الفصل الرابع

النتائج والمناقشة *Results and discussion*

(4-1) التعرف على المركب المحضر

(4-1) Identification of the prepared compounds

بعد إجراء عملية التحضير للمركب قيد الدراسة فمن الضروري التعرف عليه وتشخيصه بهدف الحصول على بيانات تؤكد الآتي :

1- أن المركب الناتج بعد التحضير هو نفسه المركب المطلوب تحضيره بالصيغة الكيمائية In_2Te_5 .

2- نقاء المركب وخلوه من وجود أطوار أخرى .

3- التعرف على أن المركب الناتج في طور بلوري نقي وأنه في صورة أحادية التبلر .

لكل ما تقدم أجري فحص للعينات قيد الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية *(XRD)* .

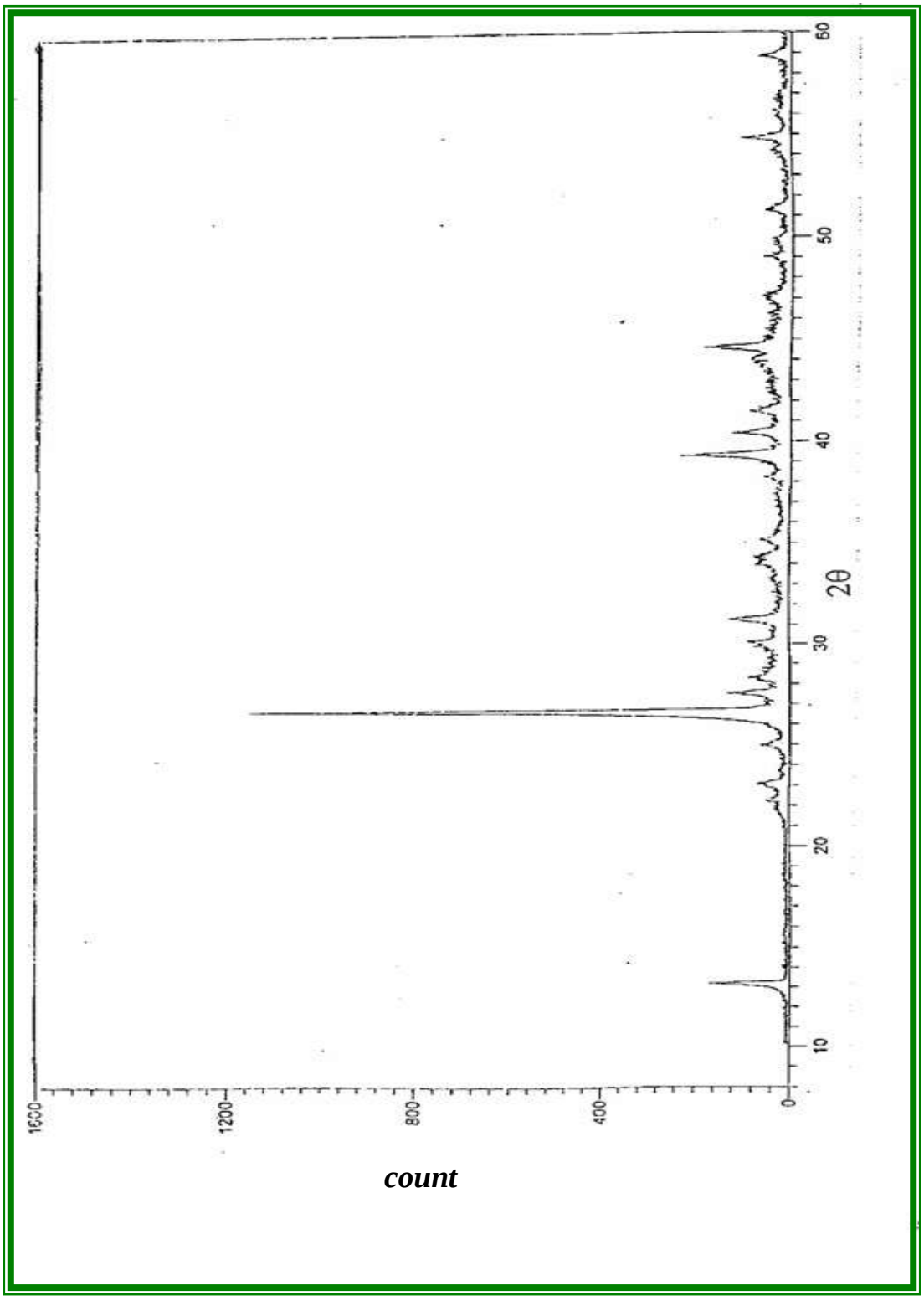
نتائج حيود الأشعة السينية *(XRD)*

مخطط حيود الأشعة السينية للمركب الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 يوضحه شكل (4-1) والذي يُظهر وجود قمم حادة *sharp peaks* مما يوضح أن المركب الناتج في طور بلوري ، كما تمَّ رصد القيم المستنتجة لكل من d و2θ للمركب. من النتائج التي تمَّ الحصول عليها من مخطط حيود الأشعة السينية

ومقارنتها بالقيم المسجلة في البطاقات العيارية *Joint Committe on powder diffraction standards (JCPDS)* الموجودة في كروت المركز الدولي لنتائج حيود الأشعة السينية الصادرة من الهيئة الموحدة للحيود العياري من المسحوق للمركب In_2Te_5 (البطاقة العيارية رقم *01-071-0109*) والتي دونت في الجدول رقم (4-1) ، تمَّ التأكد والتحقق من أن المركب الناتج هو المركب الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 في صورة أحادية التبلر من النوع المعيني وله ثوابت الشبيكة $a=15.630\text{Å}, b=12.765\text{Å}, c=4.441\text{Å}$ وخالي من وجود أطوار أخرى معه (نقي).

