

تأثير طرائق الخلط على تجانس مركبات المجموعة III-V

أ.د. محمد راضي محمد د. سارية ذياب محمد م.م. زينب ناصر جميل

قسم العلوم التطبيقية / الجامعة التكنولوجية / بغداد - العراق

الخلاصة:-

في هذا البحث تم استخدام عدة طرائق للحصول على مركب الانديوم انتمونايد InSb ذات المكونات الثابتة ، أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية ترسيب طور ثاني هو الانديوم ، الانتيمون عند تحضير المركب بطريقتي جريان الغازات ، التفريغ وعلى التوالي .

أما طريقتي الاهتزازات والتدوير السريع للأنابيب المغلقة فقد أظهرت فعالية عالية في مجانسة توزيع المكونات لمركب الانديوم انتمونايد والسيطرة على مشاكل الانحراف عن المكونات الثابتة .

The effect of mixing method on the III-V Compounds homogeneity

Prof. Dr. M. R. Mohammad Dr.Sariya D.Mohamed Zeinab N.Gameel

Dep. Of Applied Physics / University Of Technology / Baghdad- Iraq

Abstract:-

In this, research , several methods have been used to prepare the Insb Compounds .

The study of X- ray diffraction shows that there is a second phase which is In, Sb when use gas flow and vacuum methods respectively . However , the vibrational and rotational of the closed ampoules have shown good results for stoichiometry homogeneity of the Insb compounds.

المقدمة :-

يعد مركب الانديوم انتمونايد (InSb) أحد مركبات المجموعة V- III ذات فجوة بحدود 0.17ev عند درجة حرارة الغرفة و بحدود 0.778ev عند التبريد بسائل النتروجين [77K] [1]. وبسبب فجوة الطاقة هذه فقد استخدمت بلورات (InSb) في تحضير الكواشف الضوئية للمنطقة الاشعة تحت الحمراء (3- 5μ m) ، ورتبت كمصفوفة كواشف لزيادة قوة التحليل في الكاميرات الحرارية [2].

التركيب البلوري للمركب (InSb) هو تركيب زنكلاند (Zns) التابع للمجموعة الفراغية الغير متناظرة مركزيا للمكعب (Cubic Noncentro- Symmetric Space Group) ذات قطبية بلورية (Crystallographic Polarity) على امتداد الاتجاهات (111). لذلك يظهر اختلاف واضح بين السطوح (111) المتوازية. حيث السطوح العائدة لذرات الانديوم للمجموعة III تمثل سطوح (A) والسطوح العائدة لذرات الانتيمون للمجموعة V تمثل سطوح (B) [2].

ان أغلبية مركبات III-V عند درجة الانصهار محررة مكونات متطايرة (Volatile Component) تؤدي إلى انحراف المركب عن المكونات الثابتة [مركب ذات نسبة مكونات ذرية ثابتة (1:1,1:2,2:3)] مما يؤثر سلباً على الخواص البصرية والكهربائية للمركبات [3]. حيث يتحول مركب (InSb) من مركب نقي إلى مركب مشوب بشوائب مانحة [(n-type) (Donor Impurity)] عند زيادة نسبة In ومشوب بشوائب قابلة [(P-type) Acceptor Impurity] عند زيادة نسبة Sb [4]، علاوة على التأثير السلبي على النوعية البلورية (Crystalline Quality) حيث تولد الزيادة في المنصهر نويات بلورية جديدة أو ربما يقنص الزائد في القضيب الصلب (Ingot Solid) لتكوين طور ثاني [5].

الجانب العملى والاجهزة المستخدمة :-

لقد تم تحضير مركب InSb ذو النسب الثابتة بتقنيتين أساسيتين :

1- تقنية أنموذج InSb فى الحيز المفتوح .

