الفصل الأول

المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث

Introduction, literature review and aim of the present work

(١-١) المقدمة

(1-1) Introduction

برزت علوم وتقنيات أشباه الموصلات في العقدين الأخيرين كواحدة من أهم المجالات العلمية الرائدة وأصبحت ذات أهمية عظمى في جميع المجالات المتقدمة التي تتنافس عليها الدول العظمى منذ فترة طويلة مثل علوم الفضاء والطاقة المتجددة والنظيفة وعلوم الحاسبات والالكترونيات وتقنية المعلومات بل أن تطبيقاتها شملت جميع مناحي الحياة المعاصرة ، جاءت الثورة الكبيرة والانتشار الواسع لهذا العلم بعد الاكتشاف الهام للترانزستور والدوائر المتكاملة .

لقد ظهر مجال أشباه الموصلات حاملا معه طاقة تنشيطية وتحفيزية للباحثين والعلماء وخبراء التكنولوجيا من دول شتى ومن تخصصات مختلفة . ويعتبر علم فيزياء أشباه الموصلات هو العماد والزنبرك الدافع في تحقيق التقدم العلمي والتكنولوجي للعصر الذي نعيش فيه ، ويستفاد منه كمفتاح رئيسي في تحديد ورسم الاختيارات وفي تنفيذ الاستراتيجيات التطويرية لمعظم الصناعات وعلى الأخص الالكترونية منها . وتعتبر تقنيات أشباه الموصلات عند اكتشافها ثورة صناعية جديدة.

لم تعد تطبيقات البلورات شبه الموصلة خيالا علميا ، بل أصبحت حقيقة واقعة ولم تقتصر تطبيقاتها على فرع من العلوم بل أن تطبيقاتها دخلت في كل ميادين الحياة الحديثة .

وقد انتقلت بالفعل تقنيات بلورات أشباه الموصلات من مختبرات الأبحاث ، بل قفزت تطبيقاتها العملاقة إلى كل مجالات الحياة ، وقد غيرت تلك التكنولوجيا الواعدة كثيرا من حياة البشر على كوكب الأرض بل امتدت إلى الفضاء الخارجي وساعدت على الوصول إلى سطح القمر والكواكب الأخرى واكتشاف أسرارها .

ونحن في عالمنا العربي نستطيع أن نقول لقد 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 .

في مقدمة المواد التي تحتاج إلى دراسة والتي تنتمي إلى طائفة أشباه الموصلات تلك التي تضمها مجموعة الانديوم الشالكوجنيدية والتي تتألف من ثلاث عناصر وقد اكتسبت هذه المركبات أهمية خاصة بعد اكتشافها لأهميتها التطبيقية ، ولاستمرار الحصول على نتائج مشجعة من دراسة هذه المركبات الثلاثية يتجه الباحثون باستمرار إلى كشف المزيد من أسرار السلوك الفيزيائي لها . ونظرا لأهمية هذا النوع من أشباه الموصلات فإن هناك توجه كبير على مستوى مراكز الأبحاث سواء في الجامعات أو الشركات المصنعة والمعاهد المتخصصة من أجل دراسة خصائص هذه المواد من النواحي الفيزيائية والتطبيقية عن طريق التصنيع أو إجراء القياسات الكهربية والضوئية أو غيرها من الخواص الفيزيائية .

وتعتبر المواد شبه الموصلة من العائلة $A^3B^3C_2^6$ من أهم المواد ذات الاستخدامات المختلفة في المجالات الالكترونية والهندسية . من ذلك كان ولابد من بذل مجهودات بحثية كثيرة لتحسين وفهم خواصها .

