الفصل الأول

المقدمة و المسح المرجعي و الهدف من البحث

Introduction , Literature survey , Aim of the Present work

(1-1) مقدمة

(1-1) Introduction

تمثل أشباه الموصلات العمود الفقري للصناعات الإلكترونية الحديثة ولقد حققت صناعة أشباه الموصلات في السنوات الأخيرة نمواً غير مسبوق , جعلها الصناعة الأكبر بين كافة الصناعات الأخرى عالميا وأصبحت هذه الصناعة هي التي تقود التقدم والتطور التقني في الاقتصاد العالمي .

ومع التقدم المطرد في تكنولوجيا أشباه الموصلات فإن الأجهزة والمعدات والآلات المطورة والحديثة المعتمدة على تقنية أشباه الموصلات, أخذت مكانها وازداد انتشارها وأصبحت هي السمة البارزة للمتطلبات العصرية نظراً لما تتميز به من خصائص وسمات مميزة.

والملفت للنظر أن هذه الاكتشافات أعطت دفعة كبيرة للاهتمام بمواد البلورات على نطاق تكنولوجي واسع وعلى الأخص بلورات أشباه الموصلات للاستفادة من مميزاتها الفريدة , مما جعل العلماء وخبراء التكنولوجيا في العالم يتطلعون إلى عهد جديد من تكنولوجيا بلورات أشباه الموصلات تعتمد على تطوير وإنتاج نوعيات جديدة من البلورات وحالياً يتم بحماس شديد ومتزايد التعاون بين علماء الفيزياء والكيمياء وخبراء التكنولوجيا من أجل تصنيع وابتكار مواد بلورية من أشباه الموصلات .

نظرة سريعة لواقع البلورات المنماة في العالم طبقاً لأحدث الإحصاءات نجد أن 60% من هذا الإنتاج هو لبلورات أشباه الموصلات و هذا يعكس مدى الأهمية التطبيقية لهذه المواد .

لم تعد تطبيقات البلورات شبه الموصلة خيالاً علميا, بل أصبحت حقيقة واقعة ولم تقتصر تطبيقاتها على فرع من العلوم بل إن تطبيقاتها دخلت جميع ميادين الحياة الحديثة.

تعتبر تقنية بلورات أشباه الموصلات عند اكتشافها ثورة صناعية جديدة , وقد انتقلت بالفعل تقنيات بلورات أشباه الموصلات من مختبرات الأبحاث إلى المجال التطبيقي , بل قفزت تطبيقاتها العملاقة إلى كل مجالات الحياة , وقد غيرت تلك التكنولوجيا الواعدة كثيراً من حياة البشر على كوكب الأرض بل امتدت تطبيقاتها إلى الفضاء الخارجي وساعدت على الوصول إلى سطح القمر والكواكب الأخرى واكتشاف أسرارها . لذا كان البحث عن مواد جديدة شبه موصلة بلورية ذات كفاءة عالية وخصائص مميزة يمليها عليها التطور التقني بهدف تحسين وتطوير الصناعات الالكترونية أهم المشاكل التي تواجه العلماء والباحثين لتحل محل مواد أشباه الموصلات التقليدية , مما شجع العلماء والباحثين وخبراء التكنولوجيا إلى الاتجاه إلى دراسة مركبات أشباه الموصلات الثلاثية الشالكوجنيدية المحتوية على الثاليوم .

ومما لا شك فيه أن هذه المواد ستكون الأوسع انتشاراً والأكثر استخداماً في القرن الحالي . لذا اتجهت أنظار العلماء وخبراء التكنولوجيا وغيرهم إلى إجراء دراسات مكثفة على تلك المركبات.

ونحن في عالمنا العربي نستطيع أن نقول حان الوقت كي نبدأ من حيث انتهى الآخرون , وجاء الوقت الذي نقول فيه للدول المتقدمة أنكم لا تتربعون على عرش العلم في هذا العالم لوحدكم , فنحن قادمون بإذن الله و بقوة .