بعد التحقق من الحصول على المركب الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 والتأكد من وجوده في طور بلوري نقي ، نستعرض الآن أهم نتائج الخواص الفيزيائية التي تم التوصل إليها والتي تم مناقشتها وتحليلها وتفسيرها في ضوء النظريات والقوانين التي تحكم تلك الظواهر.

تُعطى دراسة الخصائص الانتقالية *transport properties* لأشباه الموصلات مثل الموصلية الكهربائية وظاهرة هول المعلومات اللازمة لاستخدامها في التطبيقات الصناعية وصناعة النبائط الإلكترونية *electronic devices* والدارات المتكاملة *IC integrated circuit* التي تُعتبر صلب الصناعات الإلكترونية المتقدمة والمتطورة مما يُتيح الفرصة لتحديد الاستخدام التطبيقي المناسب من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية لذلك المركب والفهم الجيد له . لذا سنبدأ بدراستهما ثم ننتقل إلى دراسة الظاهرة الانتقالية الثانية ذات التطبيقات الواسعة وهي القدرة الكهروحرارية *(TEP)* وختاماً ننتقل لدراسة ظاهرة القطع والتوصيل *switching phenomena* .



شكل (4-1) يوضح حيود الأشعة السينية للمركب الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5

جدول (4-1) : يوضح قيم (2θ) و(d) المحسوبة والمسجلة في البطاقة العيارية للمركز الدولي لنتائج حيود الأشعة السينية رقم *01-071-0109* للمركب In_2Te_5

Table(4-1) :values of (2θ) and (d) which is calculated and that recorded in JCPDS card NO 01-071-0109 for In_2Te_5

2θ	قيمة d بالأنجستروم	
	المحسوبة *Calculated*	المسجلة في البطاقة العيارية *Recorded in JCPDS card NO 01-071-0109*
13.1	6.75	6.75
22.2	4.00	4.01
26.4	3.37	3.37
27.4	3.25	3.29
28.5	3.13	3.13
32.2	2.78	2.76
34	2.63	2.62
34.4	2.60	2.60
35.1	2.55	2.53
38.2	2.35	2.34
39.1	2.30	2.28
40.3	2.24	2.25

2θ	قيمة d بالأنجستروم	
	المحسوبة *Calculated*	المسجلة في البطاقة العيارية *Recorded in JCPDS card NO 01-071-0109*
41.5	2.17	2.17
44.1	2.05	2.05
44.6	2.03	2.03
47.3	1.92	1.92
49	1.86	1.85
50.1	1.81	1.82
51.2	1.78	1.77
54.2	1.69	1.69
54.9	1.67	1.67
58.9	1.57	1.57

ملاحظة :

أخذت نتائج الأشعة السينية تحت الظروف الآتية:

1. مادة الهدف *target* نحاس *copper* .
2. مادة المرشح *filter* نيكل *nickle* .
3. شدة التيار المار *20 mA* .
4. الجهد المسلط *40 kV* .
5. الطول الموجي للأشعة $\lambda=1.5405$ Å .

معاملات المسح *chart speed parameter* :

أ. سرعة الخارطة *10 mm / min*.

ب. المدى من *5°* إلى *70°*

(4-2) تأثير درجة الحرارة على الموصلية الكهربائية ومعامل هول للمركب In_2Te_5 أحادي التبلر:

(4-2) Influence of temperature on the electrical conductivity and Hall effect for In_2Te_5 single crystal:

تمت قياسات الموصلية الكهربائية المستمرة ومعامل هول في مدى حراري واسع يمتد من درجة *198K* حتى درجة *558K* تحت تفريغ مناسب .

أوضحت نتائج القياس الملاحظات الآتية :

1- أن المركب البلوري In_2Te_5 يسلك سلوك أشباه الموصلات وذلك من خلال تتبع المنحنى الذي يمثل العلاقة بين الموصلية الكهربائية ودرجة الحرارة .

2- أن موصلية العينة تحت الاختبار هي من النوع الموجب *p-type* ، وهذا يعني أن الثقوب لها الصفة الغالبة كحوامل تيار ، بينما الإلكترونات لها الصفة الأقلية وذلك في مدى درجات الحرارة المنخفضة .

3- الموصلية الكهربائية للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 عند درجة حرارة الغرفة هي $14.7\times10^{-2}\ (\Omega\ .\ cm)^{-1}$

4- تظهر المرحلة الانتقالية في المدى الحراري من *373K* إلى *473K* .

5- الموصلية الكهربائية تسلك سلوك موصلية شبه الموصل الذاتي (النقي) في درجات الحرارة المرتفعة .

يُبين الشكل (4-2) رسم لمنحنى تغير الموصلية الكهربائية النوعية(σ) لشبه الموصل البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 تبعا لتغير درجة الحرارة .حيث تمثل قيم σ على

محـــور الإحـــداثيات الرأســـي أمـــا المحـــور الأفقـــي فيعبـــر عـــن مقلـــوب درجـــة الحرارة المطلقة $10^3/T$.