(١-٢) المسح المرجعي

(1-2) literature review

أشباه الموصلات الثلاثية الشالكوجنيديه Ternary Chalcogenide Semiconductor والتي لها الصيغة $A^3B^3C_2^6$ نالت اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة (Allakhverdiev 1999) ,(Godzhoev at el 2004),(Gürbulak at el 2000)

(Hanias at el 1992),(Qasrawi and Garonly 2005), (Sastry at el 1988),(Seyidov at el 2006),(Vinogradov at el 1979),(Vytautas at el 2006),(Yuksek and Gasanly 2005)
ويرجع ذلك إلى الطبيعة الخاصة لهذه المركبات ، حيث أن لها تركيب من النوع الطبقي والتسلسلي layered and chain structures كما أن هذه المركبات جذبت الانتباه إليها لما لها من تطبيقات عديدة ومفيدة.

نظرا لاستخداماتها الواسعة في المجالات التكنولوجية الالكترونية المتقدمة والهامة ويرجع ذلك إلى أن خواصها الكهربية والضوئية توحي بإمكانية استخدامها في التطبيقات العملية في مجال أجهزة الالكترونيات الضوئية optoelectronics التي تستخدم في تخزين المعلومات رقميا على أقراص بصرية مدمجة ، وفي مجال الاتصالات البصرية والنشر والطباعة وعمليات التوجيه والتحكم في مجال أسلحة الليزر الموجه وأجهزة الإنذار المبكر والتحكم في الطائرات التي تطير بدون طيار والكواشف الضوئية والخلايا الشمسية وغير ذلك من التطبيقات الحديثة والمبتكرة .

بعض من عائلة هذا النوع من البلورات لها الصيغة الكيمائية $GaInX_2$ حيث (X= S , Se or Te) كانت ومازالت موضع اهتمام العلماء والباحثين . وتعرف هذه المجموعة بمركبات الانديوم ثنائية الشالكوجنيدية . المركبات الثلاثية من هذه الطائفة يمكن اعتبارها مكونة من مركبين ثنائيين A^3C^6 ، B^3C^6 بنسبة ١:١ وكمثال لذلك المركب $GaInTe_2$ يتكون من مركبين ثنائيين مرتبين على الصورة GaTe –InTe .

سنبدأ الآن باستعراض ما تم انجازه من دراسات على اثنين من المركبات الثلاثية الشالكوجنيدية المحتوية على الانديوم وهما $GaInTe_2$ ، $GaInSe_2$.

أول دراسة على المركبات الثلاثية المحتوية على ثلاث مكونات وتعتبر مواد شبه موصلة حديثة من النوع $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ ومنهم المركبات $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ قام بها جوسينف وفريقه البحثي Guseinov et al (1967) حيث استطاعوا ولأول مرة تحضير هذه المركبات والتعرف على درجة الانصهار لكل مركب واجروا بعض القياسات الفيزيائية الأولية عليها .

في المقالة المنشورة عام (1969) تمكن ميشنسكي وزميله باولينكو Muschinsky and Pawlenko من تحضير المركبين $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ ودرسوا بعض خواصه التركيبية .

واستطاع جوسينف مع فريق بحثي آخر (1970) Guseinov et al من التعرف على منظومة من المركبات الثلاثية الشالكوجنيدية المحتوية على عناصر من المجموعة الثالثة والسادسة من الجدول الدوري والتي لها تركيب مشابه لتركيب المركب شبه الموصل الثنائي TlSe ومنهم المركب $GaInTe_2$ حيث تم تحضيره في صورة أحادية التبلر وقاموا بتعيين بعض الثوابت الفيزيائية له .

تمكن فسكاكس ورفاقه (1976) Viscakas et al من تحضير المركب $GaInTe_2$ مع مجموعة أخرى من المركبات المعقدة ثم اجروا عليها قياسات لاعتماد الموصلية الحرارية heat conductivity على درجة الحرارة في مدى واسع من درجات الحرارة وفي اتجاهات بلورية مختلفة ، كما درسوا التركيب البلوري وحددوا بعض ثوابت الشبيكة البلورية $a = 3.361$ Å, $c = 7.332$ Å للمركب $GaInTe_2$.

أجرى ساليف وزميله سافاروف (1981) Salaev and Saforov دراسات على الخواص الضوئية وخاصة الانعكاس الضوئي في المنطقة تحت الحمراء من الطيف على المركب البلوري $GaInTe_2$.