(2-1) المسح المرجعي

(1-2) Literature survey

المركبات شبه الموصلة الثلاثية الشالكوجنيدية المحتوية على الثاليوم والتي لها الصيغة الجزيئية $A^{111}B^{111}C^{VI}$ Ternary thallium chalcognide semiconductor نالت اهتمام العلماء والباحثين في الآونة الأخيرة ويرجع ذلك إلى الطبيعة الخاصة لهذه المركبات , كما أن هذه المركبات جذبت إليها الانتباه لما لها من تطبيقات عديدة ومفيدة نظرا للدراسات المستفيضة التي أجريت عليها بينما مركبات الثاليوم الشالكوجنيدية الثلاثية التي لها الصيغة العامة $TlAB_2$ حيث: (A:As,Sb,Bi, and B: Te,Se,S) حظيت باهتمام ورعاية الباحثين وخبراء التكنولوجيا انطلاقاً من أهميتها البالغة لما تتميز به من خواص وصفات محسنة واعدة تسمح لها بالاستخدام في الكثير من المجالات التطبيقية .

في عام 1971م ظهرت باكورة الإنتاج العلمي عن تلك المركبات حيث تمت دراسة على الخواص الضوئية والكهروضوئية للمركبات $TlBiS_2$,$TlSbS_2$, $TlAsS_2$ في صورة أغشية رقيقة قام بنشرها فينوفا Voinova وفي نفس العام ظهرت مقالة لنفس المؤلف فينوفا Voinovaعن الخواص الكهروحرارية للمركبات$TlBiS_2$, $TlBiSe_2$, $TlBiTe_2$ في صورة غشاء رقيق .

في العام التالي 1972م قام بالاتنك Palatnik بدراسة عن التركيب البنائي وبعض الخواص الفيزيائية للمركب $TlBiS_2$.

كشف الباحث بولشرونادز ورفاقه Polychroniadis et al عن وجود عيوب بلورية لعينات أحادية التبلور من المركب $TlBiTe_2$ المحضر في صورة غشاء رقيق حيث لاحظوها باستخدام الميكروسكوب الالكتروني الماسح Transmission electron microscope (TEM) وتم الإعلان عن ذلك في مقالاتهم التي ظهرت عام 1976م.

الخواص الكهربائية تناولها بالدراسة كل من فالاسيادس وزميله ايكونوميو Valassiades and Economou حيث قاما بإجراء قياسات كهربائية على بلورة أحادية من المركب $TIBiTe_2$ وظهرت دراستهم في البحث المنشور عام 1980م.

تم إنماء بلورة أحادية بحجم مناسب adequate size باستخدام تقنية بريجمان المعدلة من المركب ثاليوم – بزموث –ثنائي التيليريوم . كما تم التعرف على المركب الناتج وتحديد نقطة انصهاره باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية X-Ray Powder Analysis والتحليل الحراري التفاضلي DTA , أجرى ذلك بولوشرونادس وزميلة ستويمنس Polychroniadis and Stoemenos كما أشارا إلى ذلك في مقالتهما عام 1981م . وفي عام 1983م أفصح بوبوفتش ورفاقه Popovich et al عن تمكنهم من استخدام حيود الأشعة السينية والتحليل الحراري التفاضلي والتحليل التركيبي الدقيق Micro structural analysis في استنباط منحنى الاتزان الطوري Phase diagram الذي يحتوي على مركبين ثنائيين هما TI_2Te-Bi_2Te_3 واستنتجوا أن نقطة انصهار المركب $TIBiTe_2$ هي 520°C مما أزال اللبس والغموض المحيطين بهذا المركب .

تمكن بوبوفتش ومجموعه من زملائهPopovich et al من إجراء محاولة لدراسة الموصلية الفائقة Superconductivity للمركب $TIBiTe_2$ ثاليوم – بزموث –ثنائي التيليريوم عن طريق قياس اعتماد القابلية المغناطيسية على درجة الحرارة The Temperature Dependence of Magnetic susceptibility of $TIBiTe_2$ باستخدام مجال مغناطيسي تتراوح شدته من (0,05إلى 1,5 تسلا) وتم الإعلان عن ذلك في مقالتهم المنشورة في عام 1984م .