ومن الشكل يتضح ثلاث مراحل على المنحنى :

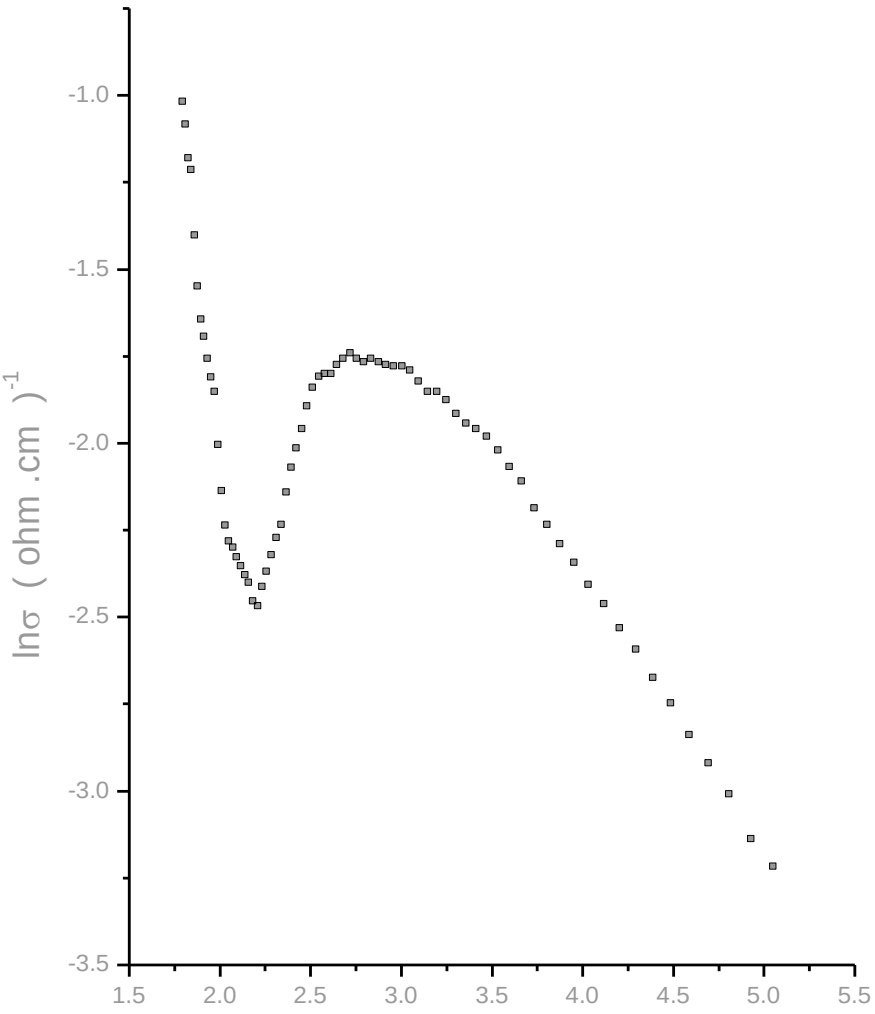
المرحلة الأولى : حيث تشمل المدى الحراري من $198K$ حتى $373K$ ويُلاحـــظ فيهـــا أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلي ارتفاع تدريجي في موصلية شبه الموصل ويرجع الارتفاع الحادث في قيمة الموصلية في تلك المنطقة إلى تنشيط ذرات الشوائب ولذلك يطلـــق عليهـــا منطقة التوصيل بواسطة الشوائب *extrinsic conductivity* حيث تُعـــزى الزيـــادة فـــي الموصلية الكهربائية للمادة إلى حركة الثقوب الموجبة في شريط التكافؤ .

المرحلة الثانية : وتمتد خلال المدى الحراري مـــن $373K$ حتـــى $473K$ ويلاحـــظ فيهـــا انخفاض لموصلية شبه الموصل ويعزى سبب الانخفاض في الموصلية الكهربائية إلى زيادة شدة الحركات التذبذبية لذرات شبه الموصل ،وفي هذه الحالة تتقابل حوامل التيـــار الحـــرة المتحركة مع ذرات شبه الموصل الذي يتذبذب بنشاط كبير وتصطدم معها ، الأمـــر الـــذي يؤدي إلى تذبذبها أو إعاقة حركتها الموجهة مما يؤدي إلى نقص في الحركيـــة مـــع درجـــة الحرارة ونتيجة لذلك ترتفع قيمة المقاومة الكهربائية ρ لشبه الموصل وتنخفض موصليته.

يستمر ذلك الانخفاض في الموصلية حتى الاستنفاذ الكامل لتأين الشوائب وفي هذه الحالة يكون تركيز الثقوب في شبه الموصل من النوع الموجب مساوياً لتركيز الشوائب الآخذة N_a

$$p \approx N_a$$

ودرجة الحرارة التي يتم عندها استنفاذ مناسيب الشوائب تسمى درجة حرارة الاستنفاذ ولذلك تسمى تلك المنطقة منطقة الاستنزاف *exhaustion region* وتسمى أحياناً باســـم المنطقـــة الانتقالية *transition region* ومع الاستمرار في رفع درجة الحرارة يقترب شبه الموصل من حاله شبه الموصل النقي.



