

## 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 :

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

## پژوهشی

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

ناصر تجیر\* 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.

$$P6_3/MC \quad c = 7.10 \text{ \AA}, \quad a = 4.299 \text{ \AA}$$

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

## مقدمه

کادمیوم سلونید، CdSe، به خاطر گاف انرژی بالا (حدود ۱.۸ eV) دارای خواص و کاربردهای ویژه‌ای است. لایه‌های نازک بسبلور 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 بسبلور و ناخالص سازی منبع تبخیر با In، لایه‌های نازکی به صورت  $(3CdSe)_x(Se)_{1-x}$  تولید می‌کند که برای استفاده در ترانزیستورهای TFT به کار می‌روند. در ترانزیستورهای ساخته شده از لایه‌های خالص CdSe تحرک الکترون از مرتبه  $20-50 \text{ cm/V.s}$  است که در لایه‌های آلوده به In به بیش از  $100 \text{ cm/V.s}$  افزایش می‌یابد. همچنین افت جریان پس از  $180$  ثانیه از  $3\%$  به کمتر از  $5\%$  کاهش می‌یابد [۲].

از CdSe در پالایه‌های تداخلی دو حالت 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 تراگسیلی 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  $1350^{\circ}\text{C}$ ) بالاست، بنابراین روش چگالش بخار روش مناسبی است. در این روش با قرار دادن  $\frac{1}{4}$  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 کورایی سه منطقه‌ای قرار دادیم. سپس دمای منطقه میانی در  $1050^{\circ}\text{C}$  تنظیم کردیم. معمولاً ماده بسبلور را در این منطقه قرار می‌دهند. دمای منطقه اول طوری تنظیم می‌شود تا شبیب 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 بسبلور 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  $100 \text{ ml/min}$  انتخاب شد. تک بلورهای CdSe با ابعاد چند میلی‌متر آویزان از سقف لوله رشد می‌کنند.

### پراش الکترون

بعضی از کانیها و فازهای غیرآلی با تقارن کم تنها در حالت پودرهای خیلی نرم و یا رشته رشته‌ای وجود دارند. در چنین حالتها تعیین یاختهٔ 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 بلورها، و نیز با عدم اطمینان از خاموشی سیستماتیک بازتابهای است. با این حال پراش الکترون از تک بلور کوچک را می‌توان برای تعیین یاختهٔ یکه به کار برد و برچسب گذاری خطوط پراش پرتو X را ممکن ساخت. البته اندازه‌گیری فاصله‌های  $d$  و شدت‌ها در نقش پراش پرتو X عموماً خیلی دقیقتر و قابل اطمینان‌تر از داده‌های پراش الکترون است. بنابراین همخوانی داده‌های حاصل از این دو منبع می‌تواند اطلاعاتی را در اختیار مان قرار دهد که از هیچک از روشها به تنها بی‌قابل دریافت نیست.

