



## ریز ریخت‌شناسی سطوح تک بلورهای ZnS رشد یافته به روش انتقال شیمیایی بخار

مجید جعفر تفرشی<sup>۱\*</sup>، مریم عالی دائی<sup>۱</sup>، مصطفی فضلی<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سمنان

(دریافت مقاله: ۹۱/۱/۱۵، نسخه نهایی: ۹۱/۵/۱۵)

**چکیده:** برای بررسی ریز ریخت‌شناسی سطوح بلورهای سولفید روی (ZnS) رشد یافته به روش انتقال شیمیایی بخار، ریز ساختارهای مختلفی از جمله لایه‌ها، پله‌ها، پیچ و تاب‌ها، نوارها و حفره‌های روی سطوح بلورهای رشد یافته، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل گیری این الگوها به رشد بلورها در شرایط بهینه و نابهینه به مدل نظری ارتباط داده شد.

**واژه‌های کلیدی:** انتقال شیمیایی بخار؛ سولفید روی؛ دمای بهینه و نابهینه رشد؛ ریز ریخت شناسی.

### مقدمه

نظیر برقراری شرایط بهینه رشد است. شرایط بهینه می‌تواند به روش سعی و خطا فراهم شود ولی این روش مستلزم صرف وقت و هزینه‌ی زیاد است زیرا آزمایش‌های زیادی با تغییر در عوامل باید انجام شوند. عوامل مختلفی وجود دارند که رشد بلورها را به روش انتقال شیمیایی بخار کنترل کرده و روی کیفیت و اندازه‌ی بلورهای رشد یافته تأثیر می‌گذارند. جریان موادی که از ناحیه‌ی چشمه به ناحیه رشد در داخل لوله CVT انتقال می‌یابد و نیز پایداری آن یکی از این عوامل است. این پایداری در انتقال مواد به میزان زیادی تابع دما بوده و نشان داده شد که مقاطع دمایی در داخل یک لوله‌ی بسته CVT می‌توانند به میزان زیادی متفاوت از آن چیزی باشند که منابع گرمایی خارجی نشان می‌دهند و هنگامی که لوله بسته کوارتز شامل مواد اولیه داخل کوره لوله‌ای قرار داده می‌شود، به علت عواملی نظیر خواص نوری و همرفتی سامانه‌ی مقطع دمایی واقعی که به وسیله‌ی لوله‌ی بسته کوارتز تجربه می‌شود متفاوت

سولفید روی (ZnS) یک ترکیب نیمه رسانای با پهنای نوار وسیع و در گستره‌ی گسترده‌ای از کاربردها به عنوان مواد درخشنده، رنگدانه‌ی سفید، مواد دندانپزشکی و مواد نوری استفاده می‌شود. به عنوان مثال سولفید روی نسبت به طول موج فرورسرخ قرمز و طول موج های رادار شفاف بوده و برای تهیه‌ی مواد نوری با کاربری بالا به کار برده می‌شود [۲،۱]. روش‌های مختلفی برای رشد بلورهای سولفید روی استفاده شده است [۴،۳]. در میان این روش‌ها، روش انتقال شیمیایی بخار به علت مزایای متعددی نظیر دمای رشد و نقاط تصعید پایین به میزان زیادی جلب توجه کرده است [۶،۵]. انتقال شیمیایی بخار از نظر فناوری برای رشد مواد مختلف، روشی ساده بوده بدون اینکه در مقایسه با روش نشست شیمیایی بخار، مواد اولیه از بین بروند و یا گازهای سمی نشأت نمایند. اگرچه انتقال شیمیایی بخار دارای بعضی از محدودیت‌هایی

را  $100^{\circ}\text{C}$  بالاتر یا پایین تر انتخاب کنیم حساسیت انتقال مواد به تغییرات دمایی بیشتر است و می‌تواند شرایط نابهینه را برای رشد ایجاد کند.