أولاً : طريقة الجفئات المفتوحة لجريان الغازات المحيطة
a- تم ترتيب المنظومة كما فى الشكل (1).

b- تم تصنيع جفئات من الكرافيت النقى ذو هيئات أسطوانية لأبعاد (15×15 mm) كما موضح فى الشكل (2).

c- تم تهيئة خليط من أوزان الأندسيوم والأنتيمون المنقى ولنسب ذرية مئوية (50:50%). حيث تم غسل المواد بالمحاليل الحامضية المخففة (HCl + H₂O) ثم بالماء اللاأيوني الجارى وبعد تجفيف المواد بالهواء الجاف.

d- تم تنظيف الجفئات بحامض (HCl) المخفف ثم تغسل بالماء اللاأيوني الجارى وتجفف فى فرن مفرغ الى (10⁻³ mbar) ودرجة حرارة (400 °C) ولمدة ساعة واحدة.

e- تثبت جفنة الحشوة فى وسط الحجرة، وتفرغ المنظومة إلى (10⁻³ mbar) مع ضخ خليط من غازي

(Ar + H₂) خلال عملية التفريغ لغسل الحجرة، ثم يضخ خليط الغازات وبمعدل جريان (1 L/min) حتى نهاية التجربة

f- يبرمج الفرن فى ضوء المخطط الحرارى للمركب InSb داخل المنظومة الموضحة فى الشكل (1) وحسب الآتي :

$$\begin{array}{l} \text{R.T} \xrightarrow{350\text{ }^{\circ}\text{C/h}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{ h}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{350\text{ }^{\circ}\text{C/h}} 540\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2\text{ h}} \\ 540\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-10\text{ }^{\circ}\text{C/h}} 500\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\hspace{10em}} \text{R.T} \end{array}$$

g- يستخرج مركب InSb من الجفنة بلطف ويقطع إلى شرائح بسمك (2 mm) لإجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) وطيف الامتصاص الذري (AAS).

ثانياً : طريقة الجفئات المفتوحة تحت الفراغ

تعاد خطوات تحضير مركب InSb الموضحة فى أولاً مع استمرارية تفريغ المنظومة إلى (10⁻³ mbar). يستخدم البرنامج الحرارى المعد فى أولاً ويقطع المركب إلى شرائح لإجراء الفحوصات والقياسات المطلوبة.

2- تقنية أنموذج InSb في الحيز المغلق:

أولاً : طريقة تدوير الأنابيب المغلقة تحت ضغط غاز الأركون

a- تصنع أنابيب من الكوارتز النقي لأقطار (8-10 mm) وأطوال (80-100 mm)، وتهيئ أوزان من خليط الأندسيوم والأنتيمون ولنسب ذرية مئوية (50:50%). تغسل الجفئات والحشوة بالماء اللاأيوني ثم تجفف، تفرغ الأنابيب إلى (10-5 mbar) وتغسل بغاز (Ar) ولنقاوة (99.999 %) وتعبئ لضغط (100 mbar) وتغلق بلهب أو كسجين – استيلين، يلحم قضيب الكوارتز الصلد وطول (15 mm) وكما مبين في الشكل (3).

b- يُقرن قضيب الأنبوبة مع عمود السحب المعدني للمنظومة الميكانيكية كما موضح في الشكل (4). تدور الأنبوبة المغلقة لمعدلات دوران تتراوح بين (50-80 rpm) خلال مرحلة الانصهار.

$$RT \xrightarrow{350\text{ }^{\circ}\text{C}/h} 730\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2h} 730\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-500\text{ }^{\circ}\text{C}/h} 540\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2h} 540\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{-10\text{ }^{\circ}\text{C}/h} 500\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{\text{يغلق مجهز قدرة}} R.T$$

c- يصهر مركب InSb خلال البرنامج الحراري الآتي :-

تخفض درجات الحرارة من (730 °C → 540 °C) خلال (23 min) ذلك بقطع التشغيل الكهربائي للفرن مع تدفق ماء بارد في الأنابيب النحاسية عند طرفي الفرن وجريان غاز N₂ على طول الجفنة لتصريف الحرارة.

d- يستخرج المركب من الأنبوبة ويغسل ويهيئ للفحوصات والقياسات كما في الفقرة (1-3-4).

ثانياً : طريقة اهتزاز الأنبوبة المغلقة

تستخدم الطريقة الموضحة في الفقرة أولاً ما عدا الفقرتين الآتيتين :

a- تغلق الأنبوبة المغلقة تحت فراغ (10-5 mbar).

b- تهتز الأنبوب المغلقة في داخل الفرن بمعدل (7vib/min) باستخدام جهاز الاهتزاز (Fritschla borgeratebian) بدلاً من منظومة التدوير الميكانيكية.

