دانشگاه صنعتی شاهرود

جلسه هشتم

رشد کریستال از فاز مذاب – قسمت دوم

روش بریجمن

روش چوکرالسکی

روش ذوب منطقه ای

روش بریجمن

- اسم روش فرایند تک کریستال بریجمن–استوکبرگر از فیزیکدان دانشگاه هاروارد پرسی بریجمن(۱۸۸۲–۱۹۶۱) و دونالد استوکبرگر(۱۸۹۵–۱۹۵۲) فیزیکدان دانشگاه‌ام آی تی گرفته شده‌است. این روش شامل دو متود مشابه ولی مجزا می‌باشد که از آن‌ها برای بزرگ کردن بلور (شمش‌های تک بلور) استفاده می‌شود.
- در هر دو روش بریجمن و استوکبرگراز اختلاف دما و بوته متحرک استفاده می‌شود روش بریجمن از یک کوره استفاده می‌کند در صورتی که در روش استوکبرگر با استفاده از مغشوش‌کننده و دو کوره متصل شده به هم که یکی در دمای بالاتر از ذوب و دیگری در دمای پایین‌تر از دما ذوب کار می‌کند.

- دو نوع روش بریجمن مرسوم هست

۱- روش بریجمن افقی

۲- روش بریجمن عمودی

بریجمن افقی

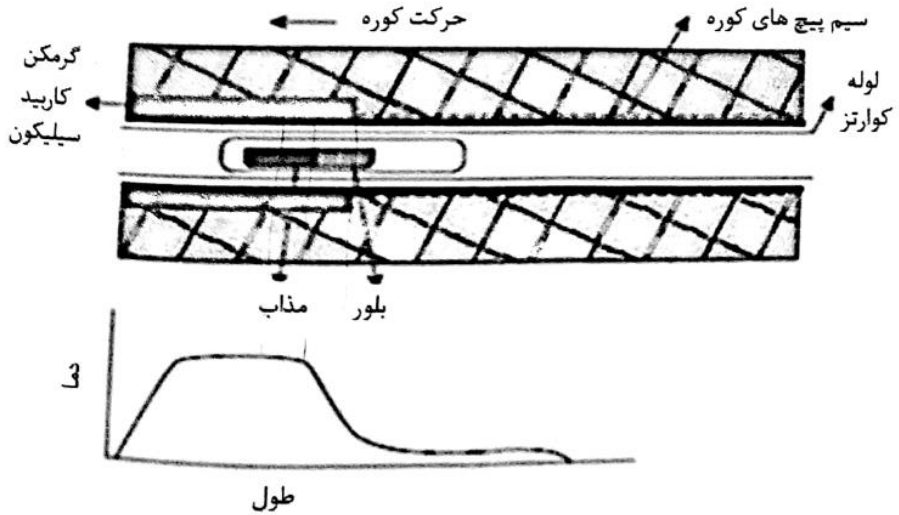
- در اینجا ماده در داخل یک قایقک آزاد، در داخل لوله کوره افقی قرار داده می شود و انجماد جهت دار از طریق بیرون کشیدن آهسته قایقک از داخل کوره صورت می پذیرد.
- در روش دیگر، بوته می تواند ساکن باشد و کوره حرکت داده شود. این روش برای جلوگیری از کرنش های مکانیکی در بلورها به وجود آمده است.

بریجمن افقی

تجهیزات

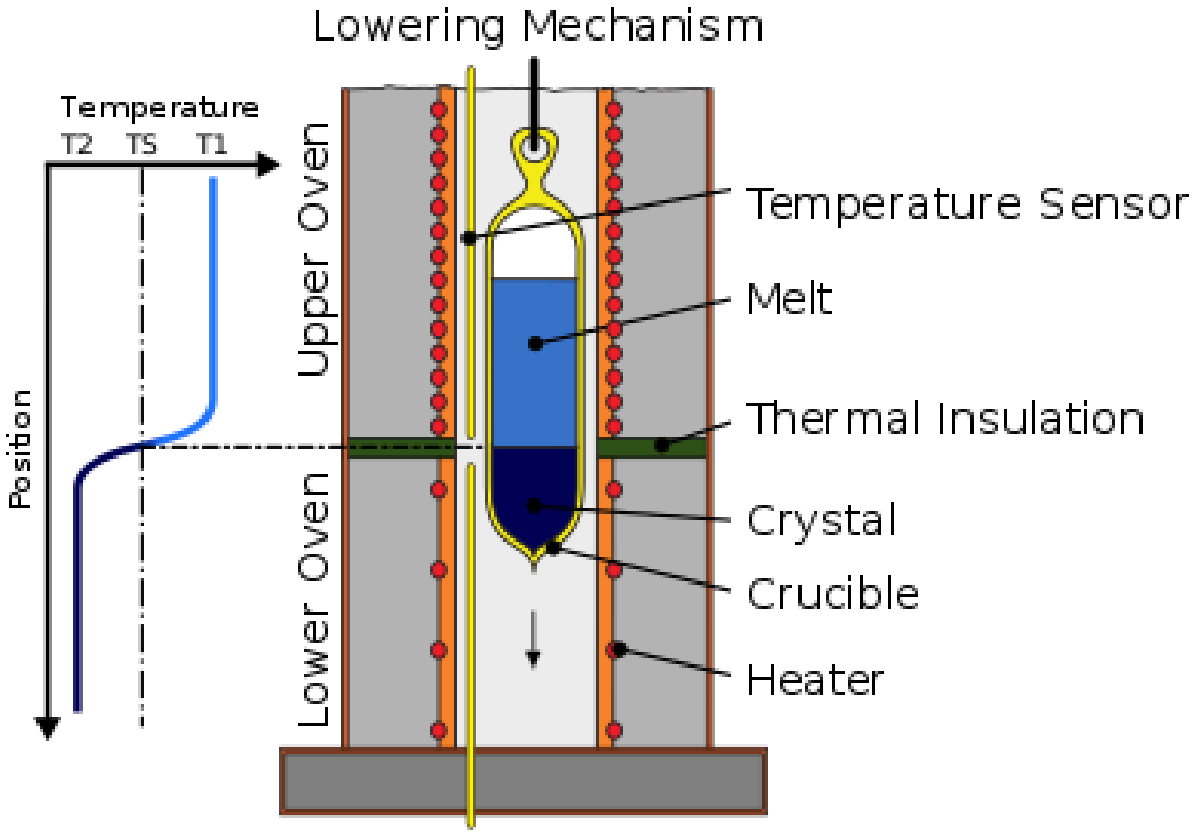
با توجه به دانش بنیادی روش رشد بریجمن واضح است که یک مجموعه متداول بریجمن از سه بخش تشکیل شده است:

)۱(یک کوره، (۲) یک بوته و (۳) یک سامانه جهت حرکت های مکانیکی. برخی ویژگی های کلی این هادر بخش های زیر ارائه می شود.

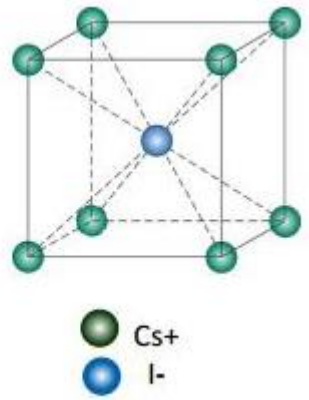


بریجمن عمودی

- در این روش ماده ای که باید متبلور شود معمولا در یک بوته استوانه ای که در داخل یک کوره عمودی قراردارد، گذاشته می شود، و این بوته از کوره (با گرادیان دمایی) پایین آورده می شود.
- در برخی موارد، بوته در داخل کوره ای که یک گرادیان دمایی تقریبا خطی تولید می کند ثابت نگه داشته می شود و آنگاه کوره به طرف بالا حرکت می کند
- اگر بوته دارای انتهای مسطح باشد، تشکیل هسته اولیه شامل چندین بلور خواهد شد. برای رفع این مشکل معمولا انتهای بلور مخروطی شکل هست.


Lowering Mechanism
Temperature
T2
TS
T1
Position
Upper Oven
Lower Oven
Temperature Sensor
Melt
Thermal Insulation
Crystal
Crucible
Heater

- رشد بلور به روش بریجمن را می توان با استفاده از نطفه اولیه یا بدون آن انجام داد. بسیاری بلورها از جمله بلورهای قلیایی با این روش قابل رشد هستند.
- یکی از مهم ترین بلورهای قلیایی یدید سزیم هست که در صنایع هسته ای، پزشکی و نظامی بسیار مورد استفاده قرار گرفته است.
- در کاری در پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای بلور یدیدسزیم را به روش بریجمن عمودی رشد داده شده است.
- یدید سزیم، یک بلور یونی عایق با گاف انرژی بزرگ است. از این ماده به برای آشکارسازی انرژی و شدت اشعه ی گاما استفاده می شود



مثالی از بریجمن عمودی

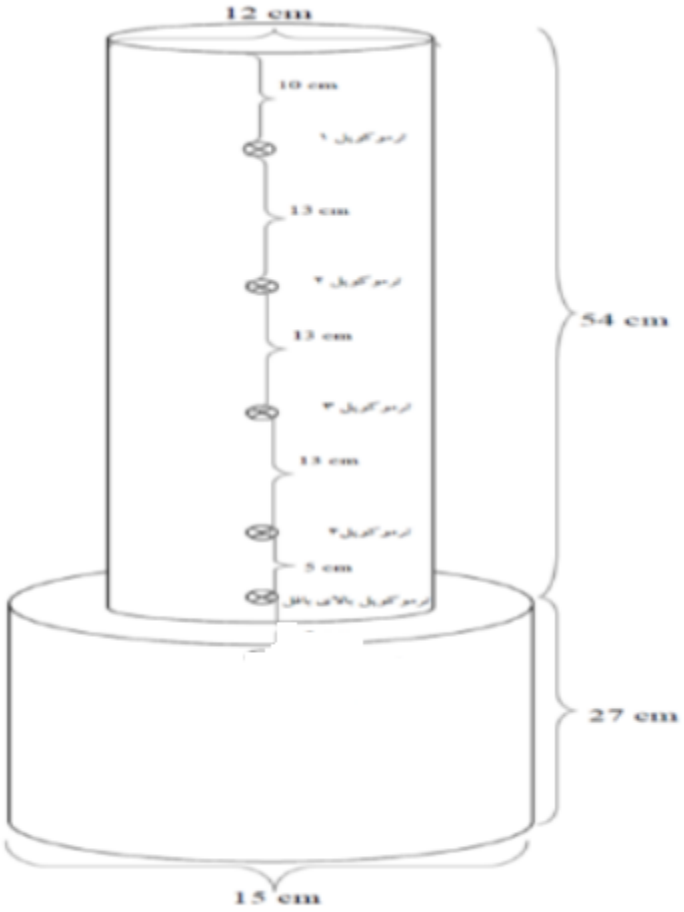
روش کار

به منظور رشد بلور هالید قلیایی CsI کوره المنتی استوانه‌ای عمودی طراحی و ساخته شد. مشخصات ابعادی این کوره در شکل ۱ نشان داده شده است. دمای کاری این کوره تا ۱۰۰۰ °C است. طراحی این کوره به گونه‌ای انجام شده است که هر شیب دمایی دلخواه را بتوان به آن اعمال کرد.

