

Transmission Electron Microscopy of CdTe Single Crystals

Tajabor, N.

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, IRAN

Place of Research: Department of Physics, University of Essex, England.

Abstract: Single crystals of CdTe were grown by the sublimation and condensation technique in a silica, under an argon gas flow, and also by alloying cadmium telluride transport within an evacuated silica ampoule. X-ray powder diffraction patterns prepared from each group of grown crystals showed the crystal structure of the examined samples to be zinc-blend face-centred cubic. Transmission electron microscopy of CdTe single crystals confirm the crystal structure to be face-centred cubic with $a = 6.5(3) \text{ \AA}$, and space group $F\bar{4}3m$.

Key Words : *Transmission electron microscopy, crystal grow, sublimation and condensation technique, crystal structure*

پژوهشی

تعیین ساختار تک بلورهای CdTe با میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی

ناصر تجبر

دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده علوم - گروه فیزیک

چکیده: تک بلورهای CdTe با روش تصعید و ترابری در لوله کوارتز در حضور شارش گاز آرگون، و نیز با تصعید و ترابری طبیعی کادمیوم تلورید در لوله بسته خلأ در شیب گرمایی رشد داده شد. پراش سنجی پودری پوتو X از هر دو گروه بلور رشد یافته نشان داد که بلورها با ساختار مکعبی رخ مرکز دار زینک بلند، با ثابت شبکه ای $a = 3.56 \text{ \AA}$ رشد کرده اند. کاربست میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی در تعیین ساختار تک بلورهای CdTe، ساختار مکعبی رخ مرکز دار با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ را مورد تأیید قرار داد.

واژه های کلیدی: میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی، رشد بلور، ساختار بلوری

مقدمه

کادمیوم تلورید، CdTe، یکی از مواد با اهمیت در کاربردهای فوتوولتایی است. هزینه نسبتاً پایین و سادگی ساخت آن به صورت لایه های نازک برای باتریهای خورشیدی، دو ویژگی جالب توجه آن است. این نیمرسانای II-VI با روشهای گوناگون انتشار ناخالصی در آن به نوع-n یا نوع-p تبدیل شده، و به صورت سد شوتکی، یا پیکربندیهای هم پیوند و چندپیوند (homojunction and hetrojunction) با بهره بالا به کار گرفته

می‌شود. بهره تبدیل در باتریهای خورشیدی CdS - CdTe به بالاترین مقدار ۱۲٫۸٪ در لایه‌های نازک رسیده است [۱]. مطالعه لایه‌های نازک CdTe / CdS با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگیلی اخیراً گزارش شده است [۲]. این پژوهش شامل سه مرحله رشد بلورهای نیمرسانای دوتایی CdTe، تعیین ساختار بلورهای حاصل با استفاده از پراش سنجی پرتو X، و سپس تعیین ساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگیلی بوده است.

روشهای رشد بلور

برای رشد تک بلور CdTe دو روش تبخیر و چگالش ماده در حضور گاز حامل و نیز روش تبخیر و چگالش ماده در لوله خلأ مورد استفاده قرار گرفت. در روش نخست [۳]، ابتدا یک لوله کوارتز به شعاع داخلی ۲ سانتیمتر و طول ۱۲۰cm در کوره سه منطقه‌ای قرار می‌گیرد. دمای منطقه میانی در 950°C تنظیم و ماده بسبلور CdTe در این منطقه قرار داده می‌شود. دمای منطقه اول کوره را طوری باید تنظیم کرد که شیب دمایی مورد نظر حاصل شود. منطقه سوم کوره را به خاطر اینکه دما به طور طبیعی در آن پایین آید، روشن نمی‌کنیم. مدت رشد بلور یک روز و آهنگ جریان گاز حامل ۱۵۰ml/min انتخاب می‌شود. گاز حامل آرگون از سمت راست وارد لوله شده، از روی قایق حاوی بسبلور CdTe عبور می‌کند، و در ناحیه سرد لوله بخار CdTe را رسوب می‌دهد، و از سمت چپ لوله خارج می‌شود. تک بلورهای CdTe آویزان از سقف لوله کوارتز رشد می‌کنند. در روش دوم با قرار دادن مقداری ماده بسبلور در لوله کوارتز، به قطر ۱cm، آن را تخلیه کرده و با استفاده از شعله هیدروژن می‌بندیم. لوله را شیبدار در یک شیب دمایی قرار می‌دهیم، به طوری که ماده اولیه در دمایی در حدود 950°C تصعید و در انتهای دیگر لوله چگالیده شود. بدین ترتیب استوانه‌ای از ماده CdTe رشد می‌کند که حاوی تعدادی بلور نسبتاً درشت است.