في العام التالي نُشر بحث بواسطة باراسكيفوبولوس Paraskevopoullos أشار فيه إلى التوصل إلى نموذج بسيط ومناسب لنطاقات الطاقة في المركب شبه الموصل $TIBiTe_2$.

تم تحضير المركب $TlBiSe_2$ في صورة أحادية التبلر ذات حجم مناسب وتم التعرف عليها بواسطة حيود الأشعة السينية والميكروسكوب الإلكتروني بواسطة تويبكتسس ورفيقة بولوشرونادس Toubektsis and Polychroniadis وأوضحا في بحثهما المنشور عام 1987م أن المركب $TlBiSe_2$ ذو تركيب معيني Rhombohedral وثوابت الشبكة البلورية له هي : a = 6.162 Å and α = 87.21Å .

أستطاع متساس وآخرون Mitsas et al تحضير المركب $TlBiSe_2$ في صورة غشاء رقيق ودرسوا خواصه شبه الموصلة عن طريق قياس الامتصاص الضوئي له وأثبتوا أن ظروف التحضير تؤثر على التركيب الدقيق للمركب وعلى نوعية سطح الغشاء الناتج وبالتالي تؤثر على خواصه ، كما أشاروا في هذه المقالة المنشورة عام 1993م إلى أنه على الرغم من التطبيقات المتنوعة والمتزايدة لهذا المركب ، إلا أنه لا توجد دراسة مكثفة لتأثير ظروف الإنماء على التركيب البنائي والخواص الإلكترونية للمركب $TlBiSe_2$ حتى الآن . كما تمكنت نفس المجموعة البحثية بقيادة متساس Mitsas et al من دراسة صفات المنطقة البينية للنمو المتراص للغشاء الرقيق للمركب $TlBiSe_2$ تحت ظروف إنماء مختلفة The interfacial region of epitaxial $TlBiSe_2$ then film باستخدام طيف الانعكاس في المنطقة تحت الحمراء والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (TEM) وتم رصد تلك النتائج في المقالة العلمية المنشورة في عام 1999م .

نجح إستيرلا وزملائه Estrella et al في عام 2002م في تكوين غشاء رقيق من مركب الثاليوم - بزموث – ثنائي الكبريت بسمك 200 nm باستخدام الترسيب الكيمائي وتم التأكد من الناتج باستخدام حيود الأشعة السينية XRD وأمكن تعيين اتساع النطاق المحظور للمركب $TlBiS_2$ فوجدت تساوي 0.15 eV باستخدام طيف الامتصاص الضوئي.

أجرى شفشنكو ورفاقه Shevchenko et al عام 2002م دراسات على تأثير المجال على الإلكتروليت للمحلول الصلب المكون من $TIBiS_2$ ، $TIBiSe_2$ لإيجاد الخواص الكهربائية السطحية وبارامترات النطاق .

في المقالة العلمية المنشورة عام 2003م بواسطة كيروساكي ورفاقه Kurosaki et al عن الخواص الفيزيائية الحرارية للمركب $TIBiTe_2$ Thermo physical Properties استطاع المؤلفون قياس السعة الحرارية لعينات عديدة التبلر من المركب وذلك بواسطة مسعر حراري تفاضلي ماسح Differential Scanning Calorimeter (DSC) كما استطاعوا إجراء قياسات حرارية أخرى مثل معامل التمدد الحراري Thermal Expansion Coefficient ، درجة حرارة ديباي ، التوصيل الحراري ، أيضاً درجة حرارة الانصهار وأوجدوا العلاقة بين تلك الخواص .

وفي نفس عام 2003م أجرى نفس المؤلفين كيروساكي ورفاقه Kurosaki et al قياسات للخواص الكهروحرارية لعينات عديدة التبلر من المركب $TIBiTe_2$.

في البحث المنشور عام 2003 تمكن اناجنوستوبولس ومجموعته Anagnostopoulos et al من عمل خليط من المركبين $TIBiS_2$ ، $TIBiSe_2$ بنسب مختلفة و قاموا بتعيين بعض الخواص الكهروفيزيائية السطحية له .