في دراسة أجراها ديزاروس وآخرين (1985) Deiseroth et al أعلنوا عن قيامهم بتحضير المركبين $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ في صورة أحادية التبلر وأوضحوا أن لهما تركيب من النوع المتسلسل Chain structure وأجروا دراسات على التركيب البنائي لهما باستخدام الأشعة السينية وتم تحديد ثوابت الشبيكة $a = 8.051$ Å , $c = 6.317$ Å للمركب $GaInSe_2$ وللمركب $GaInTe_2$ هي $a = 8.412$ Å , $c = 6.875$ Å .

الارتباط بين الذرات والمسافة بينها للمركبات ذات التركيب التسلسلي من طراز TlSe ومنهم المركبين المختارين للدراسة $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ تمت مناقشته بواسطة جانيك وهوفمان (1990) Janiak and Hoffmann.

استطاع جودزيف ورفاقه Godshaev et al من تحديد الملامح الرئيسية لثوابت الشبيكة للمركب الثلاثي الشالكوجنيدي جاليوم – انديوم – ثنائي التيرليوم .

وفي دراسة أعدها جودزيف وآخرون Godzhaev et al (1990) ونشر في المقالة العلمية عام (1995) عن التمدد الحراري لسبيكة من النظام $GaInTe_2$ –$TlInTe_2$ في المدى الحراري من درجة حرارة النيتروجين السائل حتى 400K .

تمكن ديفاني وزملاه Devaney et al (1990) من استخدام المركب $GaInSe_2$ كأحد عناصر الخلايا الشمسية Solar Cells عالية الكفاءة .

أجرى كامالي Kamali (1997) دراسة الموصلية الضوئية في نظام يحتوي المركب $GaInTe_2$ في صورة غشاء رقيق بهدف استخدامه كمادة موصلة ضوئية في الخلايا الكهروضوئية لأجهزة أشباه الموصلات .

وفي دراسة قام بها مبارك وزملاه Mobarak et al (1997) عن المركب $GaInSe_2$ في صورة أحادية التبلر تم الإعلان عن استخدام الميكرسكوب الالكتروني الماسح ذو قوة تفريق عالية high – resolution transmission electron microscopy (HRTEM) وبعض الطرق الأخرى في دراسة التركيب البلوري للمركب كما قاموا ببعض القياسات الضوئية والكهربية حيث أثبتوا أن ثوابت الشبكة هي $a = 8.002$ Å , $c = 6.537$ Å .

استطاع فيتوليز ومجموعته عام Feutelais et al (1997) من دراسة منحنى الاتزان الطوري للنظام Ga-In-Te .

كما قام مبارك مع نفس المجموعة البحثية Mobarak et al (1998) بنشر مقالة عن دراسات قاموا بها على المركب البلوري الثلاثي الشالكوجنيدي شبه الموصل $GaInTe_2$ عن التركيب البلوري باستخدام تقنيات مختلفة منها حيود الأشعة السينية (XRD) وطيف الالكترونات الضوئية للأشعة السينية X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) وأثبتوا أن ثوابت الشبيكة البلورية هي $a = 8.463$ Å, $c = 6.931$ Å كما أجروا قياسات على الضيائية الضوئية Photoluminescence (PL) للمركب $GaInTe_2$.

ومن جهة أخرى قام بإجراء الحسابات الديناميكية الحرارية للمحتوى الحراري في النظام Ga-In-Te بلاشنيك وكلوز Blachnik and Klose (2000) واستخدما تلك الحسابات في تقدير منحنى الاتزان الطوري للأنظمة متعددة المكونات والتي تحتوي على عنصر شالكوجنيدي .