ان جميع النماذج التي تم تحضيرها بالطرق الاربعة سابقة الذكر قد تم قياس حيود الاشعة السينية (XRD) بواسطة استخدام مطياف حيود الاشعة السينية نوع (Philips PW 1840) والذي تم توليد الاشعة السينية ذات الطول الموجي (1.54 Å) من هدف نحاسي بواسطة تعجيل الالكترونات نحو الهدف عند تسليط فرق جهد مقداره (40Kv).

اما نسب مكونات المركبات فقد تم قياسها بواسطة استخدام جهاز قياس طيف الامتصاص الذري نوع (PYE- Unicom) .

النتائج والمناقشة:-

مما لا شك فيه أن لطرائق تحضير مركب (InSb) أثر واضح في انحراف المركب عن المكونات الثابتة، وبالتالي على الخصائص الكهربائية للمركب. يبين الشكلان (5)، (6) أنماط حيود الأشعة السينية لمركب (InSb) والذي تم تحضيره بطرائق مختلفة حيث يلاحظ في الشكل (5) ترسيب طور ثاني Second phase هو Sb, In مع طور مركب InSb عند تحضيره بطريقتي جريان الغازات والتفريغ، على التوالي.

ان سبب ترسيب طور Sb وانحراف المركب عن المكونات الثابتة يعزى إلى تأثير الجاذبية الأرضية على زيادة تركيز الانديوم في أسفل المركب، باعتبار أن كثافة الانديوم (6.92 g/cm^3) أكبر من كثافة الانتيوم (6.45 g/cm^3) [89]. بينما تتطابق أنماط الحيود للمركب InSb في الشكل (6) مع قيم الجدول المرجعي (ASTM) ويلاحظ أيضاً عدم ظهور طور ثاني وهذا ما يثبت ملائمة طريقتي الاهتزاز و دوران الأنبوبة المغلقة في تحضير مركب (InSb) ذات المكونات الثابتة، حيث تساهم الاهتزازات وتدوير الجففات ولمعدلات عالية على إعادة اتحاد المواد المتطايرة للمركب عند درجة الانصهار، وتظهر فعاليتها في التوزيع المتجانس للمكونات خلال المركب [7-8].

والجدول (1) يبين المقارنة بين قيم المسافات البينية (d) المحسوبة وفق معادلة الحيود للأشعة السينية والشدة النسبية (I/Io) لحيود الأشعة من المستويات البلورية للمركب (InSb) المحضر بطرائق مختلفة مع تلك القيم المثبتة في الجدول المرجعي (ASTM)، حيث يلاحظ اختلاف في قيم (d) لبعض المستويات البلورية للمركب (InSb) الذي تم تحضيره بطريقتي جريان الغاز والتفريغ عن قيم (d) في جدول (ASTM). يعزى ذلك إلى تأثير طرائق التحضير على انحراف المركب عن المكونات الثابتة وترسيب طور ثاني مسبباً إجهادات ميكانيكية على حبيبات متعدد البلورات (polycrystalline) للمركب .

كذلك يوضح الجدول (1) تأثير طريقة جريان الغازات وطريقة التفريغ في تغير قيم الشدة النسبية (I/Io) لحيود الأشعة السينية لمركب (InSb) بالمقارنة مع الجدول القياسي (ASTM) للمركب. حيث ترتفع (I/Io) للمستوى (110) بمقدار (100) وتنخفض بمقدار (41) عند المستوي (111) عند تحضير المركب بطريقة جريان الغازات وتختفي ذروات الحيود للمستويات (400)، (331) عند تحضيره بطريقة الفراغ. يعزى هذا التغير في الشدة النسبية إلى تأثير طرائق تحضير المركب في توجه الحبيبات المتعددة من توجيه عشوائي تام (Random Orientation) إلى توجه مفضل (Preferred Orientation) [7].