في عام 2005 أجرى بوبوفتش Popovich قياسات للخواص الكهروحرارية للمركب$TIBiS_2$ المطعم بسبيكة من كبريتات الرصاص ووجد أن سبيكة كبريتات الرصاص PbS حسنت من كفاءة تحويل الطاقة الكهروحرارية حيث زادت قيمة الاستحقاق الكهروحراري Figure of merit.

في الدراسة التي أجراها بابابنلي ومجموعته Babanly et al في بحثهم المنشور عام 2006 تمكنوا من دراسة منحنى الاتزان الطوري للنظام Ag-TI-Bi-Se وذلك باستخدام الأشعة السينية

والتحليل الحراري التفاضلي واستطاعوا التعرف على وجود المركب $TlBiSe_2$ والمركب Tl_9BiSe_6 وأن درجة حرارة التبلر لهما 980 K , 785 K على الترتيب .

النظام شبه الثلاثي Tl_2Se-AgTlSe-$TlBiSe_2$ Quasi-Ternary System تم فحصة بواسطة التحليل الحراري التفاضلي DTA , حيود الأشعة السينية XRD , التحليل التركيبي الدقيق وأيضا قياسات القساوة الدقيقة لهذا النظام Micro hardness وتم تسجيل تلك النتائج في المقالة العلمية الصادرة في عام 2007 بواسطة فريق البحث السابقين بقيادة بابابنلي ومجموعته Babanly et al.

وفي عام 2008م قام هوانج وماهنتي Hoang and Mahanti بإجراء بحث نظري على التركيب الالكتروني electronic structures لمركبات الثاليوم من المجموعة III-V-VI_2 الشالكوجنيدية الثلاثية واستطاعا تحديد عناصر التركيب البلوري للمركبات الثلاثية $TlBiTe_2$ حيث وجدا أن , a = 4.534 Å , c = 23.512 Å وبالنسبة للمركب $TlBiSe_2$ له الثوابت البلورية التالية a = 4.264 Å , c = 22.478 Å بينما المركب $TlBiS_2$ له التركيب ذو عناصر الشبيكة a = 4.096 Å , c = 22.845 Å بينما القيم التجريبية هي للمركب $TlBiTe_2$ a = 4.527 Å ، c = 22.118 Å وللمركب $TlBiSe_2$ هي a = 4.24 Å ، c = 22.33 Å بينما للمركب $TlBiS_2$ هي a = 4.104 Å ، c = 21.93 Å والتركيب البلوري للمركبات الثلاثة هو من النوع المعيني rhombohedral . وفي عام 2009م تمكن كوزما وآخرين Kozma et al من إجراء دراسات على النظام $SnSe_2$-$TlBiSe_2$-Bi_2Se_2 باستخدام حيود الأشعة السينية والتحليل الحراري التفاضلي حيث أن دراستهم أعطت صورة واضحة عن المخطط الفراغي ومنحنى الاتزان الطوري للمركب $TlBiSe_2$.

استطاع يي وزملاءه Yu et al في عام 2010م نشر مقالة عن المركب الثلاثي الشالكوجنيدي $TlBiSe_2$ وأعلنوا فيه إجرائهم دراسات طيفية عن التركيب البنائي لشرائط الطاقة باستخدام طيف الانبعاث الضوئي والاستقطاب المغزلي .

وفي نفس العام 2010م تمكن شين و رفاقه Chen et al من إجراء دراسات لطيف الانبعاث الضوئي للمركبين $TIBiSe_2$, $TIBiTe_2$ واستطاعوا تحديد شكل التركيب الالكتروني البنائي لهما.

وفي نفس العام أيضاً تم أجراء دراسة نظرية على الارتباط المغزلي المداري القوي للمركبات الشالكوجنيدية الثلاثية بواسطة لن ومجموعته Lin et al حيث أثبتت توقعات حساباتهم الأولية أن المركبات التالية $TIBiSe_2$, $TIBiTe_2$ من النوع ذو الشبيكة المعينية الترتيب .

كما أجرى اريميف ورفاقه Eremeef et al في عام 2010م دراسة نظرية أيضاً على المركبات الثلاثية الشالكوجنيدية ذات الصيغة $TI\text{-}V\text{-}VI_2$ ومنها المركبات $TIBiTe_2$, $TIBiS_2$ وتم في هذه الدراسة تحديد مناطق الطاقة لهذه المركبات وأيضا التركيب البنائي لها .

