الفصل الأول

المسح المرجعي والخلفية النظرية

Literature Survey and Theoretical Background

(1-1) المقدمة Introduction:

إن الأغشية الرقيقة Thin films هي طبقات رقيقة من مواد يتراوح سمكها بين أجزاء من النانومتر إلى عدة ميكرومترات. وهي من أشباه الموصلات التي تُمثل قمة التطور التقني ، ومن أهم التطبيقات المعتمدة على استخدام هذه الأغشية الرقيقة :

- استخدامها في الأجهزة الإلكترونية لأشباه الموصلات Electronic Semiconductor Devices مثل: المقاومات والمكثفات والترانزستورات وثنائيات القطب .

- وتم استخدام الأغشية الرقيقة التي تتأثر بالمجالات المغناطيسية Ferromagnetic thin films في ذاكرة أجهزة الكمبيوتر.

إن تقنية الأغشية الرقيقة تطورت بشكل كبير لجودتها العالية وتكلفتها الزهيدة عند استخدامها في الأنظمة الفولت ضوئية Photovoltaic (PV) systems . فهي قليلة التكلفة من حيث المواد المستعملة، والطاقة[1].

إن الأغشية الرقيقة من أشباه الموصلات التي تنتمي إلى المجموعة الثنائية (الخامسة-السادسة) هي مركبات عالية التبلور ولها تركيب طبقي متجانس وموازي لاتجاه الإنماء. ولقد جذب مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 اهتمام الباحثين بسبب تطبيقاته الممكنة في الأجهزة

الكهروحرارية والكهروضوئية[2-3] ، حيث أن أشباه الموصلات الشلكوجينية الثنائية والثلاثية من المجموعة (الخامسة- السادسة) هي أفضل أشباه الموصلات المستخدمة على وجه الإطلاق كمواد كهروحرارية Thermoelectrical Materials ،و يرمز لها بالرمز (TE) [4].

يحتل مركب Bi_2Se_3 سيلينيد البزموث بين عائلة أشباه الموصلات الطبقية مجموعة فراغية هي D^5_{3d} (R3m)، وهو من أشباه الموصلات ذات فجوة طاقة ضيقة . وعند حساب فجوة الطاقة له وجد أن قيمتها تساوي تقريباً 0.24 eV . وذلك متناسق مع القيم المقدرة لفجوة الطاقة لسيلينيد البزموث Bi_2Se_3 والتي تتراوح بين(0.2–0.3 eV) [5].

ولقد احتشدت الكثير من البيانات العملية عن الخصائص الكهربائية والضوئية والكهروحرارية لهذه المواد، بسبب إمكانية استخدامها في التطبيقات المتعددة ومنها: مغناطومتر تأثير هول[6] وفي الصناعات الدقيقة داخل الأجهزة الكهروحرارية والمشغلات الميكانيكية، مثل: ديودات (الوصلات الثنائية) الليزر للتحكم الدقيق في الحرارة ، نظام التسجيل الضوئي ، الأجهزة الكهروميكانيكية ، ومقاييس التوتر ، والأجهزة الكهروحرارية ، وهذه الأغشية الرقيقة لها أهمية تقنية عظمى بسبب تطبيقاتها المحتملة في الخلايا الشمسية، والأجهزة الكهروضوئية، والمبردات الكهروحرارية، ووحدات التكسية الزخرفية[7-11] ، وأفلام التصوير بالأشعة تحت الحمراء وفي الأجهزة البصرية والحساسة للضوء ، وأجهزة استشعار الرطوبة [12] ،وفي وحدات قياس التبريد الكهروحرارية الحديثة[13] .

تم تحضير الأغشية الرقيقة من مركب سليبند البزموث بتقنيات متنوعة ومن أقدمها طريقة التفاعل بالتبخير الحراري (Reactive evaporation) [12] ، ومن الطرق الأخرى طريقة الترسيب في حمام كيميائي (Chemical Bath Deposition) [13-14] ، و طريقة الإنبعاث الجزيئي (Molecular jet method) [15] ، و ترسيب البخار الكيميائي لمواد معدنية عضوية (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) [16] ، و الانحلال

الحراري (Solvothermal) [17] ، وطريقة الإنماء من المحلول (Solution growth) [18] ، و النمو الفوقي الجزيئي (Molecular Beam Epitaxy) [19] ،وطريقة امتصاص الطبقات الأيونية المتتالي(Successive Ionic Layer Absorption and Reaction) والمعروفة ب(SILAR) [20-21] ،وطريقة الترسيب الكهربائي (Electrodeposition) [22] .