پراش سنجی پرتو X

برای تعیین ساختار این بلورها با استفاده از پراش سنجی پرتو X بروش پودر، از دستگاه

پراش نگاشت تمام خودکار PW1710 ساخت فیلیپس استفاده شد. با بررسی نقشهای پراش و به کارگیری روش تحلیلی تعیین ساختار [۴]، معلوم شد که ساختار بلوری تک بلورهای پودر شده CdTe از نوع مکعبی رخ مرکز دار زینک بلند با $a = ۰.۳۵۳ \text{ nm}$ و گروه فضایی $F \bar{4}3m$ است.

پراش سنجی پرتو الکترونی

همچون پرتو X، باریکه‌های الکترونی نیز از صفحات شبکه بلوری بازتابش می‌کنند، که می‌توان از آن در مطالعه ساختارهای بلوری استفاده کرد. رابطه نزدیکی بین نقشهای پراش الکترون و تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی وجود دارد. بدین معنی که الکترونهای پراکنده شده از نمونه، در صفحه کانونی پشتی عدسی شیئی نقش پراش فرانهوفر تولید می‌کنند که سپس تبدیل فوری می‌شوند تا تصویر میکروسکوپ الکترونی به وجود آورند. براین اساس، ساختار نمونه را می‌توان با مقایسه نقشهای پراش و تصویر میکروسکوپ مورد بررسی قرار داد. ولی از آنجا که بین الکترونها (ذرات باردار) و پرتوهای X (امواج الکترومغناطیس) تفاوتی وجود دارند، نمی‌توان آنها را یکسان بررسی کرد. برای مثال، طول موج الکترون به مراتب کوتاهتر از طول موج پرتو X است (در واقع حدود $1/40$). مثلاً طول موج باریکه الکترون 100 KeV برابر $0.37 \text{ \AA}$ است، در حالی که طول موج پرتو X سرشتی خط $\text{CuK}\alpha$ در حدود $1.54 \text{ \AA}$ است. از این رو، شعاع کره بازتاب اوالد ($1/\lambda$) به حدی افزایش می‌یابد که می‌توان بخشی از کره را به صورت صفحه تخت در نظر گرفت. براین اساس، با به کارگیری شبکه وارون، یک نقش پراش را می‌توان بسادگی تحلیل کرد. اختلاف دیگر بین باریکه الکترون و پرتو X در برهم‌کنش آنها با ماده است. بدین معنی که، توان پراکندگی (دامنه موج پراشیده به دامنه موج فرودی) باریکه‌های الکترونی به مراتب بیشتر از پرتوهای X است (10^6 یا بیشتر). در نتیجه، نمونه‌های کوچک می‌توانند نقشهای پراش مشخصی تولید کنند. در پراش نگاشت‌های پودری پرتو X، حلقه‌های دبابی - شرر برای بلورهای کوچکتر از $1000 \text{ \AA}$ شروع به پهن شدن می‌کنند. در حالی که در نقشهای پراش الکترون تنها وقتی پهن شدگی آشکار می‌شود که بلورها کوچکتر از $50 \text{ \AA}$ باشند. بنابراین فیلمهای نازک با ضخامت

۵۰۰ Å یا کمتر، بلورکها، گازها و غیره را می توان به طور مؤثر با باریکه الکترون مورد مطالعه قرار داد.

وقتی امواج الکترونی فرودی به وسیله اتمهای ماده پراکنده می شوند، امواج به طور کروی از مرکز اتم پخش می شوند. افزون بر آن، وقتی نمونه در حالت بلورین، یعنی اتمها دارای نظم سه بعدی، باشند، رابطه فازی ثابتی بین امواج گسیلی از اتمهای متوالی وجود دارد. این امواج تنها در یک راستا پیش می روند و متقابلاً همدوس هستند (پراکندگی کشسان همدوس). این پراکندگی همان بازتاب براگ است. به طوری که در شکل ۱ (الف) دیده می شود امواج از صفحات اتمی بازتابیده می شوند. اگر اختلاف راه، $2d\sin\theta$ ، که در شکل با خط پر نشان داده شده، برابر $n\lambda$ باشد، که n عدد درست و λ طول موج است، امواج بازتابیده از صفحات متوالی همفازند. از این رو رابطه براگ $2d\sin\theta = n\lambda$ به دست می آید.