(3-1) الهدف من البحث

(1-3) Aim of the present work

- تؤكد التجارب أن التقدم الحضاري للأمم مرهون بالدرجة الأولى بنوعية البحث العلمي فيها، ونحن نعيش في عصر تتعاظم فيه التطلعات إلى بحث علمي جيد ، لما يمكن أن يؤديه من دور في دعم مسيرة التقدم الحضاري للمجتمع وتحقيق التواجد له على خريطة العالم الجديد.
- وأصبح التوجه إلى تطوير البحث العلمي ضرورة تفرضها التحديات والمستجدات العصرية السريعة والمتلاحقة التي يمر بها عالمنا المعاصر، ولهذا تختص الدول المتقدمة والنامية على السواء على تعظيم دور البحث العلمي باعتباره قاطرة التقدم والمدخل الأساسي لمجتمع المعرفة .
- لم يحظ علم بهذا الكم من التطبيقات المتلاحقة مثلما حظي علم أشباه الموصلات حيث أصبح واضحاً الآن انه معيار دقيق لتقدم الأمم.
- يأتي علم أشباه الموصلات في مقدمة العلوم الرائدة التي أدت إلى تطوير البشرية ، فهو الذي وضع القواعد الراسخة في معظم ما تحقق للإنسانية من قفزات تكنولوجيه متلاحقة ، فلا أحد ينكر إسهام علم أشباه الموصلات في التقدم العلمي الهائل الذي نعيشه في عصرنا الحديث . فيرجع الفضل في التطور التقني سواء في أبحاث الفضاء وثورة الاتصالات والمعلومات والأجهزة العلمية والمنزلية الحديثة وبدائل الطاقة وغيرها إلى التقدم في أبحاث أشباه الموصلات مما يغري بالبحث العلمي في هذا المجال .
- مع التقدم التكنولوجي الهائل في الاتجاه الرامي إلي البحث عن مواد شبه موصله غير تقليديه تتميز بالكفاءة العالية والصفات المميزة والخواص المحسنة لاستخدامها في التكنولوجيا المتطورة في عصر ثورة المعلومات والاتصالات حيث أصبحت التكنولوجيا الالكترونية غير قادرة على الوفاء بالاحتياجات المتزايدة والمتعددة والمعاصرة للمتطلبات التي يمليها عليها

التطور التكنولوجي ، ولذا كان تطوير وتحديث التقنيات القائمة وابتكار تقنيات جديدة ضرورة ملحه سعت لها كل الدول المتقدمة .

- ويعد الاختيار السليم للمواد شبه الموصلة المناسبة أمراً ضرورياً لصناعة الأجهزة الالكترونية الحديثة التي تتميز بالكفاءة والجودة العالية ، وهذه المهام لا يمكن أن تحل إلا بالمعرفة العميقة لخصائص المواد شبة الموصلة ، وتؤدي دراسة الخصائص الفيزيائية لأشباه الموصلات إلى تحديد مميزاتها لدى استخدامها في المجالات التطبيقية المتعددة .
- يتوقع الخبراء والعلماء المهتمين بالبحث عن مواد شبة موصله جديدة أن تفتح طائفة من أشباه الموصلات المكونة من ثلاث عناصر وخاصة مركبات الثاليوم الثلاثية الشالكوجنيديه آفاقاً جديدة ذات تطبيقات هامه مما ينعكس على القدرات الخاصة في تحديث وتطوير المعدات التكنولوجية الحالية ولتفي باحتياجات الابتكارات الجديدة وبناء على الأهمية الكبيرة لهذه المركبات فإن هدف هذه الدراسة هو إنماء مركبين من مركبات الثاليوم الشالكوجنيديه الثلاثية التي على الصورة $A^{III}B^{V}C_2^{VI}$ في صورة متبلرة ودراسة الخصائص الفيزيائية لها.
- مما لاشك فيه أن الجانب التطبيقي يعد من الجوانب المهمة في تنفيذ أي خطة بحثية ، الهدف منها بناء الشخصية العلمية المتخصصة والتي نحن في أمس الحاجة إليها في هذا الوقت ، الذي يتزاحم فيه الجميع للحصول على المعرفة والاستفادة منها في إعداد كوادر متخصصة ومدربة ومؤهله تدعم المسيرة العلمية في بلادنا العربية .
- يتضح من العرض الموجز لما توصلنا إليه من أبحاث منشورة على مركبات الثاليوم الثلاثية الشالكوجنيدية الملاحظات التالية :