تتقارب الشدة النسبية للمستويات البلورية وقيم (d) مع قيم الجدول (ASTM) لحيود الأشعة السينية لمركب (InSb) والذي تم تحضيره بإحدى الطريقتين الاهتزازات أو تدوير الأنبوبة المغلقة. يلاحظ خلال الأشكال (6-5) ارتفاع الشدة المنعكسة من مستويات (InSb) الذي تم تحضيره بالأنبوبة الدوارة بالمقارنة مع طريقة الاهتزاز وان هذه النتائج تشير إلى أهمية الطريقة الدوارة في الحصول على مركب (InSb) ذات التوزيع المتجانس وكما تم الإشارة إليها في بحوث سابقة [8-9].

اما الشكل (7) فيوضح تأثير طرائق تحضير مركب (InSb) في الانحراف المركب عن المكونات الثابتة وبالتالي على تغير قيم ثابت الشبكة بالمقارنة مع قيم الجداول (ASTM).

حيث يلاحظ في الشكل (7) انحراف المركب بمقدار (600 ppm) نحو الأنتيمون عند استخدام طريقة جريان الغازات وانحرافه بمقدار (400 ppm) نحو الأندسيوم عند تحضير المركب بطريقة التفريغ، بينما تقترب المكونات نحو النسب الثابتة عند استخدام طريقة الأنايب المغلقة.

إن انحراف مركب (InSb) عن المكونات الثابتة يؤدي إلى توليد عيوب بلورية مثل، تجمع فقاعات في مواقع الشبكة بسبب نقصان إحدى المكونات، احتلال ذرات المكونات الزائدة مواقع بينية في الشبكة مسببة اتساع موضعي، استبدال ذرات المكونات الزائدة مواقع ذرات لنوع آخر في الشبكة [8]. كل ذلك يقود إلى تولد انفعالات في الشبكة البلورية وبالتالي يؤثر في تغير قيم ثابتة الشبكة. أما سبب زيادة أو انخفاض قيم ثابت الشبكة عن القيمة في الجداول القياسية (ASTM) فيمكن تفسيره على أساس اختلاف الأقطار الأيونية للأنتميمون والأندسيوم حيث تقدر قيمة نصف قطر كل من أيون Sb وأيون In (2.29Å) و (0.51Å)، على التوالي في مركب (InSb) ذات ثابت شبكة ± 6.47877 (0.00005Å) [11-10].

الاستنتاجات :

من خلال النتائج التي تمت مناقشتها فان طريقة الاهتزاز تظهر اهميتها في تخفيض تركيز الانحراف نحو الأنتمون والى (300 ppm)، بينما تظهر فعالية طريقة دوران الأنابيب المغلقة ولمعدلات عالية (50-80 rpm) على تجانسية توزيع المكونات في المركب والسيطرة على مشاكل انحراف مركب (InSb) عن المكونات الثابتة .

وعلى العموم فأن نتائج هذا البحث اكدت افضلية طريقتي الاهتزاز والدوران على كل من طريقتي جريان الغازات والتفريغ من ناحية تجانسية توزيع المكونات والانحراف عن المكونات الثابتة .