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

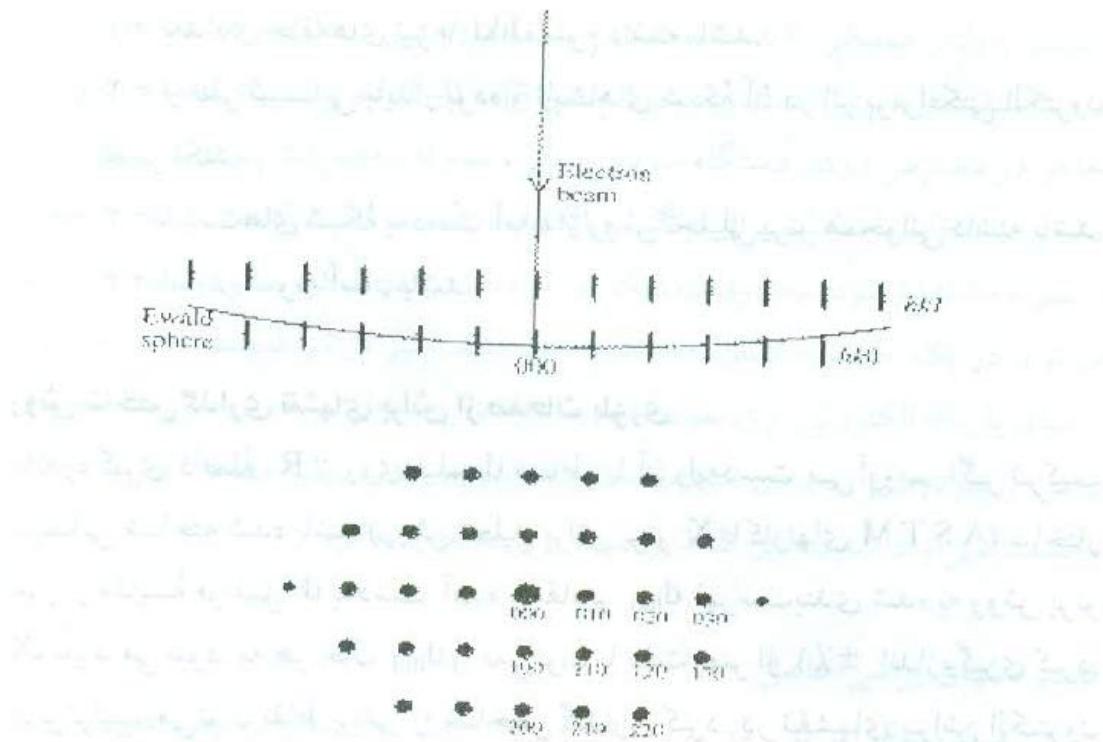
(۱) طول موج پرتو الکترونی بسیار کوتاه‌تر از پرتو X است (مثلًا  $37\text{ Å}$ ) در KV ۱۰۰ در مقایسه با  $54\text{ Å}$  (برای مس)، این مسئله هم روی هندسه و هم نوع نقش پراش تأثیر می‌گذارد.

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

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

اساس پراش الکترون به این صورت است که پرتو الکترون از لایه نازک بلور عبور می‌کند و نقش پراش روی فیلم عکاسی ثبت می‌شود و آرایش ساده‌ای از نقاط به وجود می‌آید. این آرایش ساده مقطع ساده‌ای از شبکه وارون است. مطالعه مکان و شدت نقاط شبکه وارون اطلاعاتی در مورد ساختار داخلی بلور به دست می‌دهد و شکل ظاهری لکه‌های 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، لکه‌های پراشی کروی خواهد داشت که قطر لکه‌ها با عکس قطر بلور ارتباط دارد. لکه‌های پراشی برای یک لایه نازک بلور به صورت خارمانند (spikes) ظاهر می‌شوند که باریکی آن با عکس پهناهی 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  $110\text{--}110$  بلور و بخشی از صفحات  $hk0, hk1, hk2$  را نشان می‌دهد. 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 می‌کند. شکل ۱ - ب نتیجه نقش پراش را نشان می‌دهد. 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 ممنوع عند قطع کند. وقتی میکروسکوپ الکترونی به عنوان وسیله پراش به کار می‌رود، رابطه برآگ به  $d=2\theta=\lambda$  تبدیل می‌شود زیرا زاویه برآگ برای باریکه الکترون با سرعت بالا بسیار کوچک است ( $\sin\theta \approx \theta$ ). با استفاده از رابطه برآگ و هندسه پراش الکترون، ارتباط بین فضای واقعی و شبکه وارون را می‌توان به صورت  $d=\lambda L/R$  نوشت. در این رابطه اگر  $R$  را با اندازه گیری از روی فیلم تعیین کنیم، و حاصل ضرب  $L$  (بنام ثابت دوربین) را با به کار بردن نمونه استاندارد تعیین کرده باشیم، می‌توان  $d$  و فاصله صفحات مسؤول تولید لکه پراشی را مشخص کرد. ماده‌ای که به عنوان استاندارد انتخاب می‌شود 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