وقتی میکروسکوپ الکترونی به عنوان وسیله پراش به کار می رود، رابطه بالا با $n = 1$ ، به رابطه زیر تبدیل می شود:

$$d2\theta = \lambda \quad (1)$$

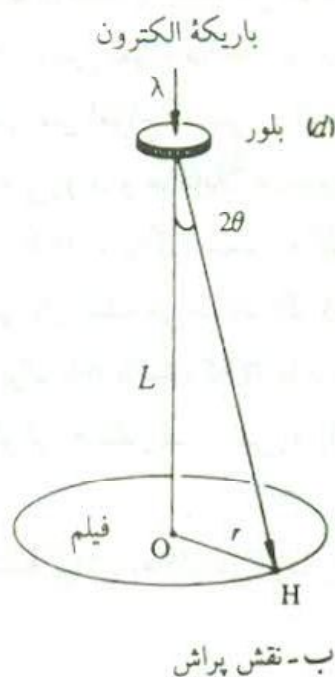
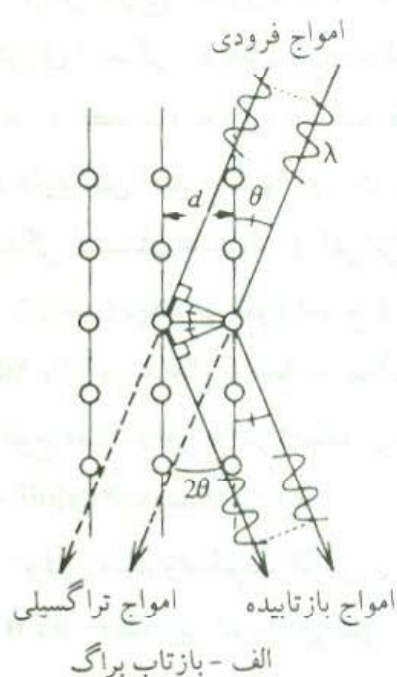
زیرا زاویه براگ برای باریکه الکترونها با سرعت بالا بسیار کوچک است ($\sin\theta \cong \theta$). در شکل ۱ (ب)، O لکه مرکزی، H لکه پراش (یا یک نقطه روی حلقه) و L فاصله بین بلور و فیلم (طول دوربین) است. بنابراین، r، فاصله O و H، را می توان چنین نوشت:

$$r = L2\theta \quad (2)$$

با تلفیق دو رابطه بالا داریم:

$$rd = L\lambda \quad (3)$$

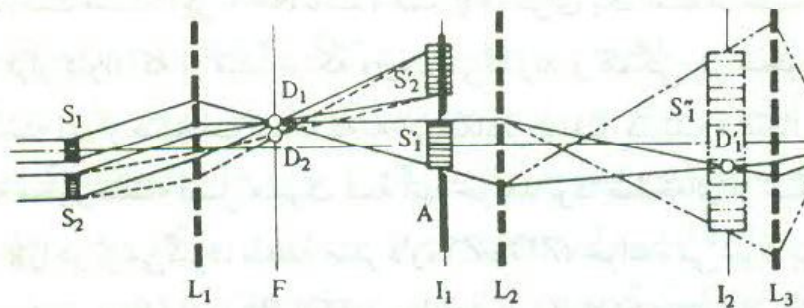
در این رابطه، اگر r را با اندازه گیری از روی فیلم تعیین کنیم، و حاصلضرب $L\theta$ (به نام ثابت دوربین) را با به کار بردن نمونه استاندارد تعیین کرده باشیم، می توان d و فاصله صفحات مسئول در تولید لکه پراش را مشخص کرد. وقتی نمونه بلوری نسبتاً ضخیم را با پراش سنج الکترونی تراگیلی، و یا با پراش سنج الکترونی بازتابی، بررسی می کنیم یک نقش نواری، متشکل از یک زوج خط سفید و سیاه، به نام نقش کیکوچی (Kikuchi pattern)، ظاهر می شود. این نقش از پراش امواجی تولید می شود که قبلاً



شکل ۱ پراش الکترون.