#### آزمایش‌های رشد

لوله‌ی کوارتز با طول  $150\text{mm}$  و قطر داخلی  $12\text{mm}$  با  $2$  گرم از پودر بس بلوری سنتز شده‌ی سولفید روی همراه با  $2$  غلظت میلی گرم به ازای هر سانتی متر مکعب از فضای خالی لوله پر شد. تمامی ترکیب‌ها از شرکت Fluka با خلوص  $99.999\%$  درصد تهیه شدند. لوله‌ی بسته شده حاوی مواد اولیه با یخ، سرد نگه داشته شد و پس از رسیدن به  $10^{-6}$  تور با شعله بسته شد. لوله‌ی بسته شده در کوره‌ی سه منطقه‌ای افقی که با کنترل کننده‌های Eurotherm کنترل می‌شود قرار داده شد. نخست یک شیب دمایی وارون در طول لوله برقرار شد به طوری که برای مدت  $12$  ساعت ناحیه‌ی رشد در دمای بالاتر قرار گرفت تا این ناحیه از ناخالصی‌ها و پودرهای چسبیده پاک شود، زیرا این ناخالصی‌ها و پودرها می‌توانند هسته سازی اولیه را متوجه خود کنند. آزمایش‌های مختلف برای مقدار یکسانی از اختلاف دمایی ناحیه‌ی منبع و ناحیه‌ی رشد ( $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$ ) انجام پذیرفت. دمای بهینه رشد  $1000^{\circ}\text{C}$  و دماهای نابهینه  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1100^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شدند. هر آزمایش یک بار تکرار شد و روی هم رفته  $12$  روز طول کشید. در انتهای هر فرایند رشد، کوره به آرامی با سرعت  $50^{\circ}\text{C/h}$  سرد شد تا از تنش‌های دمایی در بلورهای رشد یافته جلوگیری شود.

#### بررسی ریز ریخت شناسی

در جدول ۱ خلاصه‌ای از چگونگی دماهای رشد و الگوهای ریز ریخت شناسی سطوح بلورها برای رشد در هر دما دیده می‌شود. رشد لایه‌ها به شکل خطوط موازی و مستقیم با ضخامت کمتر از میکرومتر نشان داد که بلورها بر اساس سازوکار لایه به لایه رشد کرده‌اند. بلورهای رشد یافته در دمای بهینه  $1000^{\circ}\text{C}$  بیشتر سطوح هموار و صافی را بدون ریز ساختارهایی که بتوان با بزرگنمایی  $3000\times$  برابر SEM مشاهده کرد، از خود نشان دادند. در بعضی موارد لایه‌هایی نیز بر روی سطوح این بلورها مشاهده شدند. شکل ۱ این لایه‌ها را که از لبه‌های با انرژی

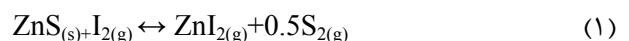
از آن مقطعی است که اندازه گیری شده است [۷]. این ناپایداری به میزان زیادی در مرز مشترک رشد، ریخت‌شناسی، ریز ریخت‌شناسی و کیفیت بلورهای رشد یافته تأثیر می‌گذارد. با استفاده از محاسبات نظری می‌توان با رشد در شرایط بهینه اثر دما را روی جریان مواد کاهش داد.

در این پژوهش بررسی ریزساختاری روی سطوح بلورهای سولفید روی رشد یافته در شرایط مختلف پایداری انتقال جرم انجام پذیرفته و شکل گیری ریز ساختارهای مختلف به شرایط پایداری در جریان مواد در داخل لوله CVT ارتباط داده شد.

#### آزمایش‌ها

##### برآورد شرایط بهینه‌ی رشد

بررسی مقالات نشان می‌دهد که تک بلورهای سولفید روی به روش CVT در گستره‌ی گسترده‌ی دمایی از  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $1150^{\circ}\text{C}$  رشد داده شده‌اند [۸-۱۵]. همچنین این مقالات نشان می‌دهند که هیچ دلیل روشنی برای انتخاب دمای بهینه رشد ارائه نشده و این دما در بیشتر موارد به صورت تجربی انتخاب شده است. در این پژوهش مدلی ترمودینامیکی را معرفی می‌کنیم که بر اساس آن می‌توان دمای بهینه‌ای را برای رشد تک بلورهای سولفید روی به روش CVT تعیین کرد. این مدل به طور موفقیت آمیزی برای سامانه‌ی  $\text{ZnSe-I}_2$  [۵] به کار برده شده است. برای سامانه‌ی  $\text{ZnS-I}_2$  واکنش‌های اصلی که انتقال شیمیایی در فاز گاز را هدایت می‌کند عبارتند از [۸]:



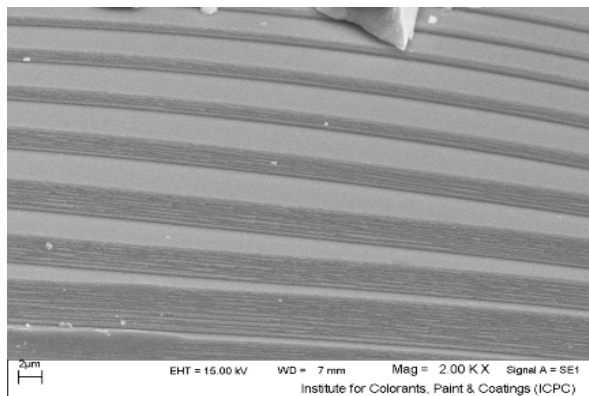
با محاسبات مشابه با آنچه برای سامانه‌ی  $\text{ZnSe-I}_2$  انجام پذیرفت و با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی [۱۶]، دمای بهینه برای رشد سولفید روی به روش CVT به ازای  $2\text{mg/cm}^3$  غلظت عامل انتقال  $1000^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آید. این بدان معناست که وقتی برای این غلظت از  $1000^{\circ}\text{C}$  دمای رشد انتخاب گردد پایداری در جریان انتقال مواد در طول لوله بسته بیشتر بوده و اگر نوسان احتمالی در دمای ناحیه‌ی رشد انجام پذیرد کمترین نوسان در انتقال مواد صورت می‌گیرد. حال اگر به ازای همین مقدار از غلظت  $2\text{mg/cm}^3$  دمای رشد

ناپایداری از نظر ریخت‌شناسی و ناپیکنواختی در اثر ابر اشباعی روی یک بلور در حال رشد است. بنابراین در شکل ۲ به علت رشد در دمای نابهینه ( $900^{\circ}\text{C}$ ) مقدار اندکی از نوسان‌های دمایی محلی روی سطح موجب ناپیکنواختی در ابر اشباعی و انباشتگی لایه‌ها روی سطوح بلورهای رشد یافته شده

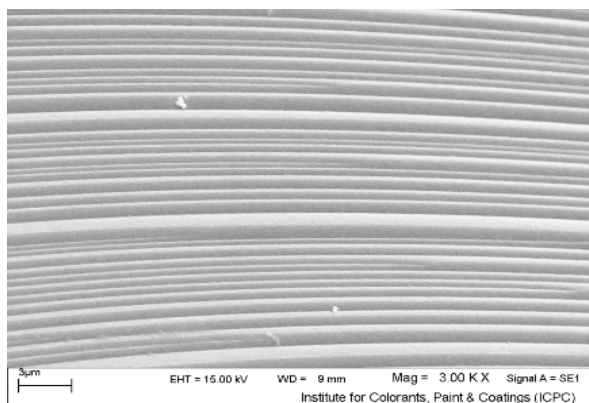
بسیار پایین ایجاد شده و روی سطح گسترش یافته اند، نشان می‌دهد. در شکل ۱ مشاهده می‌گردد که با حرکت از پایین به بالا، لایه‌های نازک نزدیک به هم، نزدیک‌تر شده و باعث شد تا با افزایش انباشتگی ارتفاع توده‌ی متشکل از لایه‌ها افزایش یابد ولی توده‌ها از یکدیگر دورتر شوند. انباشتگی، خود نتیجه‌ی یک

جدول ۱ دماهای رشد و الگوهای مشاهده شده روی سطوح بلورها در دماهای مختلف.

الگوی ریز ریخت‌شناسی مشاهده شده	دمای رشد
لایه‌های مرتب (شکل ۱)	بهینه ( $1000^{\circ}\text{C}$ )
لایه‌های نامرتب (شکل ۲) لایه‌های نامرتب با رشد سریع (شکل ۳) ریز پله‌ها (شکل ۴) ریز پله‌ها و پیچ و تاب‌ها (شکل ۵)	پایین تر از بهینه ( $900^{\circ}\text{C}$ )
زبرشدگی سطح (شکل ۶) نوارهای تاریک و روشن (شکل ۷) حفره های گرمایی (شکل ۸) حفره های شیمیایی (شکل ۹)	بالتر از بهینه ( $1100^{\circ}\text{C}$ )