باندزه گیری فاصله  $R$  از روی فیلم  $d$  متناظر با آن رابه‌دست می‌آوریم. اگر ترکیب شیمیایی شناخته شده باشد (روش تحلیل پراش پرتو X یا کارتهاي A.S.T.M) ساختار بلور از مقایسه فواصل  $d$  به دست آمده و مقادیر  $d_{hkl}$  فهرست‌بندی شده به روش پرتو X، تأیید می‌شود. به هر حال  $d_{hkl}$  را نمی‌توان با دقت بهتر از  $\pm 1\%$  اندازه گیری کرد. بدین ترتیب می‌توان نقاط پراش را شاخص گذاری کرد. در نقشهای پراش الکترون حاصل از تک بلور، تقارن شکل نقاط، قوانین خاموشی، وزوایای بین لکه‌های پراش می‌تواند برای شناسایی بیشتر ساختار مورد استفاده قرار گیرد. وقتی ساختار شبکه و ثابت آن را بدانیم، نقاط شبکه وارون متناظر  $(h_n, k_n, l_n)$  را می‌توان تعیین کرد. برای اطمینان از صحت شاخص گذاری لکه‌ها، لازم است سازگاری بین زاویه  $\alpha$  مشاهده شده بین  $O R_1$  و  $O R_2$  (لکه مرکزی و  $R_1$  و  $R_2$  نقاط پراشی) و مقادیر محاسبه شده از رابطه زیر را بررسی کرد.

$$\begin{aligned} \cos\alpha_{12} &= g_1 \cdot g_2 / |g_1| |g_2| \\ &= (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2} \end{aligned}$$

ممکن است اختلاف ناچیزی بین  $\alpha$  و  $\alpha_{12}$  مشاهده شود. راستای الکترون فرودی با حاصلضرب 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 می‌شود [۷].

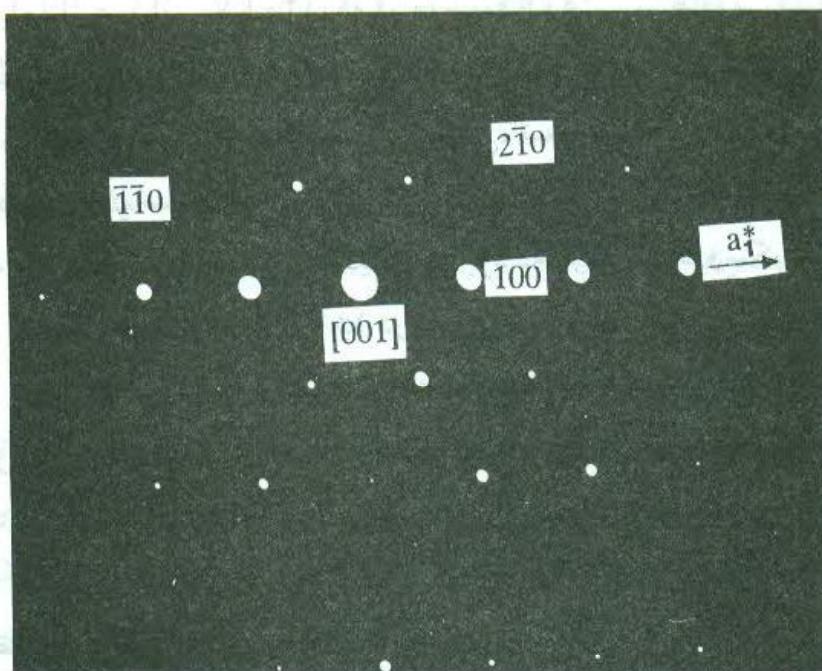
در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی TEMCM120 ساخت