به طور ناکشسان درون بلور پراکنده شده‌اند. با استفاده از خطهای کیکوچی می‌توان از یک راستای تقارن بلور به راستای دیگر رفت. همچنین با استفاده از نقشهای کیکوچی می‌توان فاصله صفحات بلوری را تعیین کرد [۵].

پراش الکترون از نواحی میکرونی نمونه را می‌توان با استفاده از یک دستگاه عدسیه‌ای مرکب از دو طبقه یا بیشتر ترتیب داد. شکل ۲ اصول پراش الکترون از نواحی انتخابی (SAD) را نشان می‌دهد. در این شکل، باریکه‌های الکترونی موازی بر نواحی S_1 و S_2 فرود می‌آیند و امواج پراشیده از این نواحی به صورت نقشهای D_1 و D_2 در صفحه کانونی پشتی F عدسی شیئی L_1 کانونی شده، و تصویرهای بزرگ شده S_1' و S_2' در صفحه تصویر I_1 تشکیل می‌شود. وقتی روزنه A در صفحه تصویر I_1 قرار داده



شکل ۲ پراش الکترون از نواحی انتخابی.

شود تا میدان دید را به اندازه S_1' محدود کند، تنها آن باریکه های الکترونی که از روزنه A می گذرند، یعنی الکترونهای ناحیه S_1 ، برای تشکیل تصویر طبقه بعد یا نقش پراش مورد استفاده قرار می گیرند. بسته به اینکه عدسی طبقه دوم، L_2 ، روی F یا I_1 کانونی شود، بر صفحه تصویر I_2 نقش پراش D_1' یا تصویر بزرگ شده S_1'' شکل می گیرد. عدسی L_3 تصویر نهایی را می سازد.

روش شاخص گذاری نقشهای پراش از صفحات بلوری

شاخص گذاری و محاسبه نقشهای پراش الکترون با استفاده از کره والد، مفهوم شبکه وارون و ساخت مناطق لاوه بسیار آسان می شود [۶]. هر بردار انتقالی در شبکه مستقیم با بردار

$$\mathbf{r}_g = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3 \quad (m, n, o \text{ اعداد درست اند}) \quad (13)$$

و هر بردار شبکه وارون با بردار

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3 \quad (14)$$

مشخص می شود، که در آن h, k, l و $\mathbf{a}$ شاخصهای میلر دسته صفحاتی در شبکه مستقیم اند که بردار $\mathbf{g}$ بر آنها عمود است، و وارونه آن، d_{hkl} ، برابر فاصله دسته صفحات hkl است، یعنی $d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{g}|}$. حاصلضرب بردار انتقالی $\mathbf{r}_g$ و بردار شبکه وارون $\mathbf{g}$

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_g = mh + nk + ol = N \quad (15)$$

یک عدد درست است. اگر $N=0$ باشد، همه $\mathbf{g}$ ها برای یک امتداد مشخص $\mathbf{r}_g$ در صفحه ای قرار دارند که از مبدأ شبکه وارون می گذرند و همگی بر محور منطقه $\mathbf{r}_g$ عمودند. دسته ای از صفحات شبکه که به این مقادیر $\mathbf{g}$ تعلق دارند، صفحاتی را تشکیل می دهند که محور منطقه فصل مشترک همه آنها خواهد بود. صفحه ای از شبکه وارون که بردارهای $\mathbf{g}$ را در بر می گیرد، منطقه صفر لایه (ZOLZ) خوانده می شود. برای $2, \dots$ ، $N = 1$ به ترتیب منطقه اول (FOLZ)، منطقه دوم (SOLZ) و مناطق بالاتر به دست می آید که به موازات منطقه صفر لایه اند.