شكل (4 - 2) يوضح اعتماد الموصلية الكهربائية على درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5

المرحلة الثالثة : وتشمل المدى الحراري من *473K* حتى *558K* وتسمى منطقة التوصيل الذاتي *intrinsic conductivity* وفي هذه المرحلة تساهم الإلكترونات الموجودة في منسوب التكافؤ *valance level* في الموصلية الكهربائية بانتقالها إلى شريط التوصيل عبر الشريط المحظور، حيث أن الإلكترونات التي تفوق طاقتها طاقة النطاق المحظور ΔE_g تقفز إلى شريط التوصيل وتساهم في الموصلية الكهربائية تاركة ثقوب حرة في شريط التكافؤ وفي نفس الوقت تساهم هي الأخرى في عملية التوصيل . وعلى ذلك يرجع السبب في التزايد الحاد في موصلية شبه الموصل مع زيادة درجة الحرارة في هذه المرحلة إلى زيادة كمية حاملات التيار الذاتية أي الإلكترونات والثقوب مع زيادة درجة الحرارة.

ويلاحظ في المنطقة الأولى أن المعادلة المعبرة عن الموصلية الكهربائية وتغيرها مع درجة الحرارة يعبر عنها بالعلاقة *(2-27)* حيث تناظر تلك المنطقة الموصلية الكهربائية بالشوائب أو الموصلية الكهربائية غير الذاتية *impurity or extrinsic conductivity*. التي ترجع إلى حاملات الشحنة نتيجة لتأين ذرات الشوائب بفعل الحرارة .أمكننا تعيين طاقة تأين الشوائب المكتسبة فوجدت قيمتها تساوي $\Delta E_a = 0.14\ eV$.

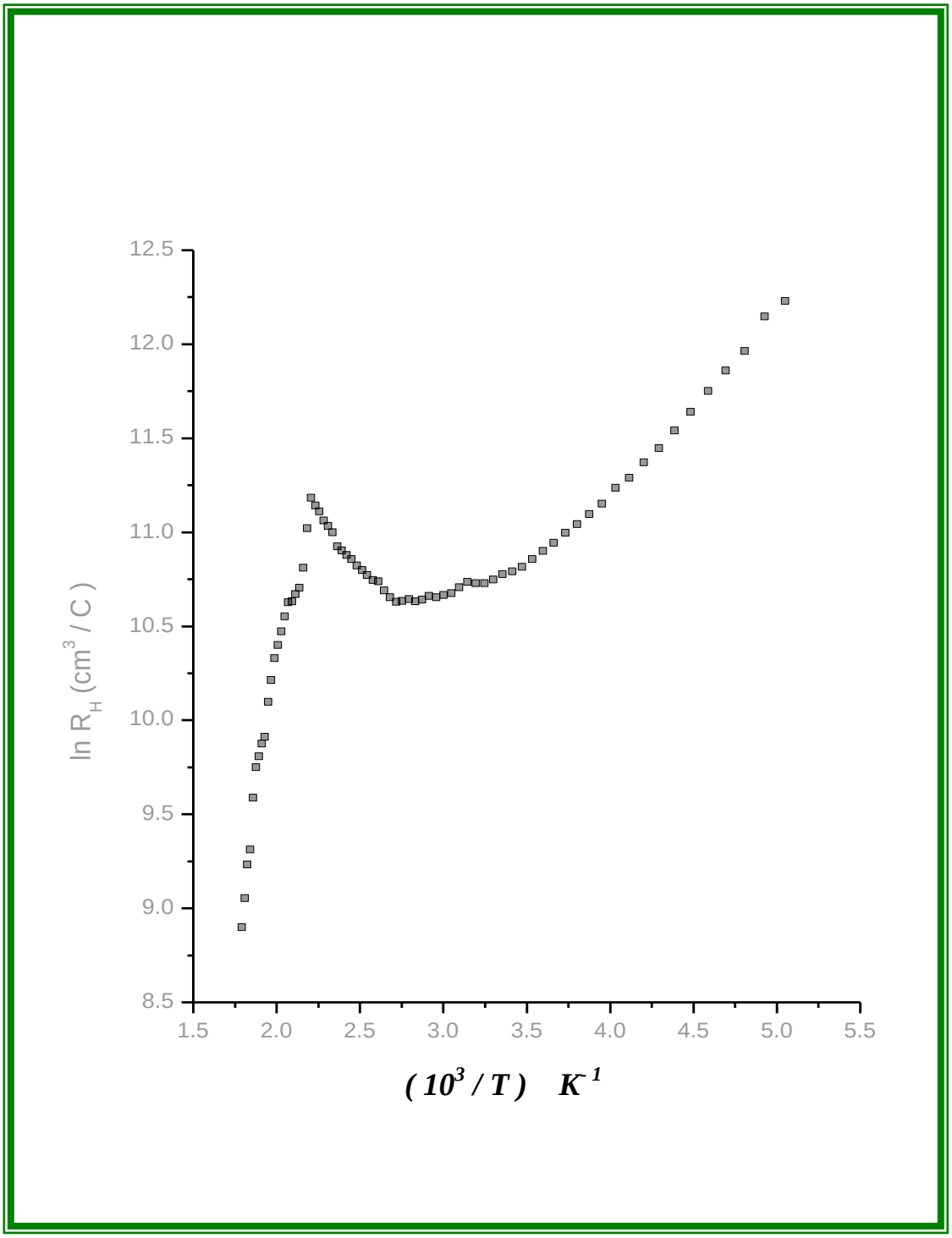
أما في المرحلة الثالثة وهي تقابل منطقة التوصيل الذاتي وفيها يكون تركيز الحاملات مساوياً لتركيز الحاملات الذاتية . لذا فإن الموصلية الكهربائية في هذه المنطقة يعبر عنها بالعلاقة *(2-23)* . حيث تعبر هذه المعادلة عن تغير الموصلية الكهربائية لشبه الموصل الذاتي مع درجة الحرارة المطلقة. وقد أمكننا الاستفادة من تمثيل هذه العلاقة بيانياً في تقدير قيمة طاقة التنشيط اللازمة للتغلب على الشريط المحظور ، ووُجِدت قيمته تساوي $\Delta E_g = 0.88\ eV$.