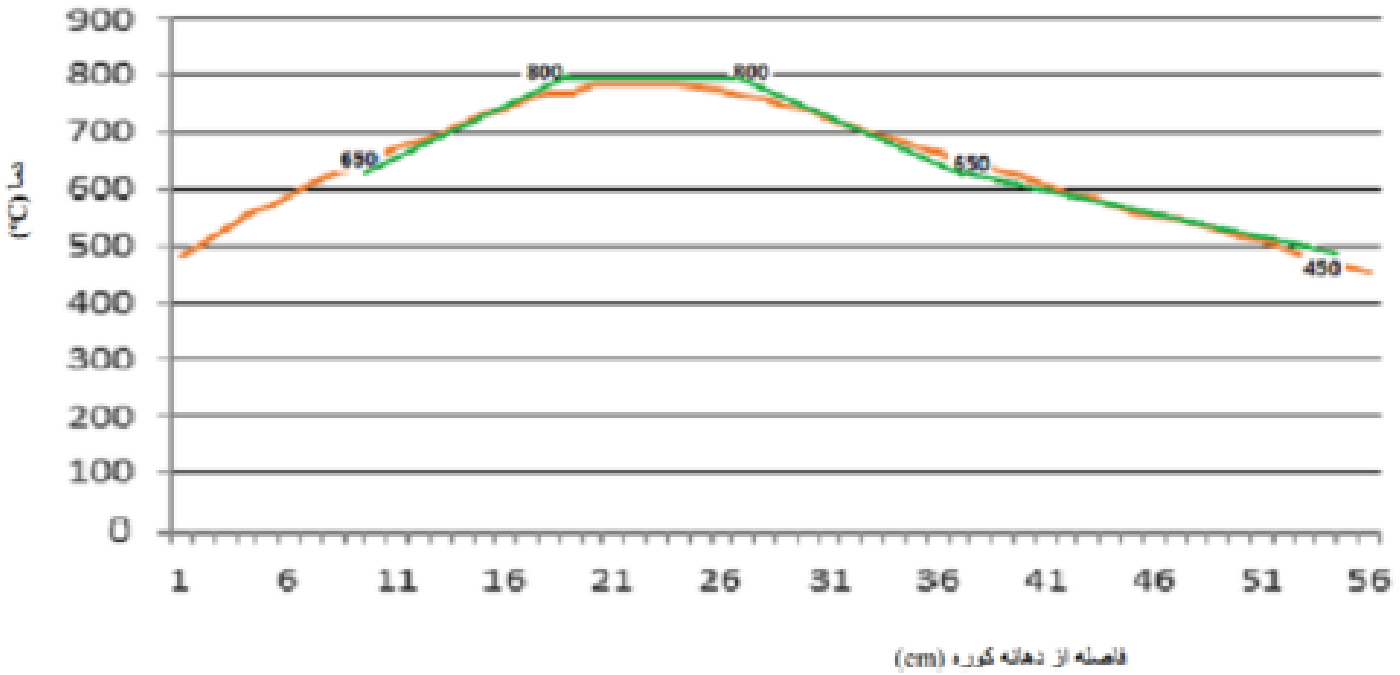
رشد بلور به روش بریجمن نیاز به سه منطقه گرمایی دارید. انتهای منطقه اول باید دمای ذوب ماده باشد. تمام ماده باید در منطقه دوم به طور کامل ذوب شود. ابتدای منطقه سوم هم باید نقطه انجماد و شکل گیری بلور باشد. طول هر منطقه گرمایی باید به اندازه‌ای باشد که کل ماده ذوب شده را پوشش دهد، به

منظور اعمال و کنترل دمایی، بهتر است در صورت امکان تعداد مناطق گرمایی افزایش یابد. این کار باعث دقت در اعمال شیب دمایی برنامه‌ریزی شده برای رشد می‌شود. در این پژوهش، کوره مورد استفاده با پنج منطقه گرمایی طراحی شد.

دمای ذوب یدید سزیم ۶۲۱ درجه سانتیگراد



شکل ۱ طرحواره کوره استوانه‌ای عمودی و مناطق گرمایی آن



شکل ۲ شیب دمایی اعمال شده به کوره.

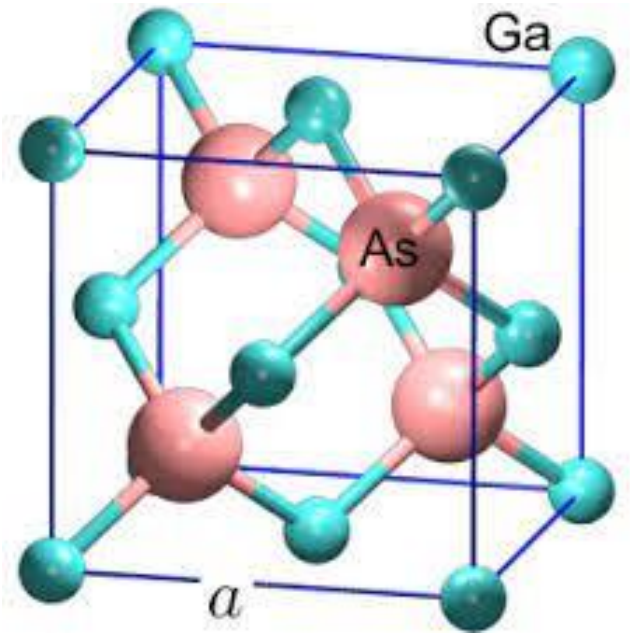
لوله کوارتز استوانه‌ای که از یک طرف به شکل مخروط بسته شده است به همراه نگهدارنده از جنس کوارتز در شکل ۳ نشان داده شده است. از این لوله به منظور رشد بلورهای هالید قلیایی و بویژه برای رشد بلور CsI استفاده می‌شود. در صورتی که جوانه زنی از چند نقطه بوته به صورت همزمان رخ دهد، نمونه رشد داده شده بسیلوری خواهد شد. برای رشد تک بلور باید تغییر فاز مذاب به جامد از یک نقطه رخ دهد. بنابراین نوک مخروطی لوله با زاویه ۹۰ درجه و یا کمتر ساخته شد. اندازه این زاویه در تشکیل نطفه اولیه بلور و در پی آن رشد تک بلور بسیار مهم است.

شکل ۳ لوله کوارتز دربردارنده ماده CsI با نوک مخروطی ۹۰ درجه همراه با نگهدارنده آن از جنس کوارتز .