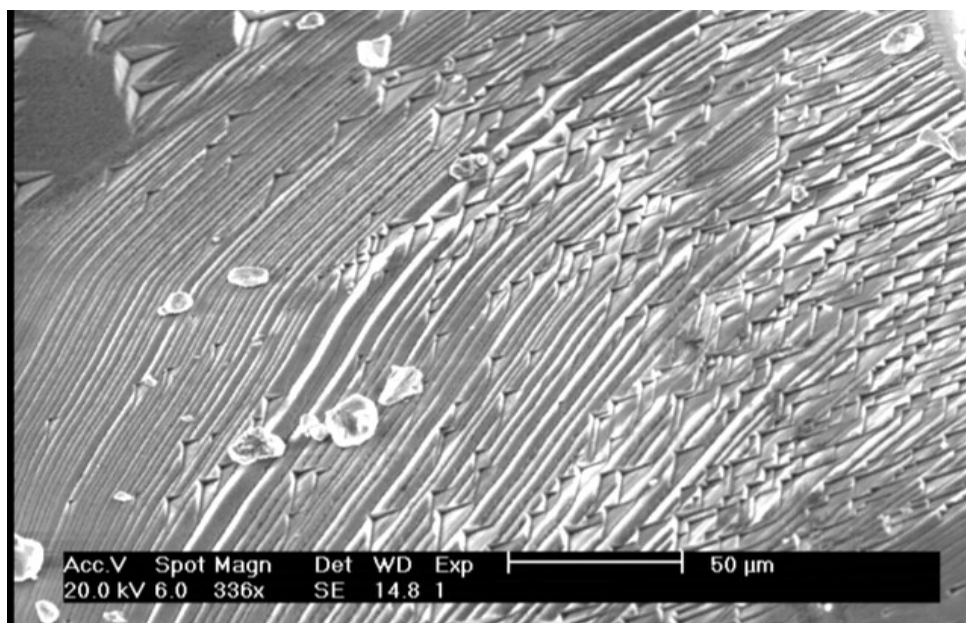
شکل ۱ شکل گیری لایه‌های مرتب روی سطوح بلورهای سولفید روی.



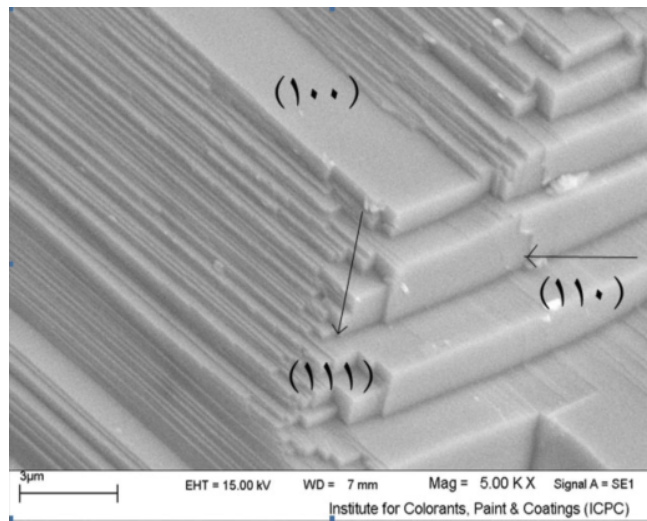
شکل ۲ شکل گیری لایه‌های نامرتب روی سطوح بلورهای سولفید روی.