كما أظهرت قياسات معامل هول أن المركب من النـــوع ذو التوصـــيلية الموجبـــة أي *p-type* ، وهذا يتفق مع ما هو منشور بواسطة فيركلايز *Verkelis (1974)* وأيضا مع ما استخلصه نصاري ومجموعته *Nassary et al (2003)* .

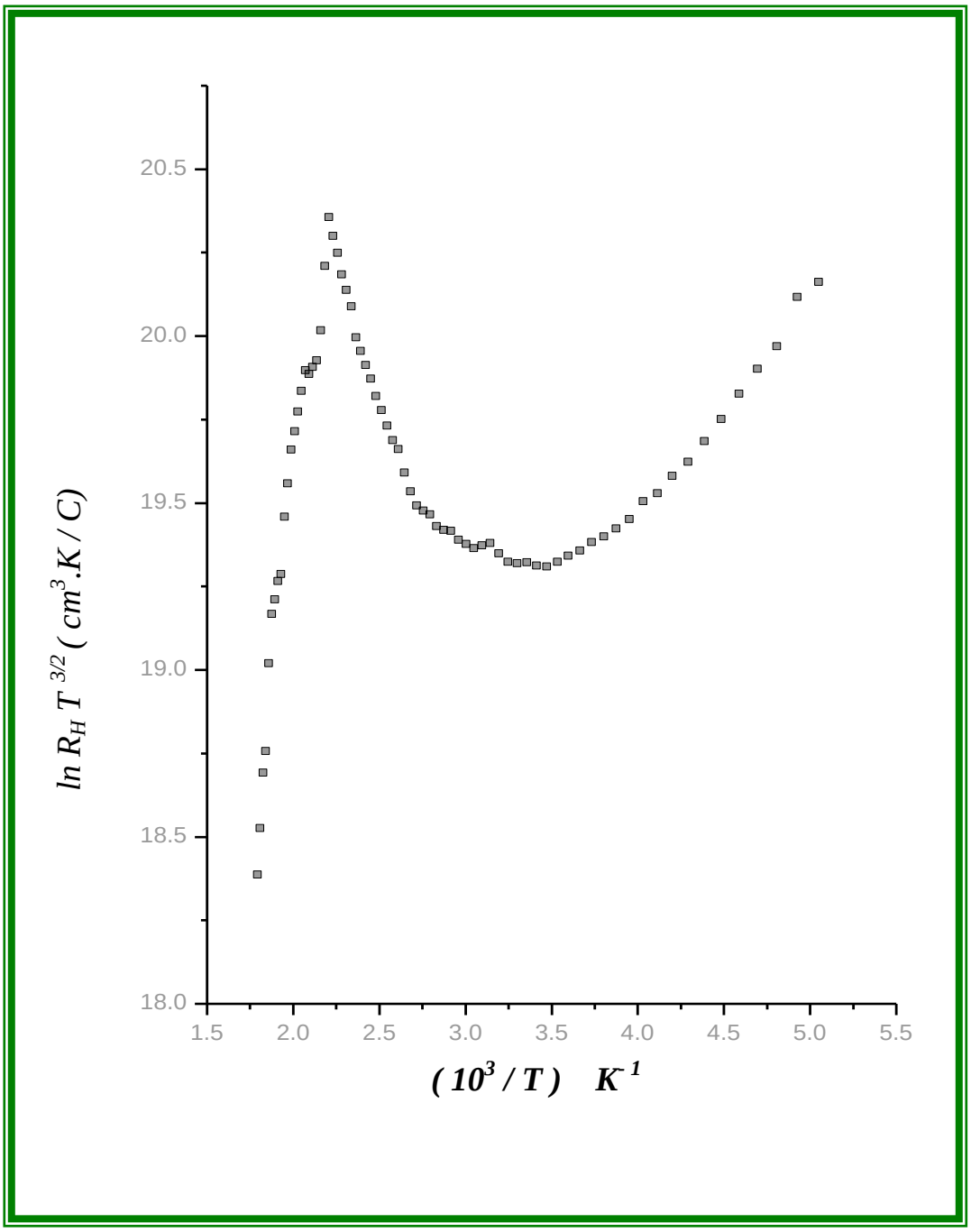
شكل (4–3) يبين علاقة معامل هول *Hall coefficient* R_H (مع درجـــة الحـــرارة للمركب البلوري الثنائي In_2Te_5 في المدى الحراري من *198K* حتى *558K* حيث يتضـــح اعتماد معامل هول على درجة الحرارة . فنجد أن R_H تزداد زيادة سريعة مع نقص درجـــة الحرارة في المدى الحراري من *198K* حتى *373K* ، ثم تأتي مرحلة تكون فيها زيادة R_H زيادة صغيرة وبطيئة نسبيا مع نقص درجة الحرارة وتشمل هذه المرحلة المدى الحراري من *473K* حتى *558K* ويفصل المرحلتين مرحلة وسطى يلاحـــظ فيهـــا نقـــص فـــي قيمـــة R_H مع نقص درجة الحرارة . وتناظر المرحلة الأولى مرحلة التوصيل الذاتي أما المرحلـــة الثانية فتناظر مرحلة التوصيل بالشوائب والمنطقة الوسطى تمثل المرحلة الانتقالية.