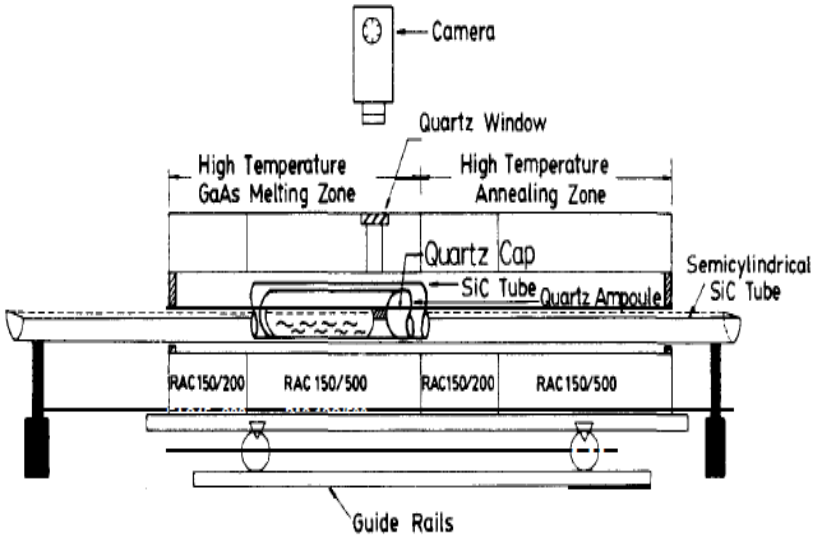
مثالی از بریجمن افقی آرسنید گالیم

- گالیم آرسنید GaAs یک ترکیب از عناصر گالیم و آرسنیک است. این ترکیب یک نیمه هادی بوده و ساختار بلوری آن مشابه سولفید روی است.

- گالیم آرسنید در دیودهای ساطع‌کننده نور مادون قرمز، دیود های لیزر و ....استفاده می‌شود.



- رشد بلور با استفاده از یک کوره افقی و با استفاده از روش Bridgman-Stockbarger است که گالیم آرسنید در انتهای ایجاد می‌شو د.



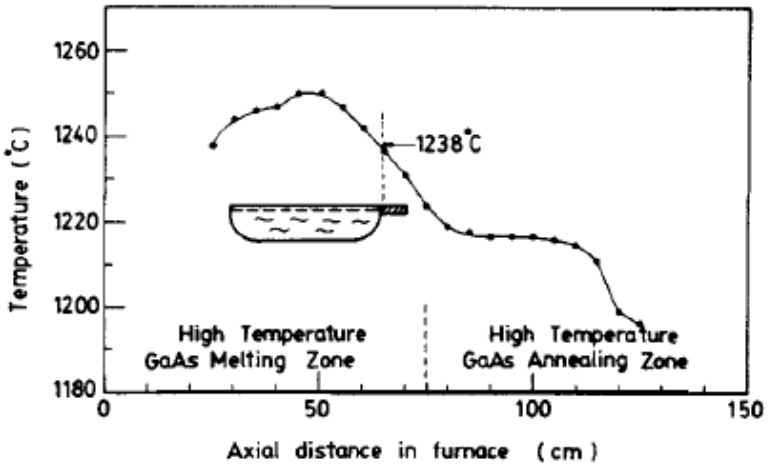


Fig. 2. Typical longitudinal temperature profile for growing GaAs crystals.

انواع تک بلورهای تولید شده به روش بریجمن

بلورهای نوعی رشد یافته توسط روش بریجمن

فلزات	نیمرساناها	هالیدهای خاکی قلیایی
Bi	GaSb	CaF_2
Zn	InSb	SrF_2
Cu	GaAs	LiF

روش بریجمن

مزایا

۱- هزینه پایین تجهیزات

۲- سیستم در مقایسه با روش چوکر السکی کمتر تحت تاثیر جریانات همرفت قرار می‌گیرد

معایب

۱- آهنگ کند رشد نوعا در محدده ۱-۳۰mm/hr

۲- زمان تماس طولانی مذاب با بوته بوده که خطر ورود مواد ناخالصی را به بلور در حال رشد افزایش می‌دهد

۳- چسبیدن مواد به دیواره محفظه بوده که باعث می‌گردد تا بعداز انجام عملیات رشد و سرد کردن مذاب به علت همگون نبودن ضرایب انبساط بلور رشد یافته و محفظه، فشاری بر روی بلور گسترش یافته و زمینه برای هسته گذاری و گسترش نابجائی‌ها در بلور مساعد گردد.

نکاتی در مور د محفظه روش بریجمن

- واضح‌ترین مشخصه این است که محفظه نباید بلور را آلوده نماید
- محفظه نبایستی با مذاب واکنش انجام دهد
- محفظه بایستی دارای ضریب انبساط طولی کوچکتری نسبت به بلور باشد

روش چوکرالسکی جهت تولید تک بلور سیلیکون

- ایده اصلی رشد کریستالی به روش چکرالسکی در سال ۱۹۱۸ به وسیله دانشمند لهستانی جان چکرالسکی ارائه شد. این روش به عنوان پروسه استانداردی شناخته می شود.
- روش چوکرالسکی در رشد تک کریستال های (EGS) سیلیکون پایه الکترونیکی استفاده می شود

سیلیکون پایه الکترونیکی سیلیکون پایه الکترونیکی (EGS)، یک ماده چند کریستالی با خلوص بالا، ماده اولیه برای ساخت تک کریستال سیلیکونی است. EGS از سیلیکون پایه متالورژی (MGS) ساخته می‌شود که در حقیقت از کوارتز ساخته شده و تقریباً از شن خالص‌تر است. MGS با این واکنش خالص می‌شود.