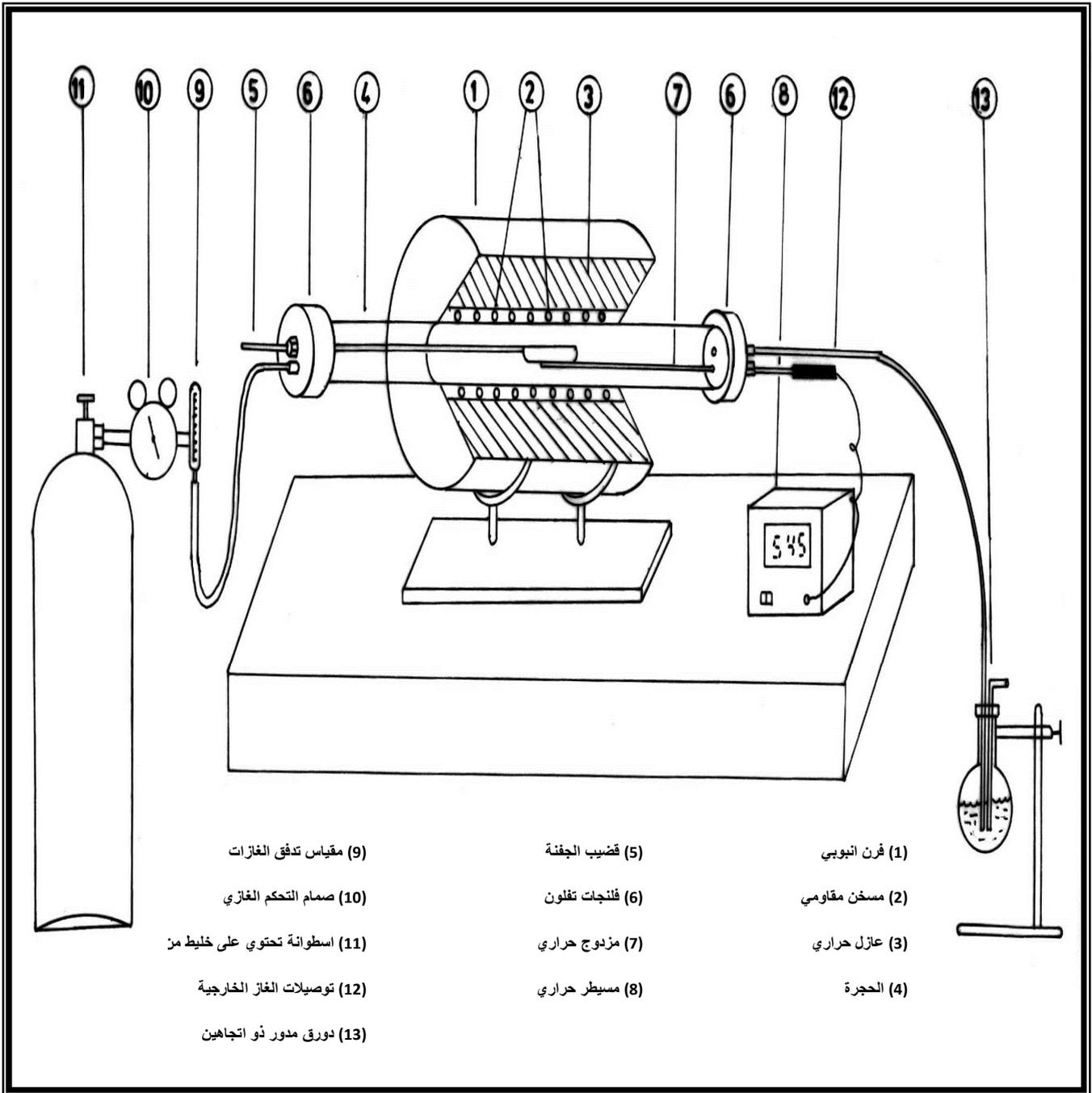
-:References المصادر

1. C.Sea ; Ian Frigaard (A Semi – Analytical Model for Insb Crystal Growth) July 2003.
2. Hyun D. Park , S.M. prokes , M.E. Twigg, Yong Ding ,Zhong lin wong (Growth of high Quality , epitaxial Insb nano wires)School of Material science and Engineering Gorgia institute of technology Jan. (2007).
3. www.Wikipedia project (Indium (III) antimonide) , (2008).
4. J. L. Pautrat, J. APP, Phys. Vol. 53 No. 12 P. 8668(1982).
5. F. A. Kroger "The Chemistry Of Imperfect Crystals" Pub. Wily New York (1964).
6. A. Hirata, J. Appl. Electromagnetic Of Mechanics Vol. 10 (1999) P. 527 – 530.
7. J. C. Brice "Growth Of Crystals From The Metal" Pub. North - Holland Company (1973).
8. Y. Hayakaw J.Crystal Growth Vol. 163 P. 220 – 225(1996).
9. I. TARJAN "Laboratory Manual On Crystal Growth" Arrangement With UNESCO (1972).
10. R. K. Willardson "Semiconductors And Semimetals" Vol. 4, Pub. Academic Prees New York (1968).
11. V. S. Avduyevsky "Manufacturing In Space Processing Problems And Advances" MIR Publishers (1985).