تعیین ساختار بلوری CdTe

الف - آمایش نمونه

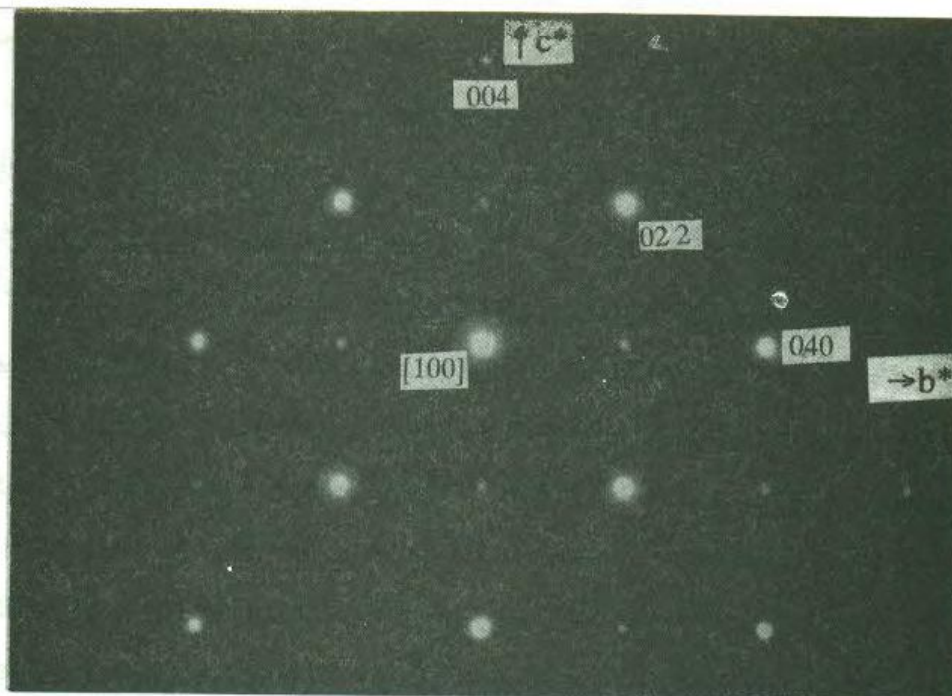
بلورهای CdTe به دوروش تبخیر و چگالش ماده در حضور گاز حامل و روش تبخیر و چگالش در لوله خلأ رشد داده شدند. در روش نخست تک بلورهای صفحه ای شکل با ضخامتی در حدود ۲ میلیمتر رشد می کنند، در حالی که از روش دوم یک کپه (Bulck) بسبلور کله قندی شکل (به شکل لوله خلأ) رشد می کند. برای آمایش نمونه از این بسبلور، لازم است چند برش در امتدادهای عمود و موازی با محور استوانه تهیه شوند. هر یک از این نمونه ها به طور مکانیکی تا چند دهم میلیمتر ساییش داده، سپس بر توری مخصوص نشانده و در دستگاه سونش یونی قرار داده می شود. در اثر بمباران یونی پس از چند ساعت چندین حفره در سطح نمونه پدیدار می شود که لبه های شیب دار این حفره ها برای تراگیل الکترون از نمونه ضخامت مناسبی دارند. پس از بیرون آوردن نمونه از دستگاه سونش یونی، آن را مستقیماً بر پایه زاویه سنج دو محوره میکروسکوپ سوار کرده به درون محفظه خاص نمونه در بدنه میکروسکوپ هدایت می کنیم. هر بار که نمونه وارد میکروسکوپ می شود باید ستون الکترونی دوباره تنظیم شود تا به عنوان یک باریکه کاملاً موازی شده از سیستم عدسی میکروسکوپ به صفحه فلوئورسان برخورد کند. در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی تراگیلی JEM-200X استفاده شد و کلیه نقشهای پراش در ولتاژ عملیاتی ۲۰۰KV، و ثابت دوربین ۲۱۱Åmm برداشته شدند.

ب - تفسیر نقشهای پراش

با تغییر مکان نمونه در صفحه XY و تابش باریکه الکترونی بر لبه حفره‌های ایجاد شده در نمونه، باید نواحی با ضخامت مناسب برای تراگسیل الکترون و تولید نقشهای پراش شناسایی و انتخاب شوند. پس از مشاهده و ثبت یک نقش پراش باید زاویه θ و ϕ زاویه سنج که نمونه را به ترتیب حول محور X و Y می‌چرخاند یادداشت کرد، و این زوایا را آنقدر تغییر داد تا نقش پراش بعدی حاصل شود. برای این کار باید از نقش خطوط و نوارهای کیکوچی کمک گرفت، و برای رفتن از یک امتداد بلوری به امتداد دیگر روی یکی از این نوارها حرکت کرد. پس از ثبت همه نقشهای پراش ممکن از یک نمونه و ظهور فیلمها، نوبت به اندازه‌گیری فواصل نقاط پراشیده می‌رسد. با اندازه‌گیری فاصله سه نقطه نزدیک به مرکز فیلم در سه راستای مختلف، R_1 ، R_2 ، و R_3 و زاویه بین دو به دوی آنها، این اطلاعات را به برنامه کامپیوتری انتقال می‌دهیم. این برنامه می‌تواند با توجه به ساختار بلور و گروه فضایی آن، تعیین کند که باریکه الکترونی در کدام راستای بلوری به بلور تابیده و این نقش پراش را تولید کرده است.