فیلیپس با ولتاژ عملیاتی  $120 \text{ kV}$ ، که در مؤسسه پژوهشی پر طاووس 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 تراگسیل الکترون انتخاب شد تا نقشهای پراش واضحی از نمونه مشاهده شود. محدودیت دیگر این بود که در این میکروسکوپ، نمونه را فقط می‌توان در یک جهت به اندازه  $180^\circ$  درجه چرخاند و نیز دراثر شبیب دادن به نمونه راستای باریکه الکترونی روی نمونه جایه جا می‌شد. به خاطر این دو محدودیت نقشهای پراش از نمونه‌های متعددی انتخاب شد. بنابراین در اثر تغییر ضخامت نمونه‌های مختلف نمی‌توان شدت‌های نقاط پراشیده را با هم مقایسه کرد.

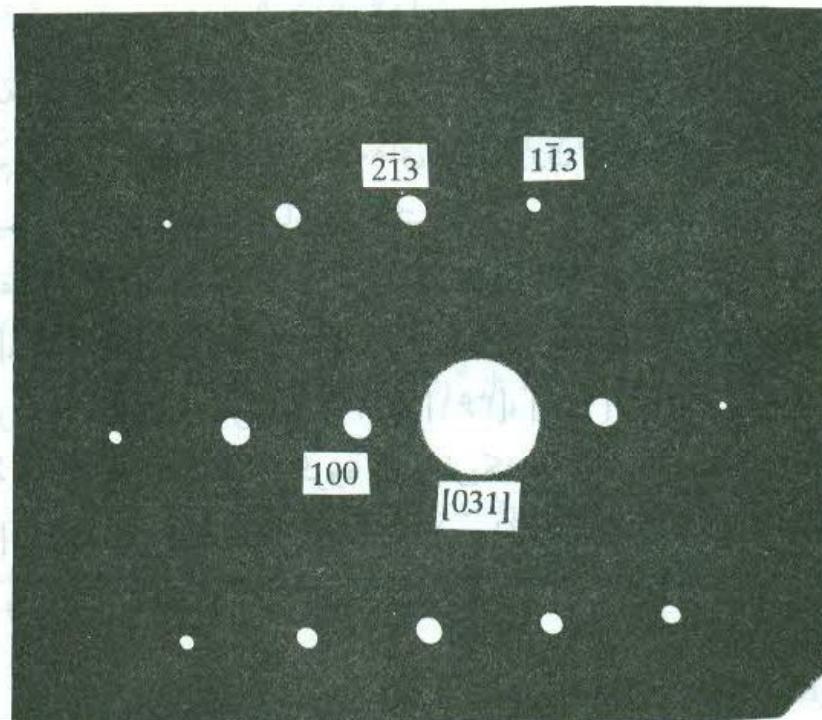
### تفسیر نقشهای پراشی حاصل

در این میکروسکوپ طول دوربین ( $L$ ) را می‌توان تغییر داد. بنابراین ثابت دوربین برای هر نقش پراش می‌تواند متفاوت باشد. اندازه نقش پراش روی صفحه به فاصله  $L$  بین بلور و فیلم مستگی دارد. برای مقایسه فاصله نقاط روی فیلم‌های مختلف ترجیح داده شد که  $L$  تغییر نکند. پس از ثبت همه نقشهای پراش ممکن از نمونه و ظهور فیلم‌ها، نوبت به اندازه‌گیری نقاط پراشی می‌رسد. ابتدا فیلم‌های با تقارن بالاتر را انتخاب می‌کنیم، سپس شاخص گذاری لکه‌های پراش روی همه فیلم‌های گرفته شده را انجام می‌دهیم و از آنجا به امتداد باریکه الکترون پی می‌بریم. برای تعیین ساختار بلوری سه گروه نقش پراش انتخاب شد. در گروه اول باریکه الکترون به موازات راستاهای [۱۰۰]، [۴۱۱]، [۳۱۱]، [۲۱۱] و [۱۱۰] بود که همه در صفحه  $(1\bar{1}0)$  قرار دارند<sup>(۱)</sup>. در گروه دوم باریکه الکترون به موازات [۱۲۰]، [۳۶۱]، [۱۲۱] و [۰۰۱] بود که این راستاهای در صفحه  $(2\bar{1}0)$  قرار دارند. در گروه سوم باریکه به موازات راستاهای [۱۰۰]، [۱۱۰] و [۰۳۱] بود که این راستاهای نیز در صفحه  $(10\bar{0})$  قرار دارند. شکل ۲ که تصویر بخشی از شبکه وارون بر صفحه  $(1\bar{0}0)$  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 آ طوری نوشته شود که  $a = h+k$  باشد.