وتعتبر طريقة التبخير الحراري في جو مفرغ لتحضير الأغشية الرقيقة ، من التقنيات التي أمكن منها الحصول على أغشية رقيقة من أشباه موصلات لها خصائص معينة مناسبة ومرغوبة في كثير من التطبيقات العملية ، لما تتميز به من كفاءة وجودة عالية وتكلفة زهيدة، حيث يستخدم في هذه التقنية كميات ضئيلة جداً من المادة.

(1-2) أهداف البحث:

(1) تحضير الأغشية الرقيقة من مركب سلينيد البزموث Bi_2Se_3 باستخدام تقنية التبخير الحراري في جو مفرغ 10^{-5} تور.

(2) دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة من مركب سلينيد البزموث Bi_2Se_3 مثل الخصائص التركيبية والكهربائية الانتقالية.

(3) تحضير ودراسة الوصلات الثنائية غير المتجانسة من هذا المركب باستخدام تقنية التبخير الحراري في جو مفرغ على رقائق من السيليكون النقي من النوعين الموجب و السالب (Bi_2Se_3/ p-n-Si)

(4) استنتاج بارامترات الوصلات الثنائية.

(5) دارسة أثر التشعيع بجرعات من أشعة جاما على الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة لمركب Bi_2Se_3 ، و الخصائص الكهربائية للوصلات الثنائية (Bi_2Se_3 -Si).

(1-3) المسح المرجعي والخلفية النظرية:

Literature Survey and Theoretical Background :

(1-3-1) خصائص البنية التركيبية Structure Properties

في عام (1963) استطاع نكجما وآخرون Nekgma *et al* من المعهد الروسي للتجارب العملية تحديد أبعاد خلية الوحدة للشبيكة البلورية لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 وهي على النحو التالي[23]:

$a = 4.143$ Å $\quad \alpha = 90^\circ$

$b = 4.143$ Å $\quad \beta = 90^\circ$

$c = 28.636$ Å $\quad \gamma = 120^\circ$

وفي الولايات المتحدة الأمريكية بدأ فان هوك وآخرون Van Hook *et al* دراسة الأنظمة الشلكوجينية لمركبات البزموث منذ عام (1960) ومنها مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 وعملوا على تحديد أبعاد خلية الوحدة له باستخدام حيود الأشعة السينية[24].

كما أوجد وانج وآخرون[25] Wang *et al* الخصائص النانوية التبلور لمركب Bi_2Se_3 ، ولاحظوا أنه يتكون من حبيبات كروية ومتجانسة و كان متوسط حجمها 25nm.

درس توران وآخرون[26] Torane *et al* التركيب البلوري للأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 بواسطة حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح، وهذه الدراسات تشير إلى أن هذه الأغشية الرقيقة بعد تلدينها تكون متعددة التبلورPolycrystalline.

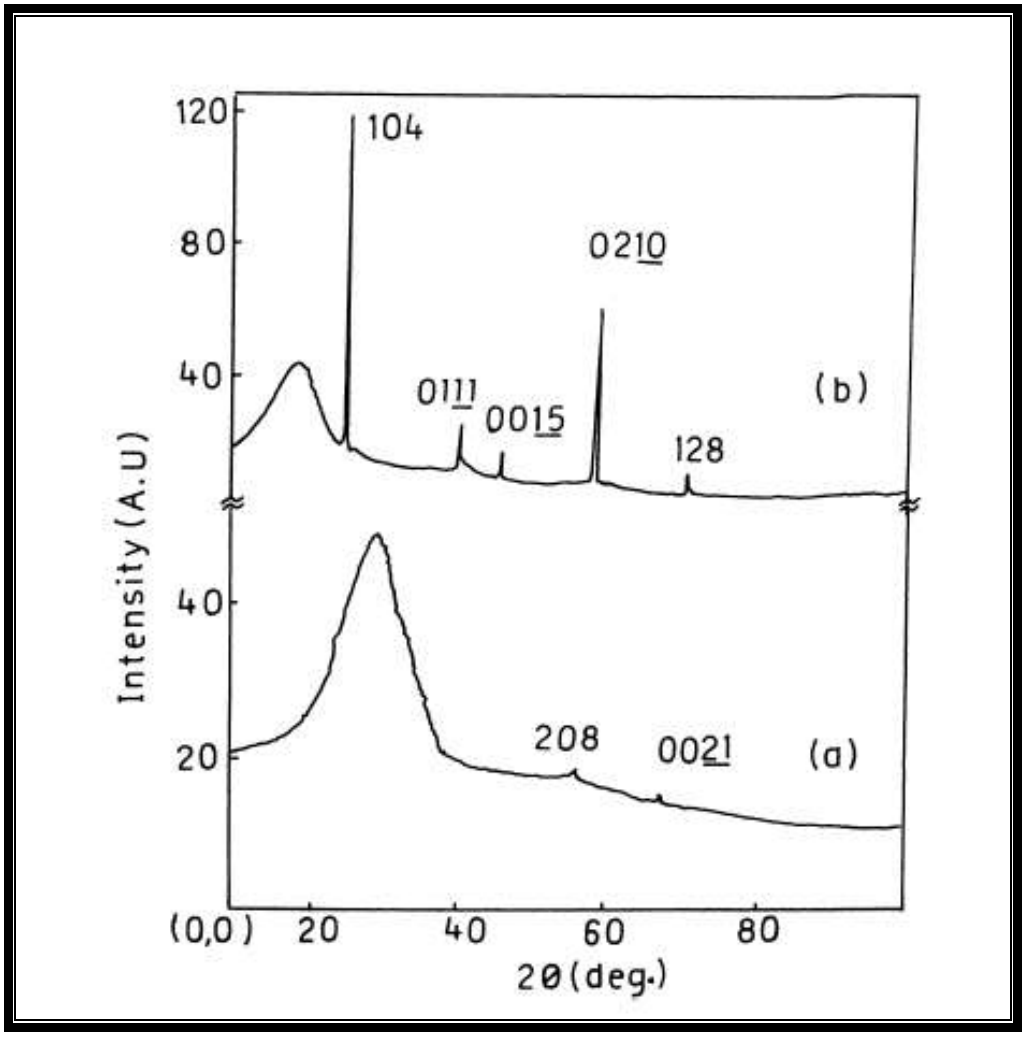
درس سنكابل وآخرون[27] Sankapal *et al* عام (2000) سطح الأغشية الرقيقة من مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 المترسبة على حوامل من الزجاج والسيليكون من النوع