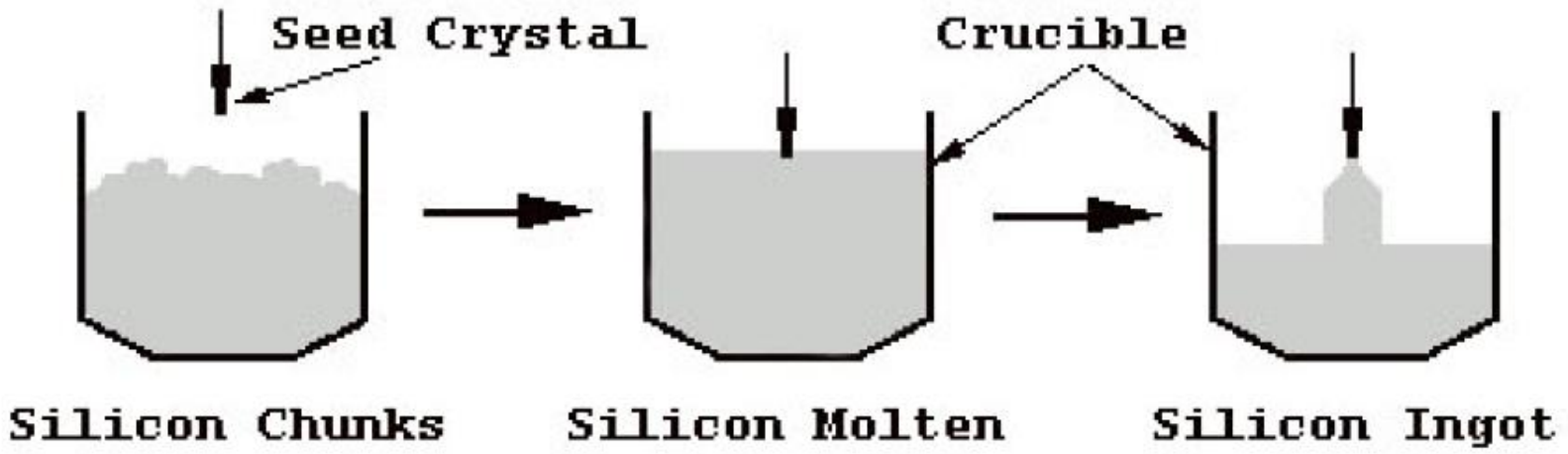
$$Si(solid) + 3HCl(gas) \rightarrow SiHCl_3(gas) + H_2(gas) + heat$$

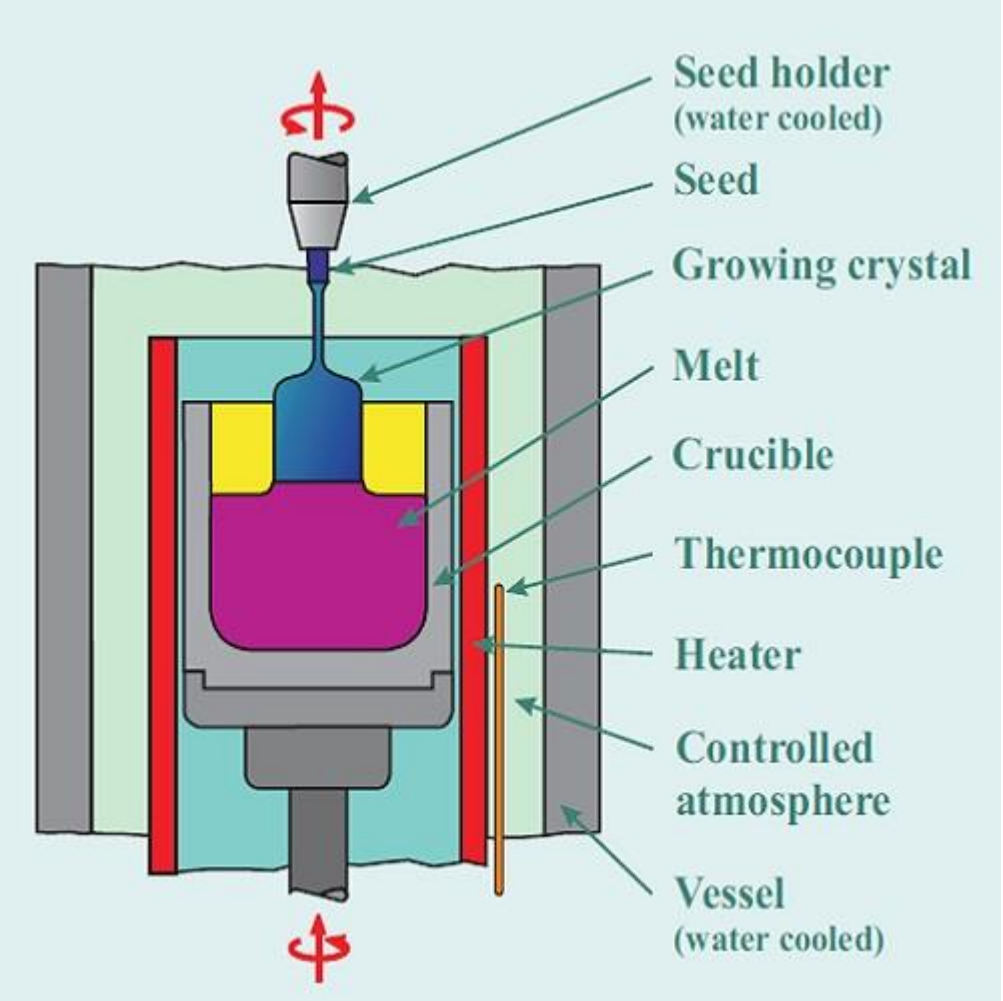
نقطه جوش تری کلروسیلان ($SiHCl_3$) برابر ۳۲°C است و می‌توان به راحتی به روش تقطیر آن را خالص کرد. EGS از واکنش تری کلروسیلان با هیدروژن تشکیل می‌شود.

$$2SiHCl_3(gas) + 2H_2(gas) \rightarrow 2Si(silid) + 6HCl(gas)$$

- چند کریستال EGS در بوته گداخت قرار میگیرد. بوته از کوارتز یا گرافیتی که با آستری از سیلیکای مایع پوشیده شده، ساخته می شود.
- بعد از آن که بوته از چند کریستالی ها پر شد. بوته از یک گاز خنثی مانند آرگون پر می شود.
- درحالی که گاز بی اثر در اتاقک پخش می شود، بوته تا حدود ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد گرم می شود. یعنی کمی بالاتر از دمای ذوب ESG
- با ذوب شدن این چند کریستالی های سیلیکون،یک تک کریستال به عنوان بذر با قطری در حدود ۰/۵ سانتی متر و با طول ۱۰ سانتی متربر روی میله دوار قرار می گیرد

در ین مرحله بذر تک کریستالی در سیلیکون مذاب چرخانده می شود تا به صورت یک شمش رشد می کند.