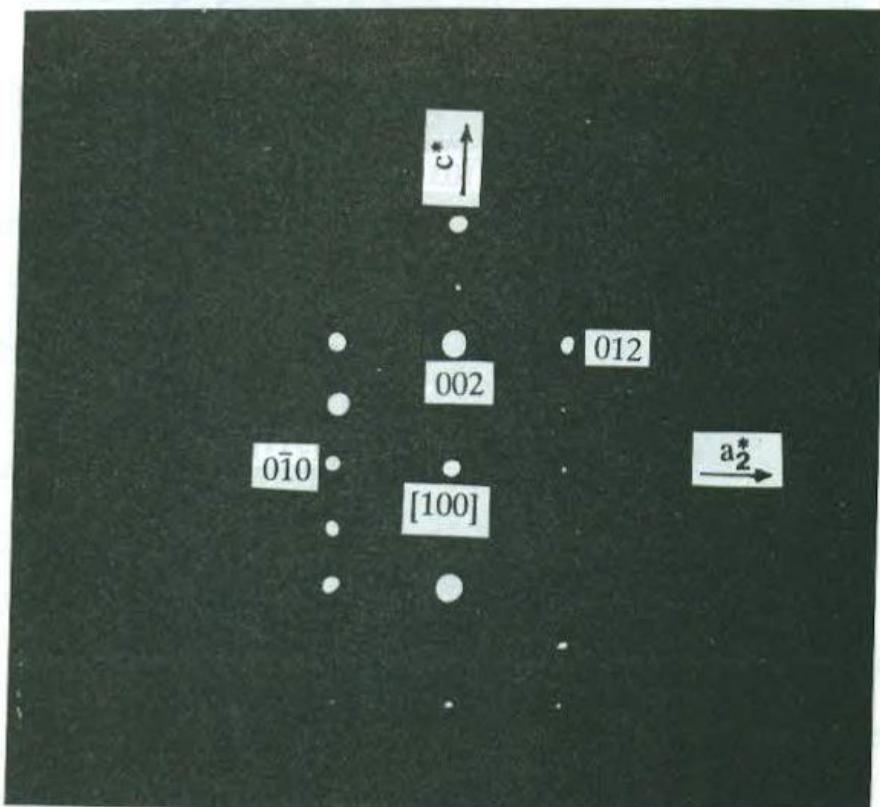
شکل ۲ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۰۰۱].