1. حظيت مركبات الثاليوم الشالكوجنيديه الثلاثية والتي لها الصيغة $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ باهتمام الباحثين ونالت القسط الوافر من الدراسة والبحث بينما مركبات الثاليوم الشالكوجنيديه الثلاثية

والتي لها الصيغة $A^{111}B^{V}C_2^{V1}$ لم تأخذ الاهتمام والرعاية البحثية الكافية وتحتاج إلى مزيد من البحث والدراسة .

2. معظم الدراسات والبحوث التي نشرت على مركبات الثاليوم الشالكوجنيديه من عائلة $A^{111}B^{V}C_2^{V1}$ توضح أن هناك قصور شديد في دراسة خواصها الفيزيائية وهناك جدل علمي لم يحسم بعد في تحديد ملامح هذه المركبات .

3. الدراسات التي أجريت على المركبات الثلاثية الشالكوجنيديه المحتوية على الثاليوم التي لها الصيغة الكيميائية $TIAB_2$ حيث أن : (A: AS,Bi,Sb,and B:Se,S,Te,) في مجملها على أغشيه رقيقه وقليل منها على صورة بلورية وشملت الخواص التركيبية لها وهناك ندرة في الأبحاث التي تتناول معظم الخواص الفيزيائية لهذه المركبات .

4. الأبحاث والدراسات مستمرة ومتواصلة حتى وقتنا الحاضر على المركبات الثلاثية ثنائية الشالكوجنيد مما يعكس اهتمام العلماء والباحثين بالدراسة في هذا المجال .

5. هذه المركبات تعتبر ماده خصبه للباحثين وتحتاج إلى مزيد من الدراسة والبحث للكشف عن الخصائص المميزة والبارامترات الأساسية بهدف إلقاء الضوء وتحديد الملامح التي تعطي صورة جليه عن تلك المركبات مما يؤدي إلى تعميق فهمها وبالتالي دخولها إلى المجال التطبيقي المناسب .

- ومن هذا المنطلق وحرصاً على الجانب التطبيقي في مجال فيزياء أشباه الموصلات انبثقت فكرة هذا البحث ، وذلك لمواكبة التطور العلمي العالمي ولكي نساهم في بناء صرح الحضارة للبشرية بما يحتويه هذا البحث من أفكار وتقنيات ونتائج على درجة عالية من الأهمية ليس فقط في المجال البحثي ولكن في المجال التطبيقي ولمسايرة التقدم العلمي واللحاق بالتطور

التكنولوجي كان لزاماً علينا أن نسير في نفس الاتجاه حيث أن هذه المركبات تعتبر جديدة وذات أهميه خاصة في كثير من التطبيقات العملية الواعدة .

- رغم أن الدخول في مجالات تحضير البلورات من المصهور مجال صعب ويحتاج إلي وقت وصبر ودقه ومهارة إلا أن المردود الإيجابي للناتج يجعل الدخول في ذلك الحقل متعه وفائدة كبيرة ، وتمثل قياسات الموصلية الكهربائية المستمرة وظاهرة هول والقوة الدافعة الكهروحرارية (ظواهر انتقالية Transport phenomena)أحد أهم الطرق وأكثرها دقه وحساسية لدراسة السلوك الفيزيائي الحقيقي لتلك المواد ، ومن هنا كان هدف هذا البحث هو دراسة تلك الظواهر بالإضافة إلى ظاهرة القطع والتوصيل على البلورات المنماة معملياً وتعتبر هذه الدراسة على تلك البلورات المنماة دراسة جديدة غير مسبوقة في مجملها .