وقد أمكن تعيين معامل هول للمركب البلوري ثنائي الانديوم خماسي التليريوم عنـــد درجـــة حرارة الغرفة فوجدت قيمته تساوي $R_H = 4.6\times10^4\ cm^3/C$.

باستخدام المعادلة رقم *(2-63)* والتي تطبق في منطقة التوصيل الذاتي وبرسم العلاقـــة بين $\ln(R_H T^{3/2})$ على المحور الرأسي ، $1/T$ على المحور السيني كمـــا هـــو موضـــح في شكل (4–4) ، يمكن استنتاج قيمة اتساع النطاق المحظـــور ΔE_g تـــم حســـاب قيمـــة فجوة الطاقة للمركب البلوري الثنائي الشـــالكوجنيدي In_2Te_5 مـــن ميـــل الخـــط المســـتقيم ووجد أن قيمتها تساوي $\Delta E_g = 0.88eV$.



شكل (4-3) يوضح العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لمعامل هول ومقلوب درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5



شكل (4-4) يوضح تغير($R_H T^{3/2}$) ln مع مقلوب درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5

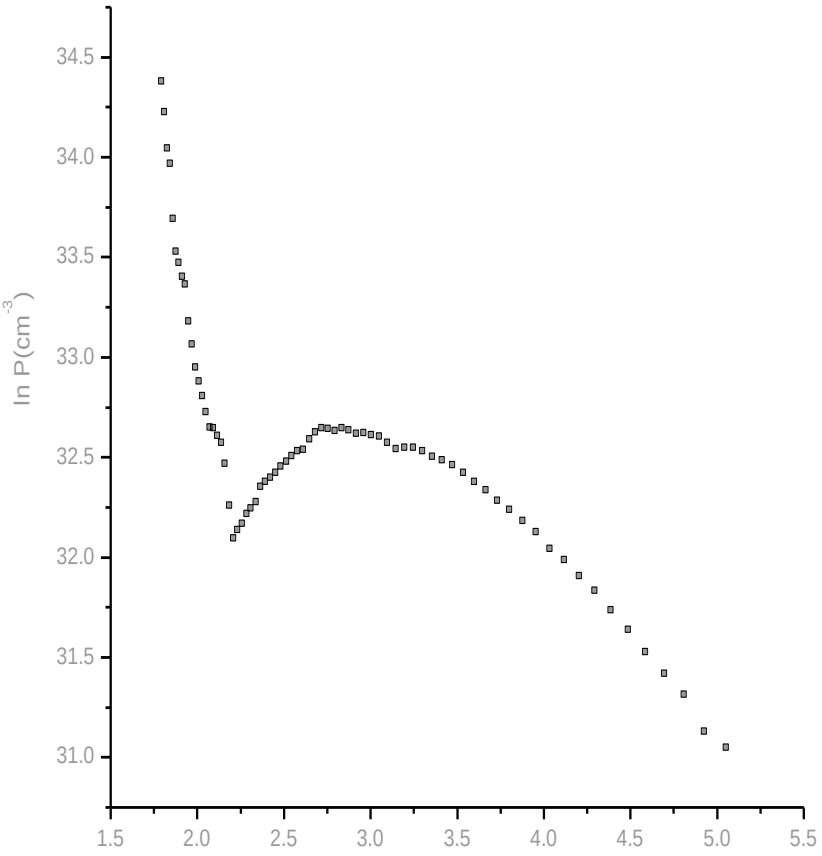
ويظهر من الشكل أن ($R_H T^{3/2}$) تزداد خطيا وبسرعة مع انخفاض درجة الحرارة حتى الوصول إلى نهاية مرحلة الاستنزاف . أما في منطقة درجات الحرارة المنخفضة فوجد أن قيمة ($R_H T^{3/2}$) تنخفض ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى بداية المنطقة الانتقالية ووجد أن قيمة طاقة التأين في منطقة التوصيل بالشوائب تساوي $\Delta E_a = 0.14\ eV$.

ونظراً لأن تغير كثافة الشحنة مع درجات الحرارة يعتبر هو المسئول عن التغير الأسي للموصلية الكهربائية مع درجة الحرارة فإن كثافة حوامل التيار يمكن أن يعبر عنها بالمعادلة *(2-14)* وذلك لشبه الموصل الذاتي .

الشكل الناتج من تمثيل العلاقة بين $\ln p$ ، مع مقلوب درجة الحرارة $1/T$ ، يوضحه الرسم (4–5) وكما هو واضح انه عندما تكون المادة غير مشابه(نقية) تكون كثافة الإلكترونات والثقوب المشاركة في عملية التوصيل متساوية ويكون الانتقال عبر النطاق المحظور ، وعلى ذلك فإننا نجد أن تركيز حوامل التيار الحرة تزداد سريعاً مع ارتفاع درجة الحرارة وبشكل خاص بسبب المقدار الأسي في المعادلة(*14- 2*) ، وعليه فإذا ارتفعت درجة الحرارة في منطقة التوصيل الذاتي فإن عدد أكبر من الإلكترونات ينتقل إلى نطاق التوصيل خلال فجوة الطاقة ويقابله في الناحية الأخرى عدد أكبر من الثقوب في نطاق التكافؤ ، مما يؤدي إلى أن كثافة الشحنات تزداد أسياً مع درجة الحرارة .

