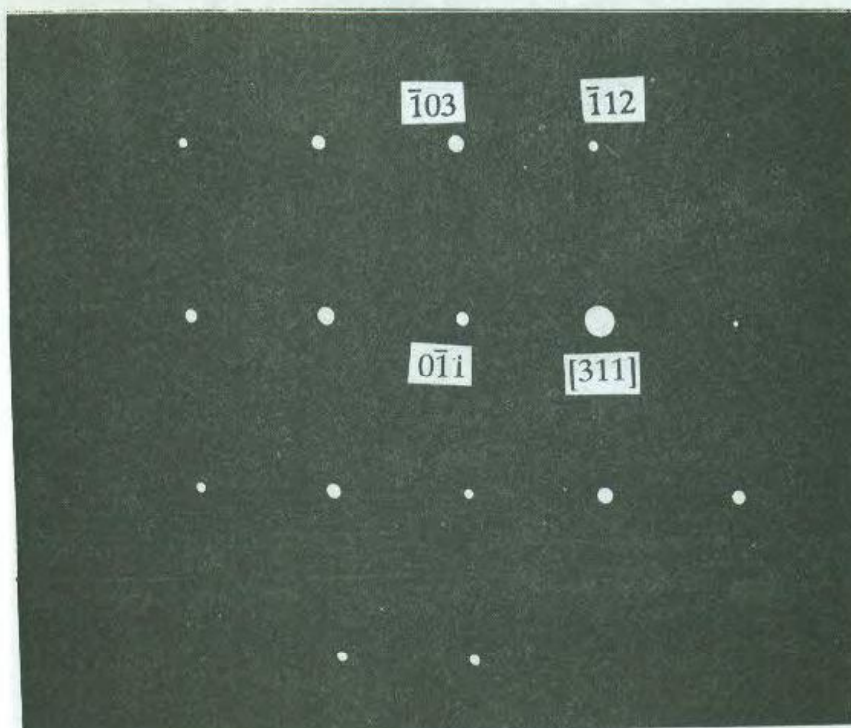
$$[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2]$$



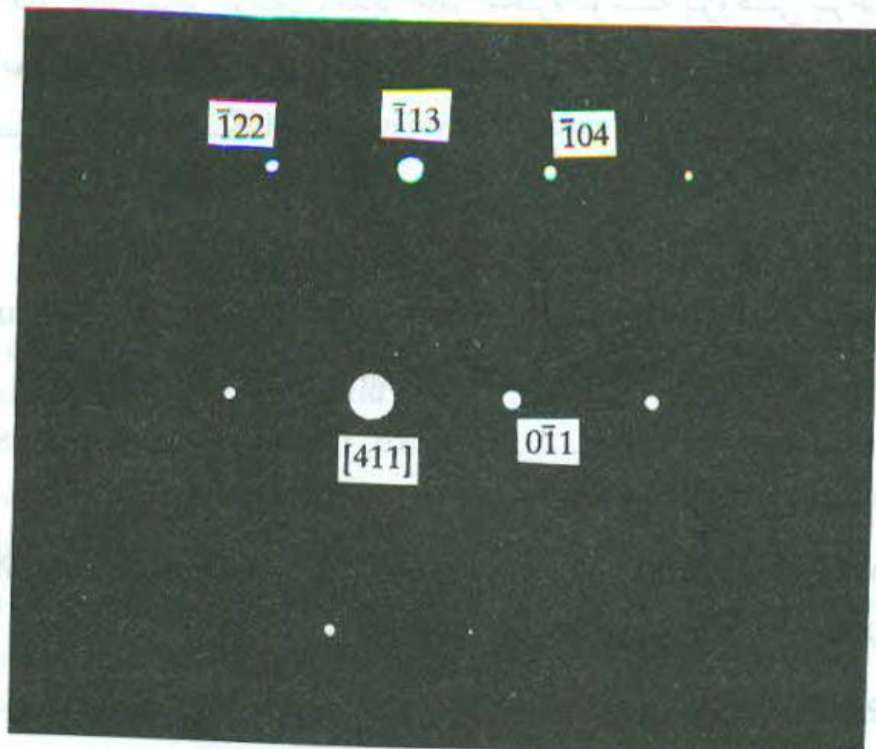
شکل ۴ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[100]$.



شکل ۵ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[011]$.



شکل ۶ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[311]$.



شکل ۷ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای $[411]$.

در این شکل نقاط پراشی 003 ، 001 و ... ظاهر شده‌اند که در نقشهای پراش پرتو X مشاهده نمی‌شوند و در این ساختار به عنوان بازتابهای ممنوع قلمداد می‌شوند. علت آن به بازتاب دوگانه مربوط است $[10]$. لکه پراشی (001) از ترکیب دو بردار شبکه وارون $g_1 + g_2 = 010 + 011 = 001$ ظاهر شده است که در شکل ۵ بکلی ناپدید می‌شود. با اندازه‌گیری فواصل بین صفحه‌ای درامتادهای $[100]$ و $[001]$ در شکل ۲ و ۴ می‌توان پارامترهای شبکه را به دست آورد که با مقادیر به دست آمده از پراش سنجی پرتو X توافق کامل دارد. بالاخره نقشهای پراشی حاصل از تابش باریکه الکترونی در راستاهای $[311]$ و $[411]$ به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. امتداد $[011]$ در هر دو شکل مشاهده می‌شود.

تشکر و قدردانی

از جناب آقای دکتر عباس یوسفی، مدیر عامل محترم مؤسسه پژوهشی پرطاووس و سرکار خانم پسیان کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی این مؤسسه به خاطر مساعدتشان سپاسگزاریم.

مراجع

1. Vaitkus, J., Tomasiunas, R., Kutra, J., Petrauskas, M., Rinkunas, R., and Zindulis, A. (1990) J. of Crystal Growth, 101, 826.
2. Vancalster, A., Vervae, A., Derycke, I., and Debaets, J. (1988) J. of Crystal Growth, 86, 924.
3. Eichler, H. J., Glaw, V., Kummrow, A., Penchke, V., and Wahi, A. (1990) J. of Crystal Growth, 101, 695.
- ۴ - آذراف، لئونید؛ بلورشناسی با پرتو X، ترجمه دکتر ناصر تجبر، ۱۳۷۶، دانشگاه فردوسی مشهد.
- ۵- تجبر، ن. و عربشاهی، ه.، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۴، ۲، ۱۰۱.
6. Introduction to Mineral Sciences, by Andrew Putnis.
7. Luding Rimer (1984) Transmission Electron Microscopy, Springer.
8. Electron Microscopy of thin Crystals, by sir Piter Hirsch, (1977).
9. Van Tendeloo, G. and Amelinckx, S. (1991) Physica, C, 176.
10. Transmission Electron Microscopy of Materials, by G. Thomas and M. Goringe (1979).