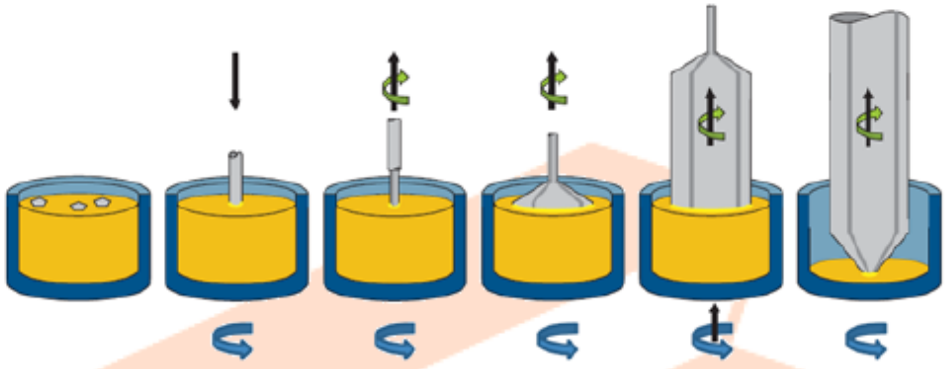

Seed holder
(water cooled)
Seed
Growing crystal
Melt
Crucible
Thermocouple
Heater
Controlled
atmosphere
Vessel
(water cooled)

روش چوکرالسکی

برای انجام موفقیت‌آمیز این فرآیند گرادیان دمایی، سرعت چرخش شفت و همچنین نرخ بیرون کشیدن شفت از درون سیلیکون مذاب باید به دقت کنترل شود. قطر کریستال نهایی با نرخ بیرون کشیدن آن کنترل می‌شود. سرعت بیرون کشیدن بالاتر منجر به تولید شمشی با قطر کمتر می‌شود در حین فرآیند رشد چکرالسکی دانه و محفظه‌ی شامل سیلیکون مذاب در جهت مخالف یکدیگر می‌چرخند تا به این ترتیب مذاب به هم خورده و رشد یکنواخت‌تری حاصل شود. این عمل تاثیر منفی نیز دارد زیرا باعث خوردگی محفظه توسط مذاب می‌شود. انتخاب‌های محدودی برای جنس محفظه‌ی ذوب وجود دارد که در مقابل سیلیکون مذاب بی‌اثر باشد. انتخاب غالب امروزی کوارتز است. اما این ماده نیز توسط مذاب به آرامی حل شده و باعث اضافه شدن سیلیکون و اکسیژن به

روش چوکرالسکی

آن می‌شود. در نتیجه سیلیکون تک‌کریستالی که به روش چکرالسکی ساخته می‌شود سطح نسبتاً بالایی از اکسیژن دارد. بیشتر اکسیژن اضافه شده به صورت گاز SiO خارج می‌شود اما بخشی نیز در کریستال در حال رشد ترکیب شده و به این ترتیب در حدود $10^{17} - 10^{18} cm^{-3}$ اکسیژن در شمش نهایی وجود خواهد داشت. کوره‌ی کوارتز برای پشتیبانی مکانیکی به گرافیت نیاز دارد. در حین پروسه‌ی رشد، تبخیر کربن از این منبع باعث ترکیب شدن کربن به میزان تقریبی $10^{15} - 10^{16} cm^{-3}$ در کریستال می‌شود. برای جلوگیری از ورود سایر ناخالصی‌ها فرآیند رشد در حضور گاز بی‌اثری مانند آرگون انجام می‌شود. شکل مراحل مختلف تولید شمش سیلیکون تک‌کریستال به روش چکرالسکی را نشان می‌دهد



مراحل رشد سیلیکون تک‌کریستال به روش چکرالسکی

ذوب منطقه ای

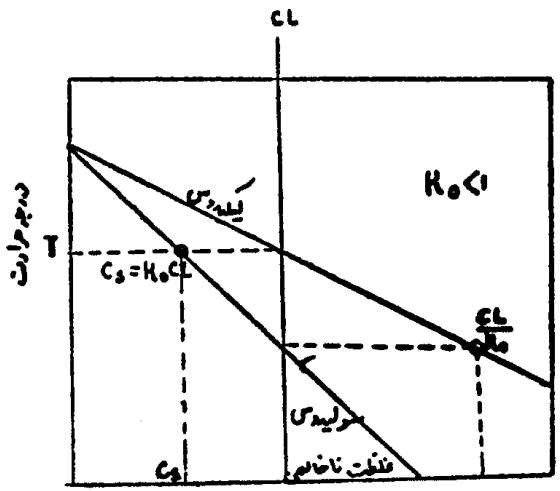
- ذوب منطقه ای به منظور افزایش خلوص فلزات انجام می شود.
- ناخالصی ها بر خواص فلزی تاثیر می گذارند. مثلا ناخالصی ها در قابلیت هدایت الکتریکی و خاصیت جذب نوترونی به شدت تاثیر می گذارد.
- به همین جهت برای بررسی دقیق خواص واقعی فلزات بایستی فلز بی نهایت خالصی را در اختیار داشت.