وقد أمكن تعيين قيمة فجوة الطاقة المحظورة من ميل الخط المستقيم الذي يساوي $\Delta E_g/2K_B$ ووُجِد أنها تساوي $\Delta E_g = 0.88\ eV$.

أما في منطقة التوصيل بالشوائب في المدى الحراري المنخفض حيث توجد ذرات الشوائب المتقبلة التي تشغل المستوى E_a والذي يقع أعلى من قمة نطاق التكافؤ بما يقارب *0.14 eV*، فإن تركيز الثقوب يزداد ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تنشأ أعداد إضافية



شكل (4- 5) يوضح العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لتركيز الثقوب ومقلوب درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5

من الشوائب التي تتأين مع ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى زيادة الثقوب ، ولكن الزيادة تكون تدريجية نظراً لمشاركة نوع واحد من حوامل التيار وهي الثقوب (حاملات التيار الأغلبية) في عملية التوصيل. تم تحديد قيمة كثافة حاملات التيار الأغلبية عند درجة حرارة الغرفة فوجدت تساوي $p = 1.3\times10^{14}\ cm^{-3}$. ويلاحظ وجود منطقة انتقالية بين المنطقتين السالفتي الذكر وأنها تقع في نفس المدى الحراري لعلاقة الموصلية مع درجة الحرارة . يمكن تعيين حركية حوامل التيار من قياس معامل التوصيل الكهربائي وثابت هول حيث

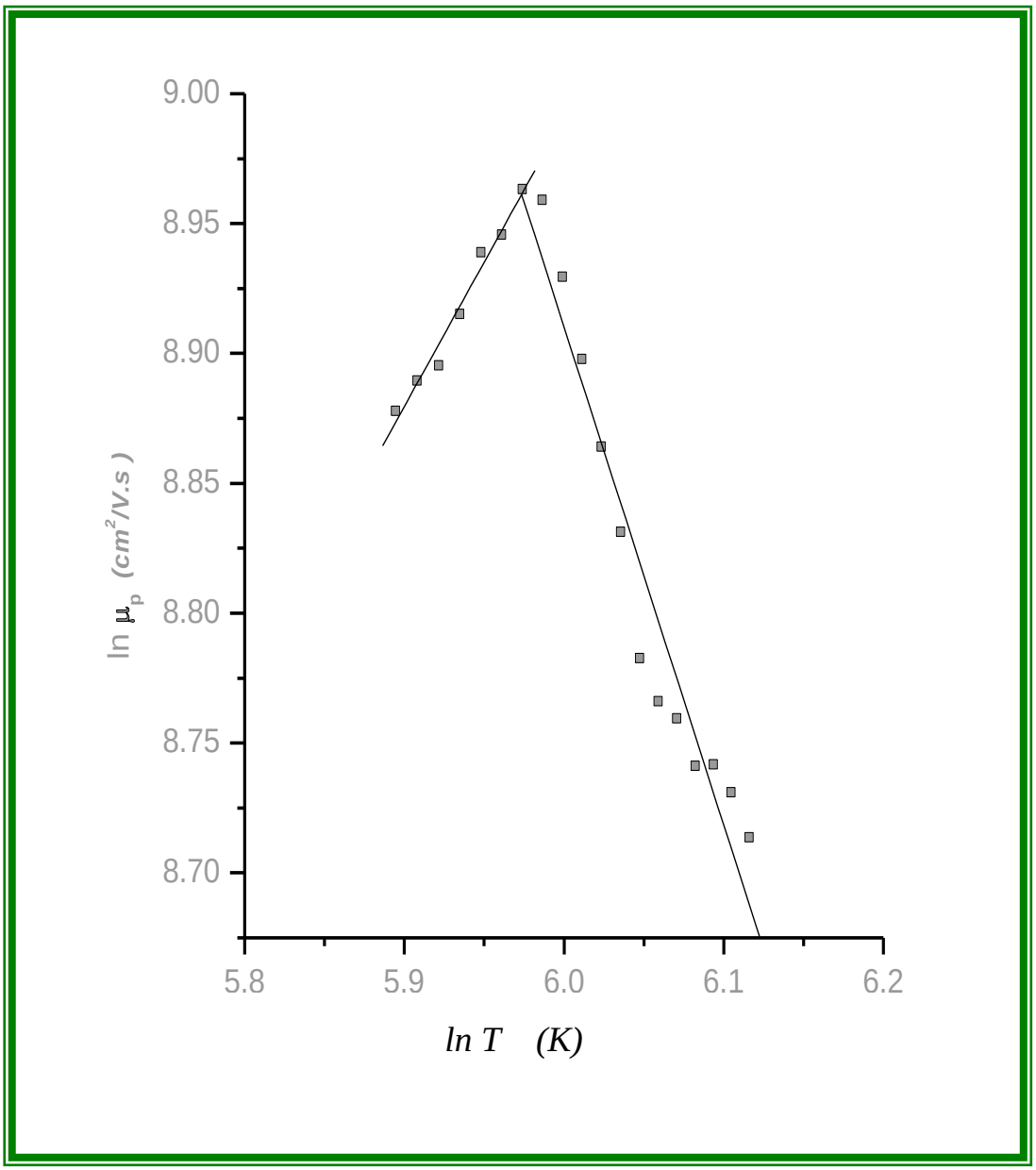
$$\mu_H = R_H\sigma$$

وتسمى μ_H حركية هول *Hall mobility* .

