



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و رشد تک بلور از ترکیبات سه تایی  $ZnS_xSe_{1-x}$

به روش انتقال شیمیایی بخار

توسط:

امیر فتحی

استاد راهنما:

مجید جعفر تفرشی

استاد مشاور:

مصطفی فضلی

دی ۱۳۸۹

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک

تحت عنوان

سنتز و رشد تک بلور از ترکیبات سه تایی  $ZnS_xSe_{1-x}$

به روش انتقال شیمیایی بخار

ارائه شده توسط:

امیر فتحی

در تاریخ ۲۶ دی ماه ۱۳۸۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- |                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| دکتر مجید جعفر تفرشی       | ۱- استاد راهنما     |
| دکتر مصطفی فضلی            | ۲- استاد مشاور      |
| دکتر حمید رضاقلی پور دیزجی | ۳- استاد داور داخلی |
| دکتر احمد کتابی            | ۴- استاد داور خارجی |

## فهرست

آشنایی با رشد بلور.....	۱
۱-۱ آغاز ساختن بلور.....	۱
۲-۱ معرفی جامدات بلورین.....	۴
۳-۱ کاربرد تک بلورها.....	۶
۴-۱ روش های رشد بلور.....	۷
۵-۱ فرایند رشد بلور از فاز جامد.....	۷
۶-۱ رشد از مذاب.....	۷
۱-۶-۱ روش ورنوئیل.....	۸
۲-۶-۱ روش چکرالسکی.....	۸
۳-۶-۱ روش بریجمن.....	۹
۴-۶-۱ روش منطقه شناور.....	۱۰
۷-۱ رشد از محلول.....	۱۱
۱-۷-۱ رشد از محلول در دمای پایین.....	۱۱
۲-۷-۱ رشد از محلول در دمای بالا (روش فلاکس).....	۱۲
۸-۱ فرایند رشد بلور از فاز بخار.....	۱۲

۱-۸-۱ روش تصعید ..... ۱۴

۲-۸-۱ فرآیند نشست بخار شیمیایی (CVD) ..... ۱۴

۳-۸-۱ فرآیند انتقال بخار شیمیایی (CVT) ..... ۱۵

۹-۱ نرخ تولید سالانه بلورها از روش های مذکور ..... ۱۵

۱۰-۱ روشینی ..... ۱۶

۱-۱۰-۱ روشینی فاز مایع ..... ۱۷

۲-۱۰-۱ روشینی فاز بخار ..... ۱۸

## فرایند انتقال شیمیایی بخار (CVT) ..... ۲۱

۱-۲ مقدمه ..... ۲۱

۲-۲ اهمیت و کاربردهای تک بلورهای گروه های II-VI جدول تناوبی ..... ۲۲

۳-۲ ویژگی های نیم رساناهای مرکب گروه II-VI (ZnSe - ZnS) ..... ۲۴

۴-۲ شیمی فیزیک واکنش های انتقال شیمیایی ..... ۲۶

۵-۲ عوامل موثر بر روی حاصل واکنش های انتقال شیمیایی بخار ..... ۲۹

۶-۲ عوامل موثر در انتخاب عامل انتقال ..... ۳۰

۷-۲ مزایا و محدودیت های روش CVT ..... ۳۱

## محاسبات ترمودینامیکی شرایط بهینه رشد به روش CVT ..... ۳۲

۱-۳ مقدمه ..... ۳۲

۲-۳ اصول ترمودینامیک ..... ۳۴

- ۳-۳ معادله اساسی ترمودینامیک در سامانه های باز و بسته..... ۳۵
- ۳-۴ بررسی و محاسبه پتانسیل شیمیایی بر حسب  $G, F, H$ ..... ۳۶
- ۳-۴-۱ آنتالپی..... ۳۶
- ۳-۴-۲ محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز..... ۳۷
- ۳-۴-۳ محاسبه انرژی آزاد گیبس..... ۳۷
- ۳-۴-۴ ظرفیت گرمایی..... ۳۸
- ۳-۴-۵ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت..... ۳۸
- ۳-۴-۶ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت..... ۳۹
- ۳-۵ وابستگی گرمای واکنش به دما..... ۴۱
- ۳-۶ پتانسیل شیمیایی یک گاز واقعی در مخلوطی از گازهای واقعی..... ۴۲
- ۳-۷ تعادل شیمیایی..... ۴۴
- ۳-۷-۱ استوکیومتری..... ۴۵
- ۳-۸ تعادل مادی..... ۴۶
- ۳-۹ واکنش تعادلی گاز- ایده آل..... ۴۷
- ۳-۱۰ معادله گیبس-هلمهولتز..... ۴۹
- ۳-۱۱ وابستگی دمایی ثابت تعادل..... ۴۹
- ۳-۱۲ قاعده فاز..... ۵۱
- ۳-۱۲-۱ تعداد اجزای سازنده..... ۵۱
- ۳-۱۲-۲ تعادل دو فاز..... ۵۲