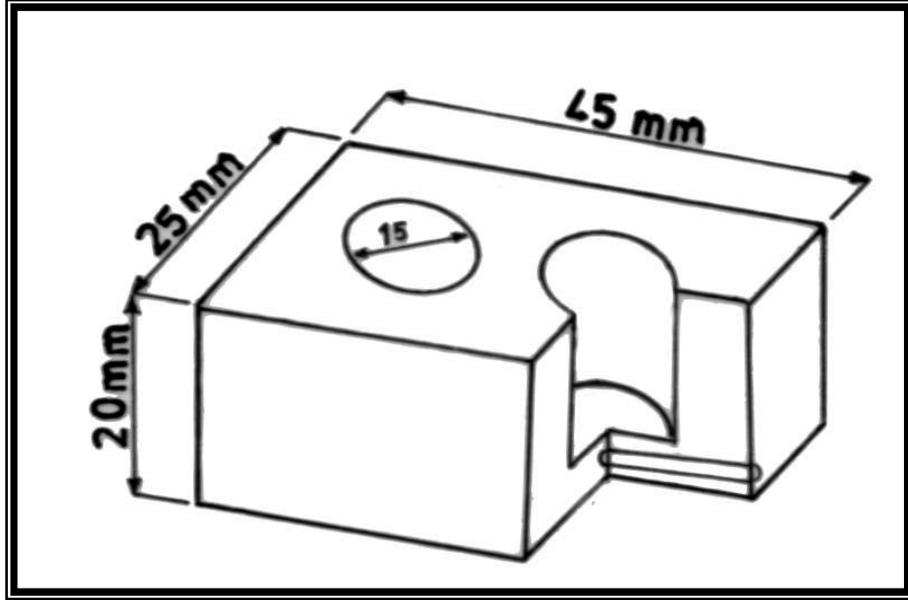
الجدول (1) يبين تغير قيم المسافات البينية (d) والشدة النسبية (I/I₀)

لحيود الأشعة السينية لمركب InSb كدالة لطرائق التحضير

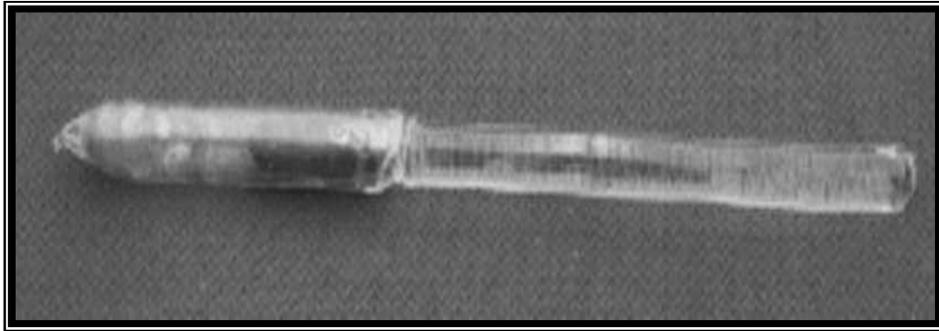
جدول ASTM المستوي			طريقة جريان الغازات			طريقة التدوير			طريقة الاهتزازات			طريقة الفراغ		
2θ°	d(A°)	I/I ₀	2 θ°	d(A°)	I/I ₀	2 θ°	d(A°)	I/I ₀	2 θ°	d(A°)	I/I ₀	2 θ°	d(A°)	I/I ₀
plane														
(111)	3.74	100	23.7	3.752	41	23.74	3.7463	100	23.79	3.739	100	23.8	3.7369	100
(110)	2.290	80	39.3	2.295	100	39.32	2.2904	80	39.35	2.288	80	39.42	2.2859	44
(311)	1.953	55	46.46	1.9537	4.7	46.48	1.9526	55	46.5	1.9527	50	46.5	1.9521	19
(400)	1.620	16	56.76	1.6212	11	56.78	1.6207	15	56.83	1.620	15	56.84	1.6191	-
(331)	1.486	20	62.46	1.4863	15	62.48	1.4858	20	62.50	1.485	21	62.5	1.4854	-
(422)	1.323	25	71.22	1.3234	12	71.24	1.323	25	17.28	1.323	25	71.26	1.3228	14