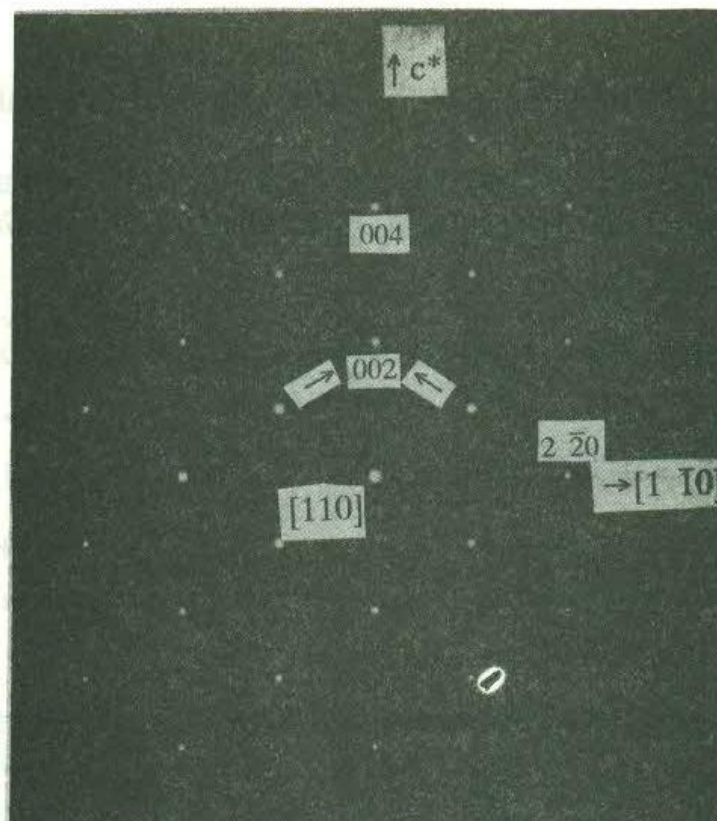
پس از تعیین امتداد بلور باید تک تک نقاط پراشیده بر سطح تصویر شاخص گذاری شود و صفحات مسئول برای ایجاد هر یک از لکه‌های پراشیده را شناسایی کرد. برای این منظور ابتدا فیلمهای مربوط به امتدادهای واقع بر یک صفحه بلوری را دسته بندی و چند راستای با تقارن بالاتر را انتخاب می‌کنیم.

برای تعیین ساختار CdTe بیش از ۳۰ نقش پراش حاصل از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی، از هر دو نوع بلور رشد داده شده، تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند. برای تعیین ساختار بلوری، سه گروه نقش پراش انتخاب شدند. در گروه اول باریکه الکترون به موازات راستاهای $[100]$ ، $[310]$ و $[210]$ و $[110]$ که همگی در صفحه (001) قرار دارند، و در گروه دوم باریکه الکترون به موازات $[100]$ ، $[311]$ ، $[211]$ و $[111]$ بود، که این راستاها در صفحه $(1\bar{1}0)$ قرار دارند. در گروه سوم باریکه الکترون به موازات راستاهای $[111]$ ، $[332]$ ، $[221]$ و $[110]$ بود، که این راستاها نیز در صفحه $(1\bar{1}0)$ قرار دارند. شکل ۳، که تصویر بخشی از شبکه وارون بر صفحه (001) است، محور دوران مرتبه ۴ را که برای گروه فضایی $F\bar{4}3m$ انتظار می‌رفت نشان