- ۵۳..... ۳-۱۲-۳ سامانه تک سازنده.....
- ۵۴..... ۱۳-۳ فشار بخار.....
- ۵۵..... ۱-۱۳-۳ فشار بخار جامدات.....
- ۵۵..... ۲-۱۳-۳ فشار بخار محلول ها.....
- ۵۷..... ۳-۱۳-۳ کسرهای مولی فشارهای جزئی.....
- ۵۷..... ۱۴-۳ محاسبه ضریب اشباع در سامانه های ساده CVT.....
- ۵۹..... ۱۵-۳ لزوم بهینه نمودن شرایط رشد در روش CVT.....
- ۶۰..... ۱۶-۳ محاسبات ترمودینامیکی تعیین دمای بهینه رشد سامانه  $ZnS_xSe_{1-x}$ .....

## تجهیزات مورد نیاز جهت رشد به روش انتقال بخار شیمیایی و

- ### آنالیز های آنها.....
- ۶۵.....
- ۶۵..... ۱-۴ تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز.....
- ۶۶..... ۱-۱-۴ مواد اولیه.....
- ۶۶..... ۲-۱-۴ تیوب (محفظه رشد بلور).....
- ۶۷..... ۳-۱-۴ مواد شیمیایی جهت شستشو.....
- ۶۸..... ۴-۱-۴ دستگاه تولید خلا.....
- ۶۹..... ۵-۱-۴ ترموکوپل.....
- ۶۹..... ۶-۱-۵ کوره سه ناحیه ای.....
- ۷۱..... ۲-۴ آنالیز های کمی و کیفی بلور ها.....

۷۱..... ۱-۲-۴ پراش پرتو X

۷۲..... ۲-۲-۴ آنالیز ریز ساختاری

۷۸..... ۳-۲-۴ طیف سنجی فرابنفش-مرئی

## رشد تک بلور های $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$ به روش انتقال بخار شیمیایی و

۷۹..... بررسی خواص آنها

۱-۵ مرور کوتاهی بر رشد تک بلور های  $ZnS_xSe_{1-x}$  به روش انتقال بخار شیمیایی

۷۹.....

۸۲..... ۲-۵ انجام آزمایشات رشد

۸۲..... ۱-۲-۵ مراحل آماده سازی تیوب کوراتز

۸۳..... ۲-۲-۵ سنتز مواد اولیه

۸۳..... ۳-۲-۵ بار گذاری مواد و بستن تیوب

۸۴..... ۴-۲-۵ یافتن پروفایل مناسب کوره و قرار دادن تیوب

۸۵..... ۵-۲-۵ درآوردن تیوب و خارج سازی بلور ها

۸۷..... ۳-۵ بررسی خواص کیفی و کمی بلورها

۸۷..... ۱-۳-۵ آنالیز پراش پرتو X (XRD)