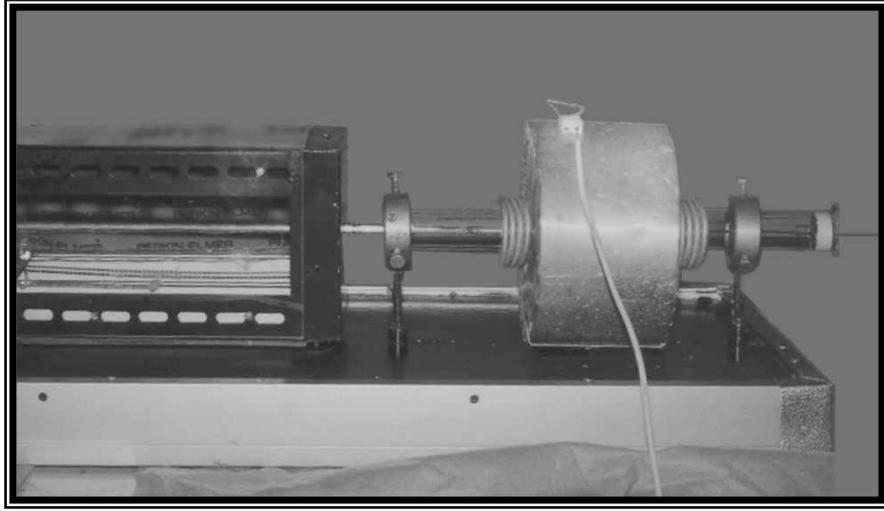
الشكل (1) مخطط منظومة جريان الغازات



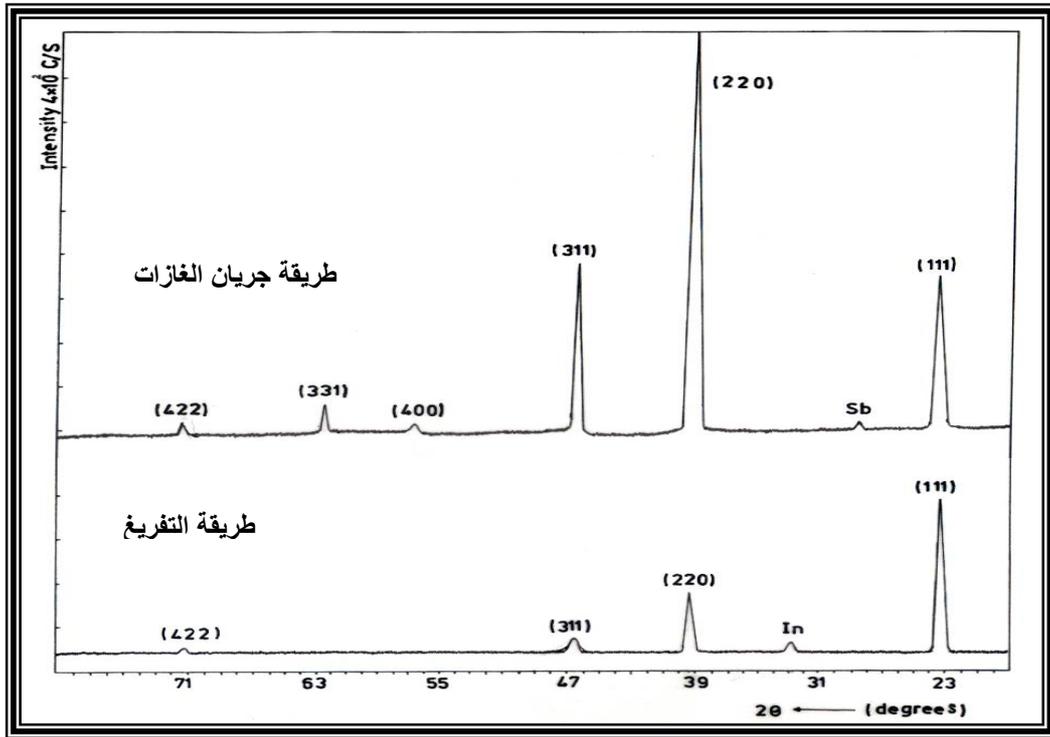
الشكل (2) أبعاد جفنة الكرافيت المستخدمة في تحضير مركب InSb