رشد این بلور که گسترش صفحات بلورین به ترتیب (۱۰۰) < (۱۱۰) < (۱۱۱) را فراهم می‌کند، [۹] تعیین شده اند. شکل ۵ ساختار مشابهی را نشان می‌دهد که دارای تعداد بیشتری از پله‌ها و پیچ و تاب‌های با انباشتگی و اندازه‌ی متفاوت است. ساختار ناتکین این پله‌ها و حضور تعداد زیادی از پیچ و تاب‌ها با تئوری برتن، کابرا و فرانک برای ساختار پله‌ها، همخوانی بیشتری دارد [۱۸]. انباشتگی نامنظم پله‌ها ناشی از تغییر در ابر اشباعی سطح بلورهای رشد یافته بود که از نوسان‌های دمایی به علت رشد در دمای ناهینه حاصل می‌شود. زبر شدگی پله‌ها و سطوح بلورهای رشد یافته در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  نیز مشاهده شد. به علت نوسان‌های دمایی، اتم‌هایی که لبه‌های پله‌ها را تشکیل می‌دهند موقعیت‌های خود را رها کرده و در پله‌ها، فواصل خالی و یا در زوج پیچ و تاب‌هایی با علامت مخالف قرار می‌گیرند. بنابراین مشاهده می‌شود که پله‌ها به شکل مستقیم باقی نمانده و دارای تعداد معینی پیچ و تاب شده‌اند که این چگونگی آن وضعیت در شکل (۶) دیده می‌شود. در این حالت به علت فرار اتم‌ها از پله‌ی هموار به سمت سطح و ملحق شدن اتم‌های مهاجر از سطح به سمت پله، یک نوع ناهموازی ایجاد می‌شود. گزارش‌ها نشان می‌دهند که میزان ناهموازی سطح با دما افزایش یافته و ابر اشباعی تأثیر قابل توجهی روی این فرآیند دارد [۱۹].

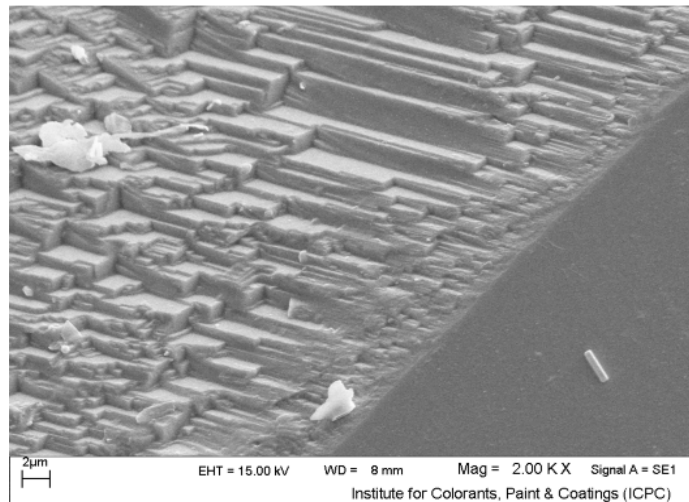
است. شکل ۳ نوع دیگری از لایه‌های نامرتب را بر روی سطوح تک بلورهای ZnS رشد یافته در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، نشان می‌دهد. شکل نامرتب این لایه‌ها نشان دهنده‌ی فرایند رشد سریع بوده است. افزایش نوسان‌های دمایی در مرز مشترک رشد باعث ورود بیشتر ناخالصی‌ها روی سطح در حال رشد شده و این ناخالصی‌ها به عنوان نقاط شروع برای رشد این لایه‌های نامرتب به خدمت گرفته می‌شوند [۱۷]. بررسی میکروسکوپیکی سطوح بلورهای ZnS رشد یافته در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، نشان داد که این سطوح عموماً در مقایسه با سطوح بلورهای رشد یافته در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  زبرترند. شکل ۴ مثالی از این نوع سطوح زبر بوده که پله‌های تکرار شده در آن جنبه‌ای اساسی از نظریه‌ی کاسل-ولمر-استرانسکی (KVS) را نشان می‌دهند [۱۸]. پله‌ها در این شکل به علت جذب سطحی ناخالصی‌ها دارای انباشتگی و ضخامت متفاوتی هستند. هر دو نوع سطح تکین و ناتکین را می‌توان در این ساختار مشاهده کرد. صفحه‌ی (۱۰۰) شبیه به یک سطح تکین بوده و شامل فلات ماندی بزرگ است. آنچه که مشاهده می‌شود این است که با افزایش زاویه نسبت به این صفحه‌ی تکین، غلظت پله‌ها افزایش یافته که این با مدل KVS همخوان است. راستاهای بلور شناسی نشان داده شده در شکل ۴ در مقایسه با رشد صفحات ایده آل یک بلور با ساختار مکعبی بر اساس مدل KVS [۱۸] و شرایط ناپایدار