۹۰..... ۲-۳-۵ آنالیز گذردهی نوری

۹۱..... ۳-۳-۵ بررسی خواص مورفولوژیکی

۹۲..... ۴-۳-۵ بررسی میکرو ساختار ها بر اساس تصاویر SEM

۵-۳-۵ بررسی طرح های ایجاد شده بعد از عمل سونش.....۹۶

نتایج و بررسی.....۹۸

مراجع.....۹۹



## لیست اشکال:

- شکل ۱-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در یک ماده تک بلور..... ۴
- شکل ۲-۱ تصویری از ماده تک بلور..... ۴
- شکل ۳-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در یک ماده چند بلور..... ۵
- شکل ۴-۱ تصویری از یک ماده چند بلور..... ۵
- شکل ۵-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در ماده آمورف..... ۵
- شکل ۶-۱ تصویری از یک ماده آمورف..... ۶
- شکل ۷-۱ طرح واره ای از دستگاه رشد بلور به روش ورنوئیل..... ۸
- شکل ۸-۱ طرح واره ای از دستگاه رشد بلور به روش چکرالسکی..... ۹
- شکل ۹-۱ طرح واره ای از دستگاه رشد بلور به روش بریجمن..... ۱۰
- شکل ۱۰-۱ طرح واره ای از دستگاه رشد بلور به روش منطقه شناور..... ۱۱
- شکل ۱۱-۱ از رشد بلور از محلول در دمای پایین..... ۱۲
- شکل ۱۲-۱ سامانه های رشد بلور از فاز بخار..... ۱۳
- شکل ۱۳-۱ نمایی از محفظه رشد بلور به روش تصعید..... ۱۴
- شکل ۱۴-۱ نمایی از روش LPE..... ۱۷
- شکل ۱۵-۱ نمایی از واکنشگر رونشینی فاز بخار (VPE) که برای رشد GaP و GaAs و مرکب سه تایی GaAsP استفاده می شود..... ۱۹
- شکل ۱۶-۱ نمایی از دستگاه MBE..... ۲۰
- شکل ۱-۲ کاربرد های ترکیبات گروه های II-VI جدول تناوبی..... ۲۳
- شکل ۲-۲ (a) ساختار Zinc Blende و (b) ساختار Wurtzite..... ۲۶
- شکل ۳-۲ تک بلور ها  $ZnS_xSe_{1-x}$  از  $x=0.1$  تا  $x=0.1$ ..... ۲۶

- شکل ۲-۴ تیوب انتقال بخار ( $T_1 < T_2$ ) ..... ۲۷
- شکل ۳-۱ پتانسیل شیمیایی یک گاز در یک مخلوط ..... ۴۳
- شکل ۳-۲ تغییرات  $\Delta\alpha$  بر حسب  $\Delta T$  برای  $T_2 - T_1 = 25^\circ\text{C}$  و مربوط به  $x = 0.3$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۳ تغییرات دمای بهینه رشد با افزایش مقدار ترکیب X برای غلظت های مختلف  
ید ..... ۶۴
- شکل ۴-۱ نمونه ایی از تیوب با هندسه خاص جهت استفاده در روش CVT ..... ۶۶
- شکل ۴-۲ کنترل هسته گذاری با استفاده از تغییر هندسه ناحیه رشد ..... ۶۷
- شکل ۴-۳ نمایی از سامانه خلا ..... ۶۸
- شکل ۴-۴ دستگاه تولید خلا ساخت کمپانی هیند های وک استفاده شده در آزمایشگاه  
رشد بلور ..... ۶۹
- شکل ۴-۵ کوره سه ناحیه ای مدل TZF 1200 ساخت شرکت Carbolite ..... ۷۰
- شکل ۴-۶ نمایی از کوره آذر ساخت داخل ..... ۷۰
- شکل ۴-۷ نمودار رفتار کوره ۳ ناحیه ایی ساخت داخل برای دماهای متفاوت ..... ۷۱
- شکل ۴-۸ دستگاه لایه نشانی Technics Hummer II به منظور لایه نشانی طلا روی  
نمونه ها ..... ۷۴
- شکل ۴-۹ دستگاه تصویر برداری SEM مدل HITACHI S-4160 ..... ۷۵
- شکل ۵-۱ تیوب بارگذاری شده و بسته شده در خلا  $10^{-6}$  ..... ۸۳
- شکل ۵-۲ پروفایل دمایی انتخاب شده برای بلور های  $\text{ZnS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$  ..... ۸۴
- شکل ۵-۳ نمونه ای از تیوب خارج شده از کوره پس از تکمیل فرآیند رشد. (بلور های  
رشد داده شده در سمت چپ و باقی مانده مواد اولیه در سمت راست دیده می شوند.)  
..... ۸۵