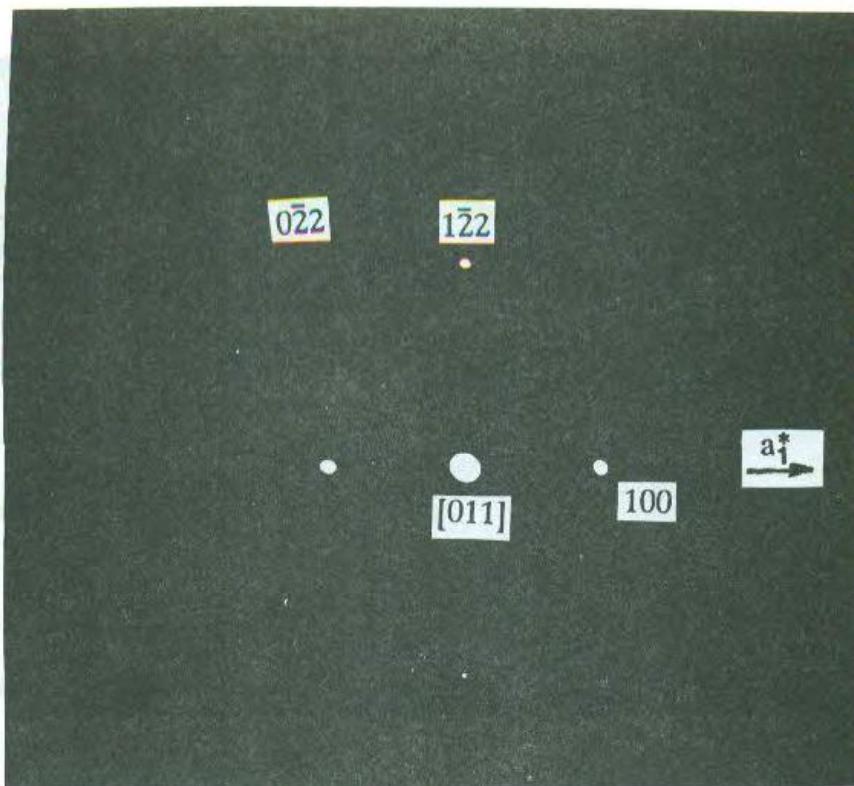
شکل ۳ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۰۳۱].

انتظار می‌رفت نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری  $R$  و شاخص گذاری صفحات مشاهده می‌شود که نزدیکترین لکه‌های پراشی پیرامون لکه مرکزی از خانواده صفحات {۱۰۰} است که به ترتیب ساعتگرد صفحات (۱۰۰)، (۰۱۰)، (۰۰۱)، (۰۰۰)، (۱۰۰) و (۱۱۰) 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 [۰۰۱] و [۰۰۳۱] است، مشاهده می‌شود که در همه آنها صفحات موازی با صفحه (۱۰۰) پراش یافته‌اند. شکل ۴ بخشی از شبکه وارون را نشان می‌دهد که بر صفحه (۱۰۰) نقش بسته و راستای باریکه الکترون [۱۰۰] است. برای همه صفحات  $hkl$  که در این منطقه‌اند،  $h=0$  است. نقش پراش شامل بازتابهای ۰۰۰۲ و ۱۰۰ خواهد بود. این دو بازتاب به خاطر این انتخاب شد که زاویه بین آنها مشخص است (۹۰ درجه). بقیه صفحات شبکه وارون با جمع بردارهای شاخص گذاری می‌شود.

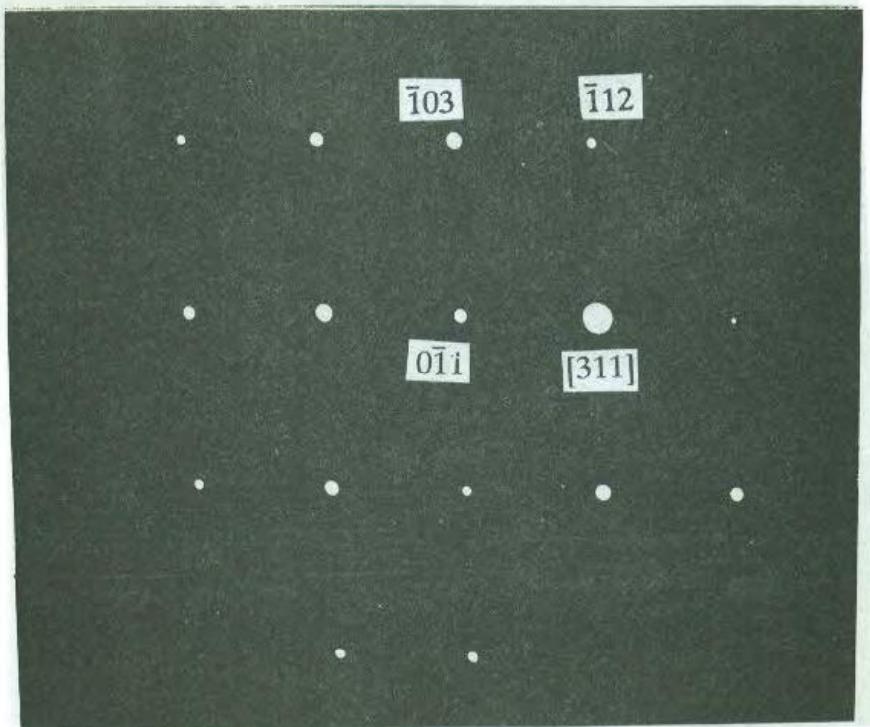
$$[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2]$$