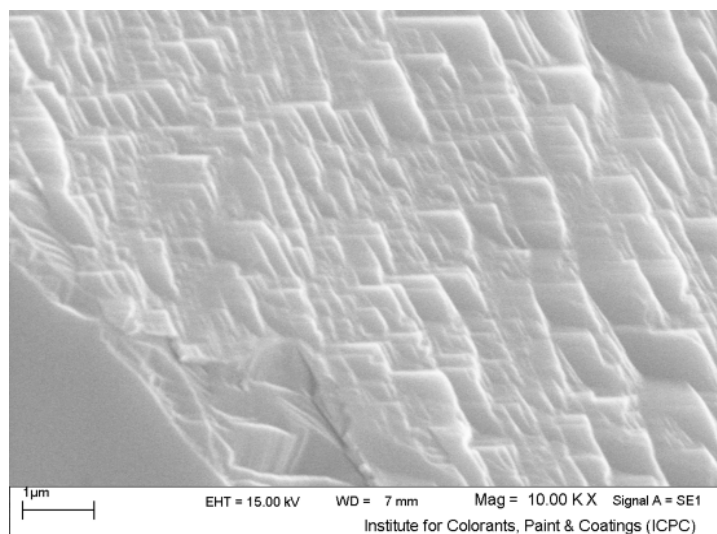
شکل ۳ رشد سریع لایه‌های نامرتب روی سطوح بلورهای سولفید روی.



شکل ۴ میکروپلّه‌ها با انباشتگی مختلف روی سطوح بلورهای سولفید روی.



شکل ۵ شکل‌گیری پلّه‌ها و پیچ و تاب‌ها روی سطوح بلورهای سولفید روی.

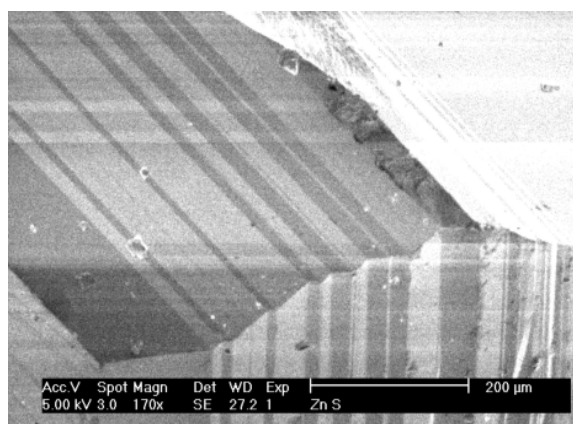


شکل ۶ زیرشدگی سطوح بلورهای سولفید روی.

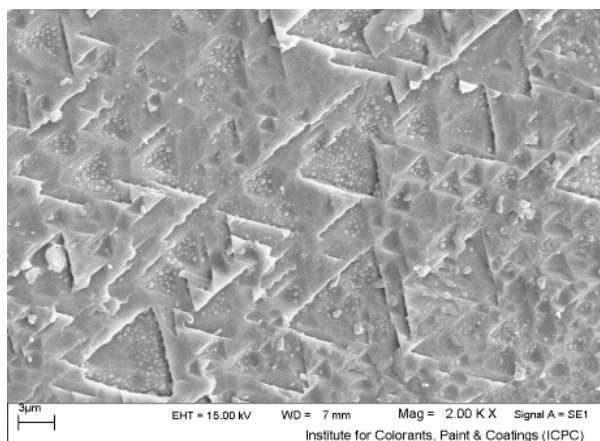
سونس حفره‌های گرمایی مشابهی روی سطوح (۱۱۱) بلورهای سولفید روی با ساختار مکعبی رشد یافته به روش CVT در گستره‌ی دمایی  $1200^{\circ}\text{C}$  تا  $1300^{\circ}\text{C}$  توسط دیگران گزارش شده است [۲۰]. سونس شیمیایی نیز روی سطوح بلورهای رشد یافته در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  با استفاده از اسید کرومیک انجام گرفت. تپه‌سان‌های مثلثی شکل با اندازه‌های مختلف روی سطح حک شده‌ی (۱۱۱) بلورها ایجاد شدند که در شکل (۹) دیده می‌شوند. این تپه‌سان‌ها بر اثر محافظت سطح از خود در مقابل سونس ایجاد می‌شوند. این تپه‌سان‌ها به صورت نایکنواختی روی سطح توزیع شدند که می‌تواند به دلیل تفاوت در ترکیب و دمای عامل سونس و یا حضور توده‌های ناخالص نامحلول در محل نابجائی در طول سونس باشد [۲۱]. رشد در دمای نابهینه و نوسان‌های دمایی، شرایط را برای ورود ناخالصی‌ها روی سطح بلور در حال رشد آماده می‌کنند.