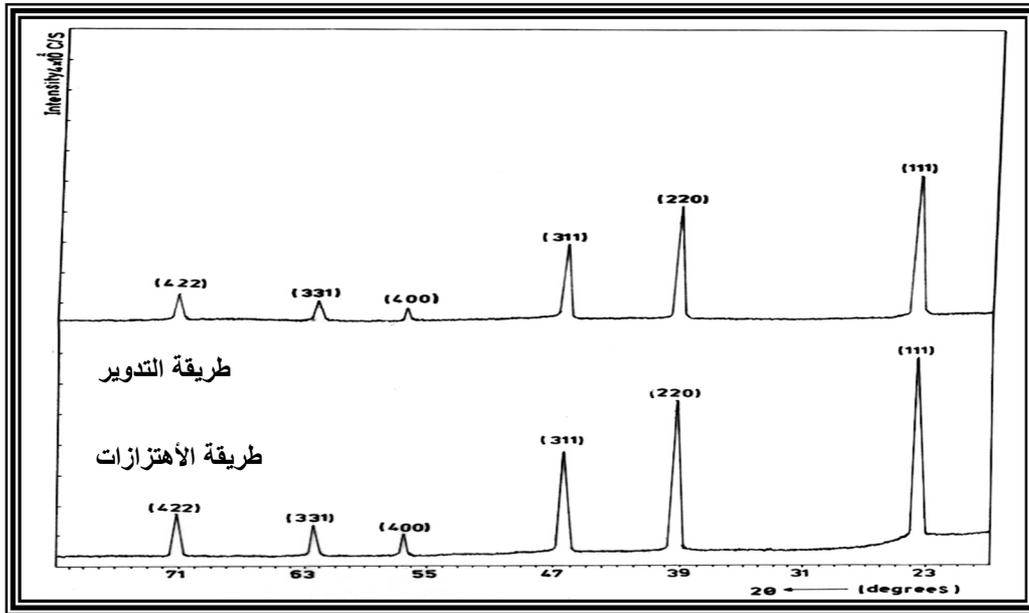
الشكل (3) أنبوبة InSb المغلقة في غلاف الكوارتز



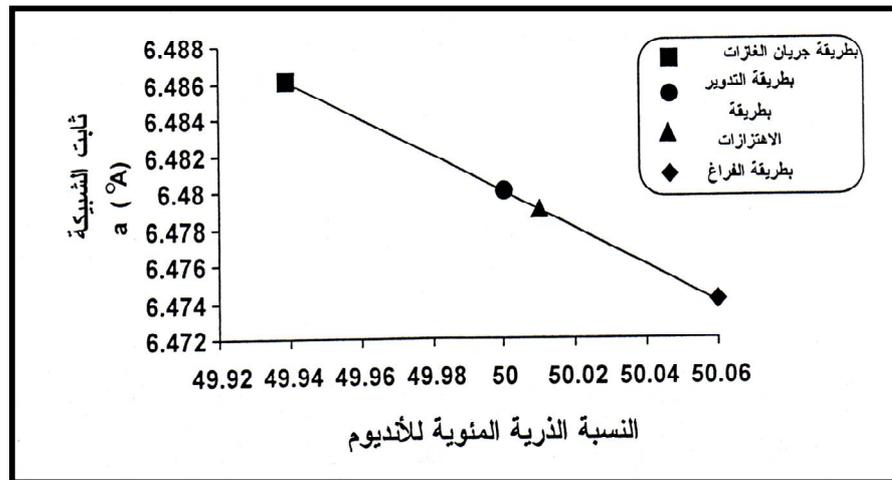
الشكل (4) يوضح جهاز تحضير مركب InSb بطريقة تدوير الأنابيب المغلقة



الشكل (5) حيود الأشعة السينية لمركب InSb المحضر بطريقة الجفئات المفتوحة



الشكل (6) حيود الأشعة السينية لمركب InSb المحضر بطريقة الأنبوبة المغلقة



الشكل (7) تأثير طرائق تحضير مركب InSb في تغير قيمة ثابت الشبكة والنسب الذرية المنوية للأنديموم