- شکل ۴-۵ نمونه هایی از بلور های رشد نموده در داخل تیوب کوارتز. .... ۸۵
- شکل ۵-۵ بلور های  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  در آزمایشات مختلف. .... ۸۶
- شکل ۶-۵ الگوی پراش پرتوی X برای پودر سنتز شده  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$ . .... ۸۷
- شکل ۷-۵ الگوی پراش پرتوی X پودر برای بلور های رشد یافته  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  به  
 روش انتقال بخار شیمیایی. .... ۸۸
- شکل ۸-۵ قله های مربوط به صفحه (۱۱۱) بلورهای  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  با نسبت های ترکیب  
 متفاوت. .... ۸۹
- شکل ۹-۵ نمودار شفافیت را برای بلورهای رشد نموده مشاهده نمود. .... ۹۰
- شکل ۱۰-۵ تغییرات مقادیر طول موج قطع به ازای مقادیر مختلف X را برای داده های  
 مقاله آرمسترانگ. .... ۹۱
- شکل ۱۱-۵ نمونه ایی از بلور رشد کرده به همراه ساختار های میلر صفحات. .... ۹۲
- شکل ۱۲-۵ تپه های رشد کرده بر روی صفحات (۱۱۱) بلور های  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$ . .... ۹۳
- شکل ۱۳-۵ تپه های رشد کرده به صورت منظم بر روی صفحه (۱۱۱) بلور های سونش  
 شده  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$ . .... ۹۳
- شکل ۱۴-۵ رشد لایه های نا مرتب بر روی سطح بلور  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$ . .... ۹۴
- شکل ۱۵-۵ زبر شدگی سطح بلور های  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  در هنگام سرد کردن. .... ۹۴
- شکل ۱۶-۵ خوردگی ها و برجستگی های حاصل از شستن بلور ها در  $NaOH$  ۵۰٪  
 در حال جوش. .... ۹۵
- شکل ۱۷-۵ نمایی کلی از سطح بلور  $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  با میکروسکوپ الکترونی به همراه  
 الگوهای خوردگی های مثلثی شکل بعد از عمل سونش صفحه (۱۱۱). .... ۹۵

شکل ۱۸-۵ طرح واره مثلثی شکل روی سطح بلور رشد داده شده سونش شیمیایی

۹۷..... $ZnS_{0.3}Se_{0.7}$  در راستای صفحه (۱۱۱).

شکل ۱۹-۵ چاله های ایجاد شده بعد از عمل سونش بر روی سطح بلور. ۹۷.....

## فصل ۱

# آشنایی با رشد بلور

## ۱-۱ آغاز ساختن بلور

هنر تبلور به سال های بسیار دور بر می گردد، البته تا آنجایی که تاریخ نوشته شده انسان اجازه می دهد. ساختن بلور های نمک از تبخیر آب دریا تقریباً در تمام نقاط دنیا انجام شده است و همانند حرارت دادن سفال یکی از قدیمی ترین روش های تبلور به شمار می آید. روش مختلف تبلور به خوبی در تاریخ قبل از میلاد مسیح ثبت شده است. پیلینیوس<sup>۱</sup> در کتاب تاریخ طبیعت خود در تبلور چند نمونه نمک مانند نمک جوهر گوگرد اشاره کرده است. کیمیاگران قرون وسطایی، اروپایی ها و عرب ها به نقطه ای رسیده بودند که در مورد چندین فرایند تبلور به دانشی دست یافته بودند. گبر<sup>۲</sup> که یک کیمیاگر (شیمیدان) بود و مقاله هایش به قرون دوازدهم و سیزدهم بر می گردد، در کارهایش آماده سازی و خالص سازی مواد مختلف توسط دوباره تبلور ساختن و همچنین تصعید و تقطیر شرح داده است.

با آنچه که در بالا گفته شد ولی رشد بلور به صورت مدرن، مکانیزه، ساخت یافته، علمی و عملی زیار تاریخچه بلندی ندارد و دلیل اصلی آن پیشرف سریع علم و تکنولوژی می باشد.

---

<sup>1</sup> Pelinius

<sup>2</sup> Gaber

هانس شیل<sup>۳</sup> از پیشگامان فناوری رشد بلور بوده که در مقاله به چاپ رسیده خود در ژورنال مخصوص رشد بلور، سیر تاریخی این فناوری را به شرح ذیل آورده است [۱]:

مفاهیم بنیادین فناوری رشد بلور از آزمایشات اولیه بلورسازی در قرن ۱۸ و ۱۹، توسعه علم ترمودینامیک در اواخر قرن نوزدهم بوسیله گیبس<sup>۴</sup>، آرنوس<sup>۵</sup>، وانت هف<sup>۶</sup> و نیز توسعه نظریه های رشد و هسته سازی و نقش پدیده انتقال در قرن ۲۰ ام سرچشمه می گیرد. تا آن زمان مفاهیمی نظیر فوق تیریدی<sup>۷</sup> و فوق اشباعی و گرمای بلورسازی، بوسیله فارنهایت<sup>۸</sup> (۱۷۲۴) و نیز لوئیتز<sup>۹</sup> (۱۷۹۵) شناخته شده بودند. نواحی نیمه پایدار یعنی محدوده وجود محلول های زیرتیریدی بوسیله استوالد<sup>۱۰</sup> در خلال سال های ۱۸۹۷-۱۸۹۳ و نیز مایرز در سال ۱۹۰۶ اندازه گیری و تعریف شد. این در حالی بود که تأثیر اصطکاک بر روی پهنای این ناحیه استوالد-مایرز<sup>۱۱</sup> بوسیله یانگ در خلال سال های ۱۹۱۳-۱۹۱۱ توضیح داده شده بود. اثر هم زدن، بر روی ناحیه نیمه پایدار در بلورسازی انبوه نمک، شکر و بعضی از مواد شیمیایی دارای اهمیت است اما تاکنون این اثر از جنبه نظری درک نشده است.

تامان<sup>۱۲</sup> در سال ۱۹۲۵ آهنگ های تشکیل هسته و بلورسازی را عمدتاً در شیشه ها مطالعه نمود و ولمر<sup>۱۳</sup> و وبر<sup>۱۴</sup> تئوری های تشکیل هسته را پایه گذاری نمودند. گزارش سطوح بلوری با پله ها و پیچ و تاب ها بوسیله کاسل<sup>۱۵</sup> (۱۹۲۷) باعث شد استرانسکی<sup>۱۶</sup> و کایشیو<sup>۱۷</sup> (۱۹۳۴) کار جدا سازی واحدهای بلوری به شکل پله های تکرار شونده را به عنوان پایه ای برای اولین نظریه های رشد بلور تعریف نمایند. با علم به شکل گیری سطوح بلوری به عنوان تابعی از آنتروپی گذار (جکسون ۱۹۵۸) و نیز تابعی از چگالی پیوندها در ساختمان بلور (هارتمن<sup>۱۸</sup> و پردوک<sup>۱۹</sup> ۱۹۵۵) نقش نابجایی های پیچشی به عنوان منابعی از پله های پیوسته در شکل گیری تپه ماندها (فرانک<sup>۲۰</sup> ۱۹۴۹) و تئوری عمودی (برتن<sup>۲۱</sup>، کابرا<sup>۲۲</sup> و فرانک<sup>۲۳</sup> ۱۹۵۱) و بعضی دیگر از پدیده های رشد بلور توضیح داده شد.

<sup>3</sup> Scheel

<sup>4</sup> Gibbs

<sup>5</sup> Arrhenius

<sup>6</sup> Vant Hoff

<sup>7</sup> undercooling

<sup>8</sup> Fahrenheit

<sup>9</sup> Lowitz

<sup>10</sup> Ostwald

<sup>11</sup> Miers

<sup>12</sup> Tammann

<sup>13</sup> Volmer

<sup>14</sup> Weber

<sup>15</sup> Kossel

<sup>16</sup> Stranski

<sup>17</sup> Kaischew

<sup>18</sup> Hatmmann

<sup>19</sup> Perdok

<sup>20</sup> Frank

در رشد بلور از محیط سیال (مذاب، محلول، فاز گاز) پدیده های انتقال حرارت و جرم نقش قابل توجهی را بازی می کنند؛ همانگونه که در ابتدا بوسیله روایلی<sup>۲۴</sup> (۱۷۴۵) و فرانک هیم<sup>۲۵</sup> (۱۸۳۵) مشاهده شد. نظریه لایه مرزی نفوذی که بوسیله نویس<sup>۲۶</sup> و وایت نی<sup>۲۷</sup> (۱۸۹۷) تعریف شد در معادله آهنگ رشد نرنست<sup>۲۸</sup> (۱۹۰۴) مورد استفاده قرار گرفت و بوسیله اندازه گیری های تداخل سنجی نمودارهای غلظت پیرامون بلورهای در حال رشد، بوسیله برگ<sup>۲۹</sup> (۱۹۸۳) و دیگران مورد تأیید قرار گرفت. ولف<sup>۳۰</sup> (۱۸۸۶)، کروگر<sup>۳۱</sup> و فینکی<sup>۳۲</sup> (۱۹۱۰) و جانسن<sup>۳۳</sup> (۱۹۱۵) (برای سامانه های باز دارای همزن) نشان دادند که همرفت واداشته برای رشد محدود به فرایند نفوذ، مفید می باشد و این در حالی است که هم زدن یکنواخت در ظروف در بسته بوسیله روش چرخش بوته شتابدار، قابل دستیابی می باشد (شیل ۱۹۷۱). رشد بلورهای عاری از نقص به روش مذاب با توجه به اصول زیر تبریدی نفوذی ایوانسف<sup>۳۴</sup> (۱۹۵۱) و فوق تبریدی ساختاری تیلر<sup>۳۵</sup> - جکسون - روتر<sup>۳۶</sup> - چامرز<sup>۳۷</sup> (۱۹۵۳) قابل انجام می باشد. در رشد از محلول می توان با ایجاد جریانی کافی در جهت یا در مقابل سطوح رشد کننده، از شکل گیری نقص ها (یعنی ناپایداری رشد) جلوگیری نمود.