روی سطوح بلورهای رشد یافته در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  نوارهای روشن و تاریکی نیز مشاهده شدند که به ترتیب نشان دهنده‌ی ساختارهای ششگوشی و مکعبی هستند. این نوارها که در شکل (۷) نشان داده شده‌اند احتمالاً دارای ساختار ششگوشی ورتزایت، مکعبی اسفالرایت یا یکی از چندین ساختار احتمالی در سولفید روی هستند. این نتیجه قابل انتظار است زیرا  $1100^{\circ}\text{C}$  در گستره‌ی از دما قرار می‌گیرد که رشد بلورهای سولفید روی با ساختار چندگانه و معیوب گزارش شده است [۱۴].

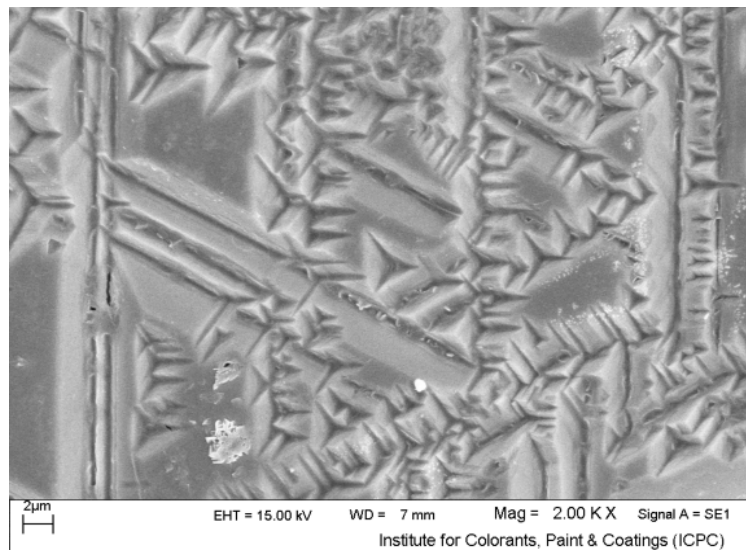
سونس حفره‌های گرمایی روی سطوح بلورهای رشد یافته در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$ ، هنگامی مشاهده شد که لوله‌ی کوارتز به صورت نامتقارن در انتهای فرآیند رشد سرد شد، به طوریکه یک شیب دمایی وارون در طول فرآیند سرد شدن در راستای لوله برقرار بود. شکل (۸) حک حفره‌های گرمایی را روی سطح (۱۱۱) بلورهای رشد یافته در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد.



شکل ۷ نوارهای تاریک و روشن روی سطوح بلورهای سولفید روی.



شکل ۸ سونس حفره‌های گرمایی روی سطح (۱۱۱) بلورهای سولفید روی.



شکل ۹ تپه‌سان‌های ناشی از سونش شیمیایی روی سطح (۱۱۱) بلورهای سولفید روی.

#### برداشت

بلورهای سولفید روی به روش CVT در دماهای مختلف بهینه و نابهینه تعیین شده و به وسیله‌ی یک مدل ترمودینامیکی رشد داده شدند. سطح بلورهای رشد یافته در دمای بهینه‌ی  $1000^{\circ}\text{C}$  برای غلظت عامل انتقال  $2\text{ mg/cm}^3$  بیشتر فاقد ریز ساختار بوده و یا به‌وسیله‌ی لایه‌های منظم پوشیده شده بودند. دماهای نابهینه‌ی  $900^{\circ}\text{C}$  و یا  $1100^{\circ}\text{C}$  برای همین مقدار از غلظت عامل انتقال به علت نوسان‌های بیشتر دمایی و ابر اشباعی در ناحیه رشد و نیز ناپایداری در آهنگ انتقال مواد در درون لوله‌ی CVT منجر به ایجاد ریز ساختارهایی نامنظم و با طبیعتی ناهموارتر شد. لایه‌های نایکنواخت، پله‌ها و پیچ و تاب‌های با انباشتگی و ضخامت متفاوت در دماهای نابهینه روی سطوح بلورها رشد کردند که با نظریه‌های موجود در این خصوص همخوانی داشتند. سونش گرمایی و شیمیایی روی بلورهای رشد یافته در شرایط نابهینه ریز ساختارهایی را که با این شرایط همخوانی داشتند نشان داد.