اصول روش ذوب منطقه ای

اصوش روش منطقهٔ مذاب یاذوب منطقه‌ای براین خاصیت قرار دارد که اگر قسمتی ازیک میلهٔ فلزی را در اثر حرارت بحالت مذاب در آورند و سپس باجابجا کردن آهستهٔ میلهٔ فلزی و یا منبع گرما منطقهٔ مذاب را در طول میله جابجا کنند ناخالصی هائی که در اثر اضافه شدن به فلز اصلی نقطهٔ ذوب آنرا کمتر می کنند (مثلاً با تشکیل اوتکتیک) همراه منطقهٔ مذاب بآخر میله برده می‌شوند و بعکس ناخالصی هائی که اضافه شدن آنها بفلز نقطهٔ ذوب آنرا بالا می‌برد در طول مسیر بجای میمانند ودر نتیجه این دو دسته ناخالصی در دو انتهای مختلف میله جمع شده وسط میله خالص می گردد. برای اینکه ناخالصی ها کاملاً جدا گردند بایستی این عمل ذوب و جابجا کردن را چندین بار و همواره در یک جهت تکرار نمایند وگاهی این عمل را تا ۱۰۰ بار نیز تکرار می کنند. برای اینکه چگونگی جدا شدن ناخالصی ها از فلز روشن گردد دیاگرام تعادل فلزوناخالصی را در دو حالت اصلی بررسی می کنیم :

۱ـ ناخالصی نقطهٔ ذوب فلز اولیه را پائین می‌برد .

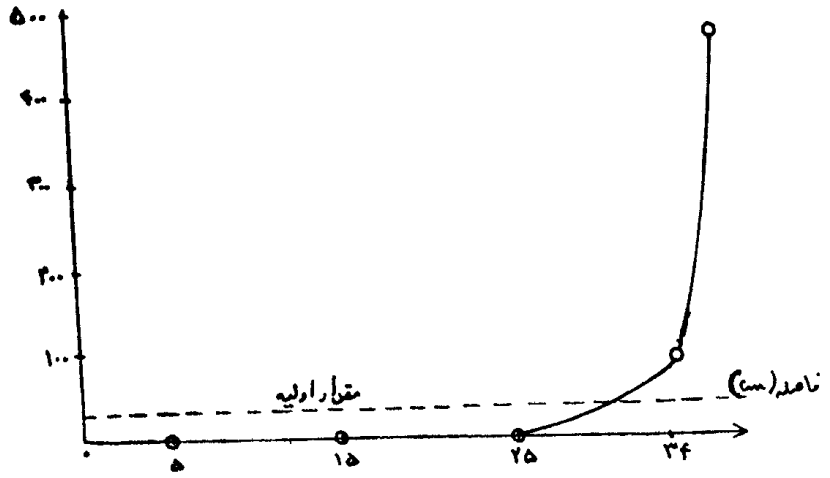
محلولی که دارای C_L از ناخالصی باشد در قسمت بالای لیکیدوس کاملاً مایع است. هنگام



شکل ۱ـ دیاگرام تعادل آلیاژ دوتائی (فلز و ناخالصی) در حالتی که ناخالصی نقطهٔ ذوب فلز خالص را پائین می‌برد .

سرد شدن ، زمانی که بدرجه حرارت T که بلافاصله زیر لیکیدوس است برسد ، انجماد شروع می‌شود . اولین ذرهٔ جامدی که تشکیل می‌شود بلوری از فلز اولیه‌است که محتوی Cs از ناخالصی می‌باشد .ضریب

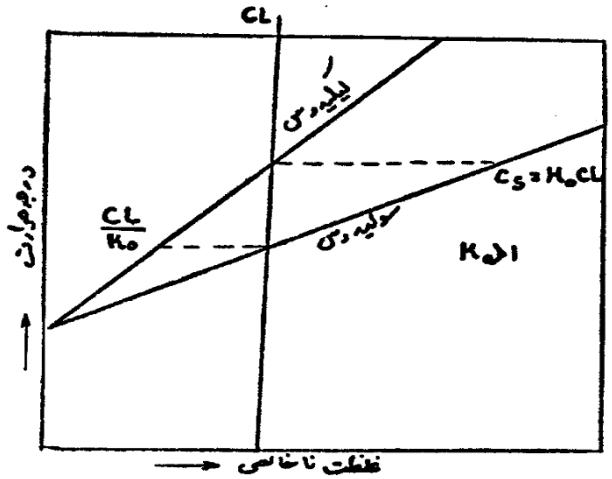
تجمع یا K_0 نسبت $\frac{C_S}{C_L}$ است و چون دراینجا $K_0 < 1$ است بنابراین غلظت ناخالصی در جامدی که تشکیل می‌شود کمتر از مایع باقی مانده است و در نتیجه ناخالصی از جامد بدرون مایعی که با آن در تماس است وارد شده و همراه منطقهٔ مذاب به پیش می‌رود و بالاخره غلظت‌ناخالصی‌درمایعی که در آخرین مرحلهٔ انجماد وجود دارد $\frac{C_L}{K_0}$ است. در شکل ۲ که توزیع ناخالصی نقره را در میله‌ای از قلع بعداز ۹ بار تکرار عمل ذوب منطقه‌ای نشان می‌دهد می‌بینیم که ناخالصی عملاً بانتهای مسیر برده شده است.



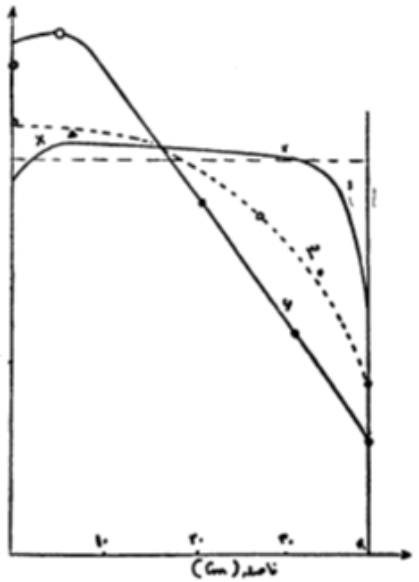
شکل ۲- تغییرات غلظت نقره در میله‌ای از قلع برحسب فاصله از سر میله و بعداز ۹ بار تکرار

۲ـ ناخالصی درجه حرارت ذوب فلز را بالا می‌برد .