کارلسون<sup>۳۸</sup> (۱۹۵۳) نظریه ای بر مبنای تجربه را ایجاد کرد که این تئوری بوسیله شیل و ال ول<sup>۳۹</sup> (۱۹۷۲) بکار گرفته شد تا بیشترین آهنگ رشد پایدار و برنامه ریزی بهینه فوق اشباعی، برای بدست آوردن بلورهای بزرگ عاری از نقص بکار برده شود.

مسئله جدا شدن که مربوط به انتقال جرم و حرارت می باشد باعث غیر یکنواختی های میکروسکوپیکی و ماکروسکوپیکی در بلورهای آلاینده و محلول های جامد می گردد. بر اساس ضرایب توزیع موثر بدست آمده

---

<sup>21</sup> Burton  
<sup>22</sup> Cabrea  
<sup>23</sup> Frank  
<sup>24</sup> Roulle  
<sup>25</sup> Frankenheim  
<sup>26</sup> Noyes  
<sup>27</sup> Whitney  
<sup>28</sup> Nernst  
<sup>29</sup> Berg  
<sup>30</sup> Wulff  
<sup>31</sup> Kruger  
<sup>32</sup> Finke  
<sup>33</sup> Johnsen  
<sup>34</sup> Ivantsov  
<sup>35</sup> Tiller  
<sup>36</sup> Rutter  
<sup>37</sup> Chamers  
<sup>38</sup> Carlson  
<sup>39</sup> Elwell

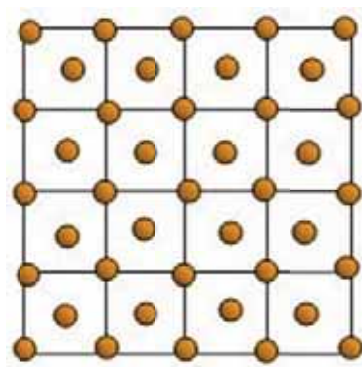
بوسيله برتون (۱۹۵۳) برای رشد از مذاب و نیز بوسيله ون ارک<sup>۴۰</sup> (۱۹۸۲) برای رشد از محلول، شرایط تجربی و تئوری برای رشد بلورهای عاری از نقص بوسيله شیل، سامراور<sup>۴۱</sup> و رایتز<sup>۴۲</sup> (۱۹۸۲/۱۹۸۳) برقرار گردید.

## ۲-۱ معرفی جامدات بلورین

جامدات از لحاظ ساختاری به سه دسته تقسیم می شوند:

(۱) تک بلورها: در این مواد الگوی سه بعدی مرتب شده در تمام بلور گسترش یافته است. (شکل ۱-۱ و

شکل ۲-۱)



شکل ۱-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در یک ماده تک بلور



شکل ۲-۱ تصویری از ماده تک بلور

(۲) چند بلورها: در این ماده الگوی سه بعدی مرتب شده در تمام بلور گسترش نیافته بلکه بوسيله

صفحاتی قطع می شود، که به هر یک از این قسمتهای منظم جدا شده یک دانه می گویند (شکل

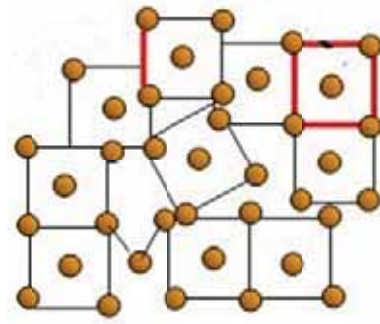
۳-۱ و شکل ۴-۱)