#### مراجع

and their characterization", Journal of Crystal Growth 267(2004) 74-79.

[3] Yoneta M., Ichino K., Yoshino K., Saito H. Ohishi M., Koboyashi H., "Growth and characterization of SPR-ZnS bulk crystal", Journal of Crystal Growth 237-239(2002)1731-1735.

[4] Nistor L.C., Nistor S.V., Toacsan M.I., "Characterization of cubic ZnS crystals grown from flux", Journal of Crystal Growth 50 (1980) 557-561.

[5] Tafreshi M.J., Fazli M., "Growth of ZnSe single crystals by CVT technique and study micromorphology", Indian Journal of pure and Applied Physics, 46 (2008) 646-650.

[۶] دیبایی اصل ب.، جعفر تفرشی م.، فضلی م.، رشد و بررسی ترمودینامیکی تک بلورهای  $\text{ZnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  به روش انتقال شیمیایی بخار، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، شماره ۱ (۱۳۸۹) ص ۲۲-۱۵.

[7] Rosenberger F., Delong M.C., Olson J.M., "Heat transfer and temperature oscillations in chemical vapour transport crystal growth", Journal of Crystal Growth 19(1973)317-328.

[8] Kumar O.S., Soundeswaran S., Dhanasekaran R., "Nucleation kinetics and growth of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  single crystals from vapour phase", Materials Chemistry and Physics 87 (2004)75-80.

[9] Hartmann H., "Studies on the vapour growth of ZnS, ZnSe and ZnTe single crystals", Journal of Crystal Growth 42(1977)144-149.

[1] He Y., Wang J., "A novel simple method to prepare ZnS whiskers", Journal of Materials Letters 62 (2008) 1379-1381.

[2] Ooshita K., Inoue T., Sekiguchi T., Yanagiya S., Mori A., "Flux growth of ZnS single crystals

- [15] Dangel P.N., Wuensch B.J., "Growth of Zinc sulfide by iodine transport", Journal of Crystal Growth 19(1973)1-4.
- [16] Kaldis E., "Current Topics in Materials Science", Vol.9 North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1985, P373.
- [17] Chaki S.H., Agarwal A., "Growth, surface microtopographic and thermal studies of  $\text{CuInS}_2$ ", Journal of Crystal Growth 308(2007)176-179.
- [18] Goodman C.H.L., "Crystal Growth; Theory and Techniques", Vol.1, Plenum Press, London (1974)P.114.
- [19] Sangwal K., "Elementary Crystal Growth", Saan Publisher, Poland (1994) P.89.
- [20] Lendvay E., "Thermal etching of ZnS", J.Physics. D:Appl. Phys., 17(1984)1083-1092.
- [21] Sangwal K., "Etching of Crystals; Theory, experiment, and application", North Holland Physics Publishing, Amsterdam (1987)P.23.
- [10] Fujita S., Mimoto H., Takebe H., Noguchi T., "Growth of cubic ZnS, ZnSe and  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  single crystal by iodine transport", Journal of Crystal Growth 47(1979)326-334.
- [11] Nitsche R., Bolsterli H.U., Lichtensteiger M., "Crystal growth by chemical transport reactions –I binary, ternary and mixed-crystal chalcogenides", J. Phys. Chem. Solids, 21 (1961)199-205.
- [12] Catano A., Kun Z.K., "Growth and characterization of ZnSe and homogeneous  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  crystals", Journal of Crystal Growth 33 (1976) 324-330.
- [13] Ohno T., Kurisu K., Taguchi T., "Growth of high-quality cubic ZnS crystals and their application to MIS blue light-emitting diodes", Journal of Crystal Growth 99(1990)737-742.
- [14] Sheftal N.N., "Growth of Crystals", Vol7, Institute of Crystallography, Academy of Science of the USSR, Berlin (1969) P224.