در اینحالت که $K_0 > 1$ است غلظت ناخالصی در جامدی که در اولین لحظهٔ انجماد تولید می‌شود $Cs = K_0 C_L$ و بیشتر از غلظت ناخالصی در فلز مذاب اولیه یا C_L می‌باشد. بعکس غلظت ناخالصی در مایعی که در مراحل آخر وجود دارد $\left(\text{یعنی } \frac{C_L}{K_0} \right)$ کمتر از فلز اولیه است (شکل ۳). در اینحالت ناخالصی در قسمتهای اول میله (سر) بتدریج بجای می‌ماند و غلظت ناخالصی در قسمت‌مذاب بتدریج کمتر می‌شود. شکل ٤ منحنی توزیع ناخالصی آنتی‌موان را در طول میله‌ای از قلع بعداز چند بار تکرار عمل ذوب منطقه‌ای نشان می‌دهد و می‌بینیم که این ناخالصی بتدریج در سرمیله بجای مانده است. ناخالصی‌های دستهٔاول را ناخالصی‌های «مستقیم» و ناخالصی‌های دستهٔ دوم را ناخالصی‌های غیر مستقیم می‌نامند.



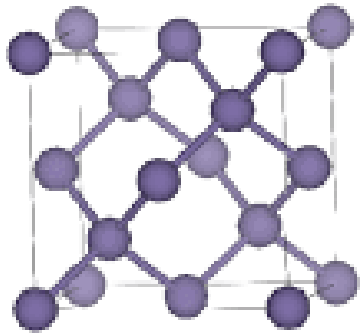
شکل ۳- دیاگرام آلیاژ دوتائی (فلز-ناخالصی) در حالتی که ناخالصی نقطهٔ ذوب را بالا می‌برد.

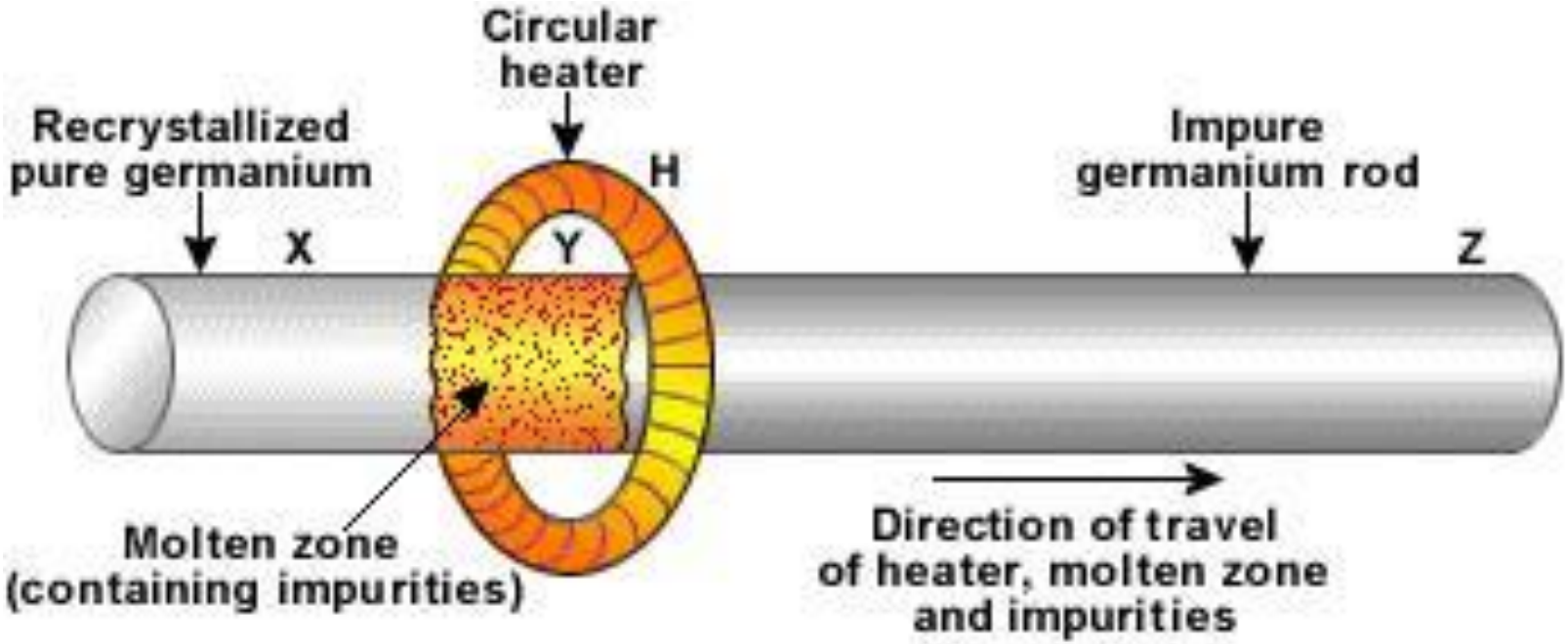


شکل ٤- توزیع ناخالصی آنتی‌موان در میله‌ای از قلع بعداز چند بار تکرار ذوب منطقه‌ای.

ژرمانیم مثالی از تصفیه منطقه ای

- ژرمانیم عنصری سخت و به رنگ سفید مایل به خاکستری است که دارای درخشش فلزی و ساختار بلوری همانند الماس می‌باشد.
- توجه به این نکته ضروری است که ژرمانیم یک‌نیمه هادی با ویژگی‌های الکتریکی بین فلز و عایق می‌باشد و ناخالصی روی خواص الکتریکی آن تاثیر می گذارد بنابراین تصفیه منطقه ای این فلز مهم است.
- روش‌های تصفیه منطقه‌ای باعث تولید ژرمانیمی می شود که فقط دارای یک جز ناخالصی در ۱۰۱۰ جز است.





Zone refining of germanium metal.