<sup>40</sup> Van Erk

<sup>41</sup> Sommerauer

<sup>42</sup> Rytz



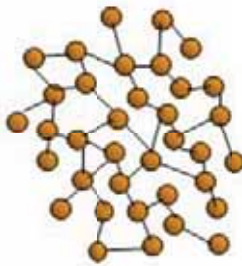


شکل ۳-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در یک ماده چند بلور



شکل ۴-۱ تصویری از یک ماده چند بلور

۳) جامدات بی شکل (آمورف): در این ماده اندازه دانه ها خیلی کوچک و در حد چند اتم است و اصولاً فاقد ساختار تناوبی هستند (شکل ۵-۱ و شکل ۵-۲).



شکل ۵-۱ طرح واره ای از طرز قرار گرفتن اتم ها در ماده آمورف



شکل ۶-۱ تصویری از یک ماده آمورف

به مواد جامدی که اجزای سازنده‌ی آنها (مولکول، اتم یا یون‌ها) در سه جهت فضایی به صورت منظمی کنار هم قرار گرفته باشند، کریستال یا بلور می‌گویند. این اتم‌ها به فاصله‌ای خیلی بزرگتر از سایز اتم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند شکل ۱-۱. واژه‌ی کریستال ریشه‌ی یونانی داشته و به معنی منجمد شده در اثر سرما است. یونانی‌ها کریستال را برای اشاره به در کوهی به کار می‌بردند. آنها اعتقاد داشتند که اگر آب مدتی در دماهای بسیار پایین نگه‌داشته شود، به حالتی در می‌آید که در دماهای بالا پایدار است. وزن بلورهای طبیعی بزرگ در حدود چند کیلوگرم و بلورهای مصنوعی تا ده‌ها کیلوگرم می‌باشد. مواد در طبیعت بیشتر تمایل دارند که به صورت بلوری باشند زیرا مواد بلورین دارای آنتروپی کمتری هستند.

هنگام جهت‌گیری اتمها در بلورها نقایص مختلفی ایجاد می‌گردد، که این امر خود باعث پیدایش خواص مختلفی در بلورها می‌شود.

در بلورها دو نوع ویژگی داریم:

۱) خواص ذاتی: این خواص به دلیل وجود نقص‌هایی نظیر رسانندگی ذاتی در بلور خالص ایجاد می‌شود از قبیل خواص فرومغناطیس و پیزوالکتریک.  
خواص غیر ذاتی: این خواص به دلیل کم یا زیاد شدن ناخالصی‌ها ایجاد می‌گردند [۲].

### ۳-۱ کاربرد تک بلورها

تک بلورها به جهت کاربرد فراوانشان در صنعت از اهمیت خاصی برخوردار هستند. آنها در ساخت دستگاه‌های ارتباط از راه دور و ابزارهای محاسباتی خیلی دقیق بکار برده می‌شوند. تک بلورها در ساخت قطعات الکترونیک و الکترواپتیک و همچنین در فناوری‌های نظامی و اقتصادی نظیر مخابرات با امواج نور، فیبر نوری، لیزرها، آشکارسازها و سلول‌های خورشیدی نیز کاربرد فراوان دارند.

در رشد یک بلور باید کنترل زیادی بر موارد زیر داشته باشیم:

(۱) نواقص

(۲) غلظت ناخالصی ها

(۳) غلظت اتم های خارجی که مخصوصاً برای ایجاد ویژگی خاص به عنوان آلاینده اضافه می گردند.  
موفولوژی بلور

## ۱-۴ روش های رشد بلور

در رشد بلور اولین موضوعی که باید مورد توجه قرار گیرد خواص فیزیکی مواد است. آشنایی با خواص فیزیکی نظیر نقطه ذوب، نقطه جوش، چگالی، ضریب انبساط گرمایی، قابلیت واکنش با سایر مواد، طبیعت الکترونی مواد و نظایر آن در تعیین روش رشد ضروری است. همچنین پارامترهای دیگر نظیر فشار بخار مواد در دمای محیط دچار تغییر فاز در حالت جامد می شوند در انتخاب روش رشد تاثیر گذار می باشند. بعضی از بلورها با چندین روش متفاوت رشد قابل تولید هستند که در نتیجه از لحاظ اندازه، شکل و کیفیت متفاوت می باشند. بلورهای رشد یافته بوسیله هر روش با توجه به اندازه، خلوص و شکل هندسی اش در ساخت قطعات بخصوصی استفاده می شوند.