استطاع فريق بحث بقيادة شايكن Chaiken et al (2002) من إجراء بعض التجارب مستخدما مركبات الانديوم الشالكوجنيدية والجاليوم الشالكوجنيدية ومركبات الانديوم – جاليوم الشالكوجنيدية كوسط تخزين معلومات عالي الكثافة Ultra-high density data storage media في صورة غشاء رقيق لتكوين منطقة تخزين لإنتاج نبضات كهربائية عندما تتعرض للإشعاعات كهرومغناطيسية أو عندما تتعرض لإشعاع الكتروني، وكانت المركبات $InGaTe_2, InGaSe_2$ من ضمن المجموعة التي اشتملت عليها الدراسة .

في عام (2003) تمكن جوليان وزميله هيرورو Guillen and Herrero من تحضير غشاء رقيق من $In_xGa_ySe_z$ مع تغيير النسب وقياس تأثير درجة الحرارة .

وفي عام (2009) نشر مبارك Mobarak مقالة علميه عن بعض الخواص الكهربائية والكهروحرارية للمركب $GaInSe_2$.

وفي أحدث دراسة نشرت عام (2010) تمكن جوجايف ورفاقه Gojaev et al من تحضير المركب البلوري $GaInTe_2$ بطريقة بريجمان وأجرى عليه دراسات عن ظاهرة الكهربائية الإجهادية Piezoelectric effect.

بعد استعراضنا لما توصلنا إليه من أبحاث منشورة على المركبين$InGaTe_2$, $InGaSe_2$ يمكن استخلاص الملاحظات التالية :

١. الدراسات التي أجريت على كلا المركبين أكدت في مجملها على وجود كلا المركبين $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ في صورة صلبة مستقرة .

٢. البحوث التي تناولتها الدراسات المنشورة شملت تركيبها البلوري وبعض الخواص التركيبية الأخرى . وحتى الأبحاث التي أجريت على بعض الخواص الكهربائية والكهروحرارية فهي نادرة

ولا تعطي الانطباع الكامل عن ماهية السلوك الفيزيائي ولا يمكن الاعتماد عليها للدخول في المجال التطبيقي ويجب تأكيدها أو نفيها أو أبراز مدى تعارضها وتفسير ذلك تفسيرا مقبولا .

٣. هناك قصور شديد بل ندرة في معرفة الخواص الفيزيائية لهذين المركبين وتحديد الملامح المميزة لهما ، مما يؤكد مدى الحاجة إلى دراسة هذين المركبين .

٤. بالرغم من اهتمام العلماء والباحثين بدراسة المركبات الثلاثية الشالكوجنيدية إلا أن هذين المركبين لم ينالا العناية الكافية والرعاية البحثية لهما مما أدى إلى عدم وضوح في السلوك الفيزيائي لهذين المركبين وغموض في تحديد سماتهما الفيزيائية .

٥. هذين المركبين يعتبران مادة علمية بحثية خصبة للدارسين والباحثين لمعظم الخواص الفيزيائية لهما بهدف إلقاء الضوء وتحديد ملامحهما المميزة التي تؤهلهما للدخول في المجال التطبيقي المناسب .

(١-٣) الهدف من البحث

(1-3) Aim of the present investigation

لقد زاد اهتمام العلماء والباحثين في الآونة الأخيرة في استخدامات جديدة لأشباه الموصلات فقد ساعد التطور السريع في عمليات إنتاج بلورات أشباه موصلات عالية النقاوة على أحداث ثورة في تطبيقات أشباه الموصلات البلورية .

تعتبر الصناعات الالكترونية العمود الفقري للتقدم التكنولوجي في العصر الحديث حيث يعتمد السباق الحاد بين الدول الصناعية المتقدمة على اكتشاف مواد جديدة لها صفات تفوق ما هو متاح في الوقت الحاضر وتفي بالاحتياجات التي يمليها التطور التكنولوجي .

وتمثل أشباه الموصلات حجر الزاوية لهذه الصناعات ، ومن بين أنواع أشباه الموصلات التي نالت اهتمام العلماء في الفترة الأخيرة المركبات الثلاثية من المجموعة الثالثة والسادسة من الجدول الدوري والتي تكون على الصورة $A^3B^3C_2^6$ ومن بين هذه العائلة من البلورات أخذت مركبات الانديوم ثنائي الشالكوجنيد عناية خاصة من العلماء والباحثين .