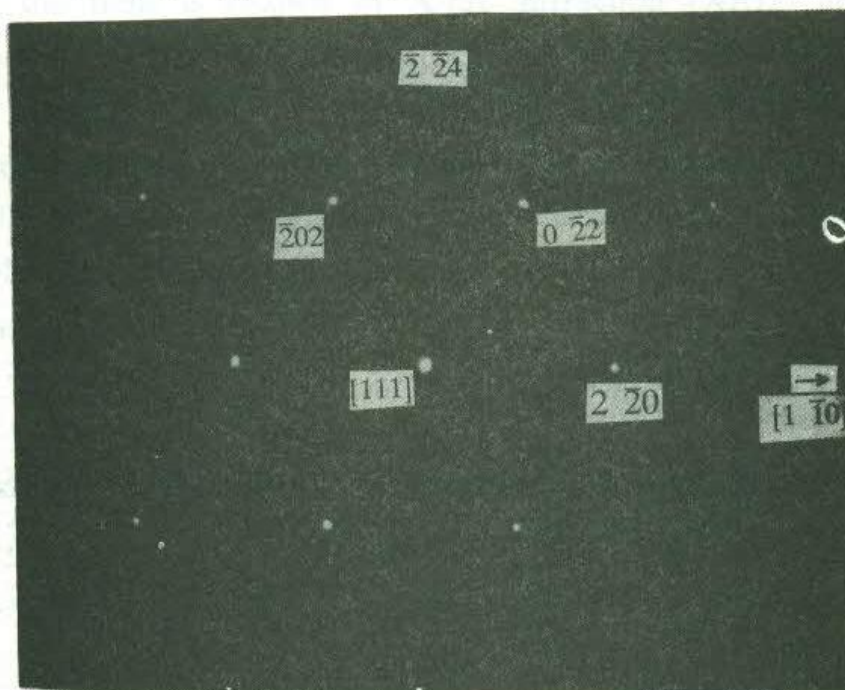


شکل ۳ نقش پراش الکترون از تک بلور CdTe در راستای [100].

می دهد. اندازه گیری فواصل بین صفحه های در امتدادهای [۰۰۱] و [۰۱۰] در این شکل با یاخته یک مکعبی رخ مرکز دار زینک بلند با پارامتر شبکه ای $a \cong 3.65 \text{ \AA}$ ، توافق کامل دارد. ولی، تعدادی نقطه پراشیده مربوط به صفحات {۲۰۰} وجود دارند که در نقشهای پراش پرتو X مشاهده نشدند. لکه های پُر شدت نمایانگر صفحاتی با $F_{hkl} = 2(f_{\text{Cd}} - f_{\text{Te}})$ و لکه های کم شدت مربوط به صفحاتی با $F_{hkl} = 2(f_{\text{Cd}} + f_{\text{Te}})$ هستند. شکل ۴ بخشی از شبکه وارون را نشان می دهد که بر صفحه $(110)^*$ نقش بسته است. لکه پراش مربوط به صفحه (002) در این راستا می تواند از بازتاب دوگانه $(1 \bar{1} 1)$ و $(\bar{1} 1 1)$ طبق رابطه $(002) = (1 \bar{1} 1) + (\bar{1} 1 1)$ تولید شده باشد. در شکل ۵ باریکه الکترون در راستای [۱۱۱] و نقش شبکه وارون بر صفحه $(111)^*$ مشاهده می شود.



شکل ۴ نقش پراش الکترون از تک بلور CdTe در راستای $[110]$.



شکل ۵ نقش پراش الکترون از تک بلور CdTe در راستای $[111]$.

مراجع

- 1 - Matsumoto, H. , Kuribayashi, K. , Uda, H. , and Ikegami, S. (1984) *Sol. Cell*, **11**, 367.
- 2 - Caporaletti, O., and Westcott, M. R. (1996) *J. of Crystal Growth*, **161**, No.1-4, 159.
- ۳ - تجبر، ن. و عربشاهی، ه، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۳۷۴، ۱۰۱، ۲.
- ۴ - آذراف، لئونید و.، بلورشناسی با پرتو X، ترجمه ناصر تجبر، ۱۳۷۱، دانشگاه فردوسی مشهد.
- 5 - Gareth, T., and Goring, M. J. (1976) *Transmission Electron Microscopy of Materials*, John Wiley.
- 6 - Ludwig Rrimer (1984) *Transmission Electron Microscopy*, Springer.