رشد بلور در سه فاز مختلف صورت می گیرد که عبارتند از:

(۱) فرایند رشد بلور از فاز جامد

(۲) فرایند رشد بلور از فاز مایع که خود بر دو قسم است:

الف) رشد از مذاب                      ب) رشد از محلول

(۳) فرایند رشد بلور از فاز بخار

## ۱-۵ فرایند رشد بلور از فاز جامد

این فرایند رشد بلور برای بعضی از فلزاتی که بازپخت تحت کشش در آنها موثر است و در موارد خاصی استفاده می شود که بین دمای ذوب و دمای اتاق، تغییر شبکه بلوری رخ می دهد. در این نوع فرایند نمی توان تک بلورهایی با ابعاد بزرگ رشد داد.

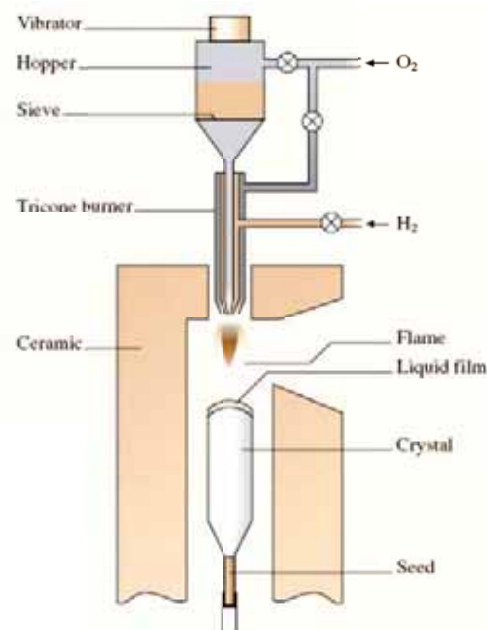
## ۱-۶ رشد از مذاب

رشد بلور از فاز مذاب، پرکاربردترین روش در صنعت است. بیشتر بلورهای مهم صنعتی بوسیله این روش رشد داده می شوند. همچنین این روش نسبت به سایر روش ها ارزان می باشد. در این روش ابتدا باید ماده

اولیه بلور را ذوب نموده و سپس به یکی از روش های رایج، انجماد کنترل شده ای را انجام دهیم. این روش ها غالباً بر ایجاد گرادیان دمایی حول نقطه انجماد ماده تشکیل دهنده بلور استوار هستند. این گرادیان دمایی را می توان با دور کردن ماده مذاب از ناحیه گرم (بریجمن) و یا دور کردن آن از شعله (ورنوئیل) و یا کشش بلور از درون مذاب (چکرالسکی) و پالایش ناحیه ای (ذوب ناحیه ای) ایجاد کرد.

### ۱-۶-۱ روش ورنوئیل

در روش گداخت شعله و یا ورنوئیل ابتدا ماده اولیه را به صورت پودر تهیه کرده و با استفاده از ضربات یکنواختی این پودر وارد دستگاه می شود. در دستگاه مخلوطی از گاز هیدروژن و اکسیژن با پودر مخلوط شده و باعث ایجاد شعله و ذوب شدن پودر می گردد. پودر ذوب شده روی یک صفحه در حال دوران قرار گرفته و با سرعت خیلی کم از شعله دور می شود و در نتیجه به آهستگی منجمد و تک بلور ایجاد می گردد. در این روش به علت نیاز نداشتن به بوتله، آلودگی ناشی از بوتله ایجاد نمی گردد [۳].



شکل ۱-۷ طرح واره ای از دستگاه رشد بلور به روش ورنوئیل

### ۱-۶-۲ روش چکرالسکی

در این روش مواد اولیه در داخل یک بوتله تا دمای بالاتر از نقطه ذوب حرارت داده شده و در این دما نگه داشته می شود. بلور دانه ای را در حالی که دوران می کند بوسیله میله ای به طرف مذاب پایین آورده و در حالت تماس با سطح مذاب قرار می دهیم و در نتیجه مقداری از مذاب که در تماس با سطح بلور قرار می