هذه العائلة من أشباه الموصلات البلورية تضم مجموعة من مركبات ذات تركيب تسلسلي مثل $GaInSe_2$, $GaInTe_2$.

ولمسايرة التقدم العلمي واللحاق بالتطور التكنولوجي فإن هذه المركبات تعتبر جديدة (حيث أنها ما زالت قيد البحث والدراسة) وذات أهمية خاصة في كثير من التطبيقات العملية الواعدة .

وكما هو واضح من خلال المسح المرجعي الذي توصلنا إليه من خلال استعراض للأبحاث والدراسات التي نشرت على المركبين $GaInSe_2$, $GaInTe_2$ أمكن الوصول إلى النقاط التالية التي تحدد الهدف من البحث :

١.انعكس صعوبة الحصول على هذين المركبين على قلة الأبحاث بل ندرتها مقارنة بالمركبات الثلاثية الشالكوجنيدية الأخرى مثل $TlGaTe_2$, $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ التي نالت قسطا وافرا من الدراسة والبحث ، كما اتضح $TlInTe_2$, $TlInSe_2$, $TlInS_2$ مدى الحاجة للدراسة والبحث في هذين المركبين .

٢.معظم الدراسات التي أجريت كانت تختص بالتركيب البلوري والخواص التركيبية الأخرى للمركبين ، وهناك قصور شديد في الدراسات التي تختص بالخواص الفيزيائية لهذين المركبين ، مما يجعل هناك عدم وضوح في السلوك الفيزيائي الحقيقي لها كما أن معظم الثوابت الفيزيائية لم تحدد بعد .

٣.الصفات المبدئية التي تناولتها الدراسات السابقة تشير إلى إمكانية دخول هذين المركبين في العديد من المجالات التطبيقية مما يبشر بمستقبل واعد لهما .

٤.ظهر جليا أن من يُقدم من الباحثين والدارسين للخوض في دراسة هذين المركبين ينال قصب السبق حيث يعتبران مادة خصبة للبحث والدراسة ، حيث أن التطور الدائم للتقنيات والبحث المتواصل على الجودة الأعلى كان لابد من الدفع بمواد شبه موصله جديدة .

لذا كان توجهنا وهدفنا المعلن ذو شقين :

الشق الأول :

هو تحضير هذين المركبين في صورة بلورية نقية باستخدام التصميم الخاص بذلك اعتمادا على تقنية بريجمان .

الشق الثاني :

هو دراسة متكاملة لمعظم الخواص الفيزيائية تشمل الموصلية الكهربية المستمرة وظاهرة هول وتأثرهما بدرجة الحرارة في مدى واسع من درجات الحرارة ثم الانتقال إلى دراسة القدرة الكهروحرارية ، ثم تتبع واستقصاء حدوث ظاهرة القطع والتوصيل والعوامل المؤثرة عليها وعن طريق استخلاص النتائج والبيانات وتحليلها ومناقشتها وتفسيرها في ضوء النظريات والقوانين التي تعالج كل ظاهرة يمكن إلقاء الضوء على الغموض الذي أحاط بالصفات الفيزيائية لهذين المركبين وتعتبر هذه الدراسة ضرورة ملحة لإعطاء بيانات كاملة وواضحة وتعيين البارمترات الأساسية لإبراز السمات الرئيسية وبيانها للكشف عن السلوك الفيزيائي الحقيقي وتحديد الخصائص المميزة والصفات المطلوبة مما يؤدي إلى تعميق فهمها وبالتالي دخولهما إلى المجال التطبيقي المناسب وهذه الدراسة على تلك البلورات المنماه بالطريقة الخاصة بذلك هي دراسة فريدة من نوعها ولم يسبق لأحد أن تطرق إليها من قبل وإضافة علمية في علم مواد أشباه الموصلات .