حركية حوامل التيار وتغيرها مع درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي ثنائي الانديوم خماسي التليريوم يمثله شكل (4–6) ، حيث نلاحظ أن الحركية تعتمد اعتماداً ضئيلا على درجة الحرارة في منطقة درجات الحرارة المنخفضة في المدى الحراري من $198K$ إلى $373K$، أما في منطقة درجات الحرارة العالية نجد تناقص سريع للحركية مع ارتفاع درجة الحرارة .

ارتباط تغير الحركية مع تغير زمن حياة الحاملة تحدده المعادلة $\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n^*}$ لحوامل التيار الحرة من الإلكترونات ، حيث يتناقص كل من حركية الإلكترون وزمن حياته على العموم ، في حين أن الكتلة المؤثرة للإلكترون لا تعتمد على درجة الحرارة . ونفس الشيء بالنسبة للثقوب حيث $\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p^*}$

وتتأثر الحركية في ارتباطها بدرجات الحرارة بعناصر التشتت في الجوامد حيث يلاحظ أن الحركية تتأثر بالتشتت الحادث بواسطة الفونونات عند درجات الحرارة المرتفعة



شكل (4- 6) يوضح سلوك حركية الثقوب مع اللوغاريتم الطبيعي لدرجة حرارة المركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5

تبعاً للعلاقة $\mu_{ph} \propto T^{-n}$ حيث n لها القيمة $1.92-$ في مدى درجات الحرارة المرتفعة بينما n لها القيمة 1.112 في مدى درجات الحرارة المنخفضة وهذه القيم لا تتطابق بمقارنتها مع المشاهدة في أشباه الموصلات التقليدية ولكنها قريبة منها سواء الحادثة بالتشتت الحادث بالاهتزاز الحراري في المدى الحراري المرتفع أو الحادثة نتيجة التشتت الحادث بواسطة تأين الشوائب في المدى الحراري المنخفض وهذا من المرجح أن يعود إلى وجود كثافة عالية من الفراغات ويرجع أيضاً إلى التنظيم ونشوء الفراغات وهذا ما ذكره سن وبوز عند تفسيره لعدم التطابق المشاهد في المركب In_2Te_3 *Sen and Bose (1984)* .

قيمة حركية حوامل التيار الحرة (الثقوب) عند درجة حرارة الغرفة هي $\mu_p = 6.866\times10^3\ cm^2/V.sec$.

(4-3) اعتماد القدرة الكهروحرارية للمركب الشالكوجينيدي البلوري ثنائي الانديوم خماسي التيليريوم In_2Te_5 على درجة الحرارة

(4-3) Temperature dependence of thermoelectric power for binary chalcogenide Indium polytelluried In_2Te_5 crystals

تعتبر الخواص الكهروحرارية أحد الظواهر الانتقالية حيث أنها تتم بواسطة حوامل التيار المتحركة ، أي بواسطة إلكترونات التوصيل والثقوب . ودراستها له أهمية خاصة ليس فقط من الناحية البحثية ولكن لما لها من العديد من التطبيقات الصناعية منها على سبيل المثال استعمالها كعناصر حرارية شبه موصلة لصناعة المولدات الحرارية التي تقوم بتحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية مباشرة ، كما تستعمل لصنع أجهزة التبريد الاقتصادية ، وأيضا كمقاييس دقيقة لدرجات الحرارة .

ومن خلال استعراض الأبحاث المنشورة على هذا المركب يوجد قصور شديد وندرة في الأبحاث المنشورة عن خواصه الفيزيائية ومنها هذه الظاهرة مما يجعل لهذه الدراسة أهمية خاصة وفائدة جمة حيث أنها تعطي معلومات وبيانات دقيقة عن العناصر الفيزيائية الرئيسة لهذا المركب مما يتيح المجال لتحديد المسار التطبيقي المناسب .

أجريت قياسات القوة الدافعة الكهروحرارية التفاضلية في جو مفرغ باستخدام غرفة تشغيل نحاسية لإتاحة القياس في مدى حراري واسع يمتد من $153K$ حتى $450\ K$.

أكدت نتائج قياسات القدرة الكهروحرارية α للمركب الثنائي الشالكوجنيدي In_2Te_5 ما توصلنا إليه من دراسة ظاهرة هول من أن موصليته من النوع الموجب وأن الثقوب لها الصفة الغالبة كحوامل تيار رئيسية .

اعتماد القدرة الكهروحرارية TEP على درجة الحرارة يمثله شكل (4-7) حيث يلاحظ نقص طفيف في قيمة α مع زيادة درجة الحرارة وذلك في المدى الحراري من $153K$ إلى $313K$ ثم ارتفاع بسيط في قيمة α يعقبه زيادة سريعة للقدرة الكهروحرارية مع زيادة درجة الحرارة في المدى الحراري $360K$ إلى $450K$.

حيث تصل α إلى أعلى قيمة لها وهي $217.8\ \mu V/K$ عند درجة $450K$.

ويعلل ظهور قوة دافعة كهروحرارية عند بدء زيادة درجة الحرارة إلى بداية حدوث انتقال حوامل التيار السائدة من السطح الساخن من شبه الموصل (حيث يكون تركيزها وطاقتها أعلى) إلى سطحه البارد .

وعلى ذلك فإنه للمركب البلوري In_2Te_5 تتحرك الثقوب من الطرف الساخن إلى الطرف البارد ومن ثمَّ ينشأ بالسطح البارد فائض من الشحنات الكهربائية الموجبة ، الأمر الذي يجعله موجب الشحنة ، أما الجزء الساخن فيصبح سالب الشحنة .