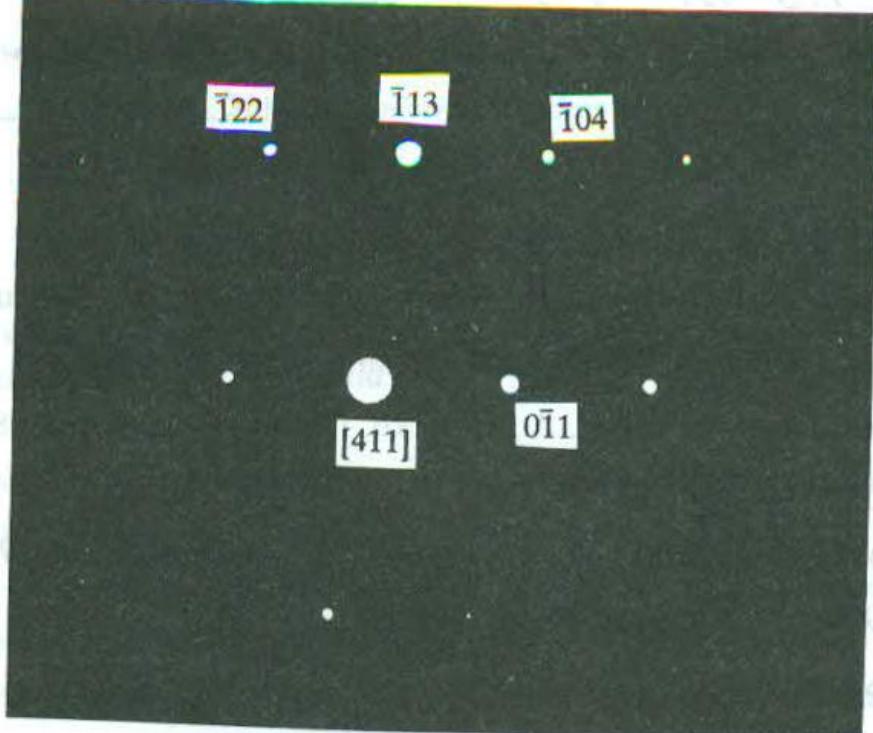
شکل ۴ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۱۰۰].



شکل ۵ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۰۱۱].



شکل ۶ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۳۱۱].



شکل ۷ نقش پراش الکترون از تک بلور CdSe در راستای [۴۱۱].

در این شکل نقاط پراشی  $1_{003}$ ,  $0_{003}$  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 [۱۰]. لکه پراشی  $(1_{00})$  از ترکیب دو بردار شبکه وارون  $1_{001} = 0_{10} + 0_{011} = g_1 + g_2$  ظاهر شده است که در شکل ۵ بکلی ناپدید می‌شود. با اندازه‌گیری فواصل بین صفحه‌ای درامتدادهای  $[100]$  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 تراگیلی 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., Vervaet, 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.
- ٤ - آذraf، لئونید؛ بلورشناسی با پرتو X، ترجمه دکتر ناصر تجبر، ۱۳۷۶، دانشگاه فردوسی مشهد.
- ٥ - تجبر، ن. و عربشاهی، ه.، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۱۰۱، ۲، ۱۳۷۴.
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).