Si(111) باستخدام طريقة امتصاص الطبقات الأيونية المتتالي (Successive Ionic Layer Absorption and Reaction) والــمعروفة ب(SILAR) ، هذه الأغشية ملدنة في الهواء لدرجة 473K لمدة ساعة واحدة. ، وبدراسة حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD). نجد أن الأغشية المرسبة على حوامل من السيليكون كانت أكثر تبلوراً من الأغشية المرسبة على الحوامل الزجاجية كما يوضحها شكل (1-1) ، وأن الحجم الحبيبي للأغشية المرسبة على السيلكون Si(111) كان كبيراً وعرضه 57nm ، ووجدوا أن سطح الأغشية كان ناعماً و متجانساً مع الحجم الحبيبي النانوي التبلور، وذلك بعد دراسته باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope .

حضر لوكند وآخرون[28] Lokhande *et al* عام (2002) الأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 بطريقة الترسيب الكيميائي chemically deposited وتم ترسيب هذه الأغشية على حوامل زجاجية أمورفية .

وأشارت دراسة بيلجانا[29] Bilijana *et al* في نفس العام (2002) إلى نتائج حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD) إلى وجود هضبة في أغلب أجزاء الغشاء ، وذلك يعني أن هذه الأغشية غير متبلورة في طبيعتها بل هي أمورفية.

كما أوضح ليند و لدن[30] Lind and Lidin التركيب العام للحالة الصلبة من النوع Bi-Se بوجود مركبين أحدهما متعادل والآخر غير متعادل هما Bi_2Se_3 و Bi_4Se_3 ، وكلاهما متبلور في تركيب طبقي سداسي وثلاثي على الترتيب. و وجدا أن المحاور بلورية تكون متشابهه لجميع الأوجه a و b لكلا المركبين ولكن المحور البلوري c يكون غيرمتكافئاً مابين الأطوال 10 و100 Å .



شكل(1-1): نتائج حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 على حوامل
(a) عن الزجاج الأمورفي
(b) عن السيليكون من النوع Si(111)

وأوضح البياز وآخرون[31] AlBayaz *et al* عام (2003) أن درجة الحرارة العالية مهمة في عملية الإنماء للحصول على توجيه أفضل للتبلور للأغشية الرقيقة من مركب سلينيد البزموث Bi_2Se_3 ، وفي هذه الظروف تمت دراسة التركيب البلوري بشكل أفضل باستخدام حيود الأشعة السينية، ولاحظوا أن هذه الطبقات ذات تركيب متعدد التبلور ولها اتجاه مفضـــــل للإنمـــــــاء هو في اتجاه المحور c (c-orientation) وأنها ذات تركيب سداسي Hexagonal Structure. والتي تتشكل في خمسة طبقات ذرية ، والتي تتراص على طول المحور c-axis.

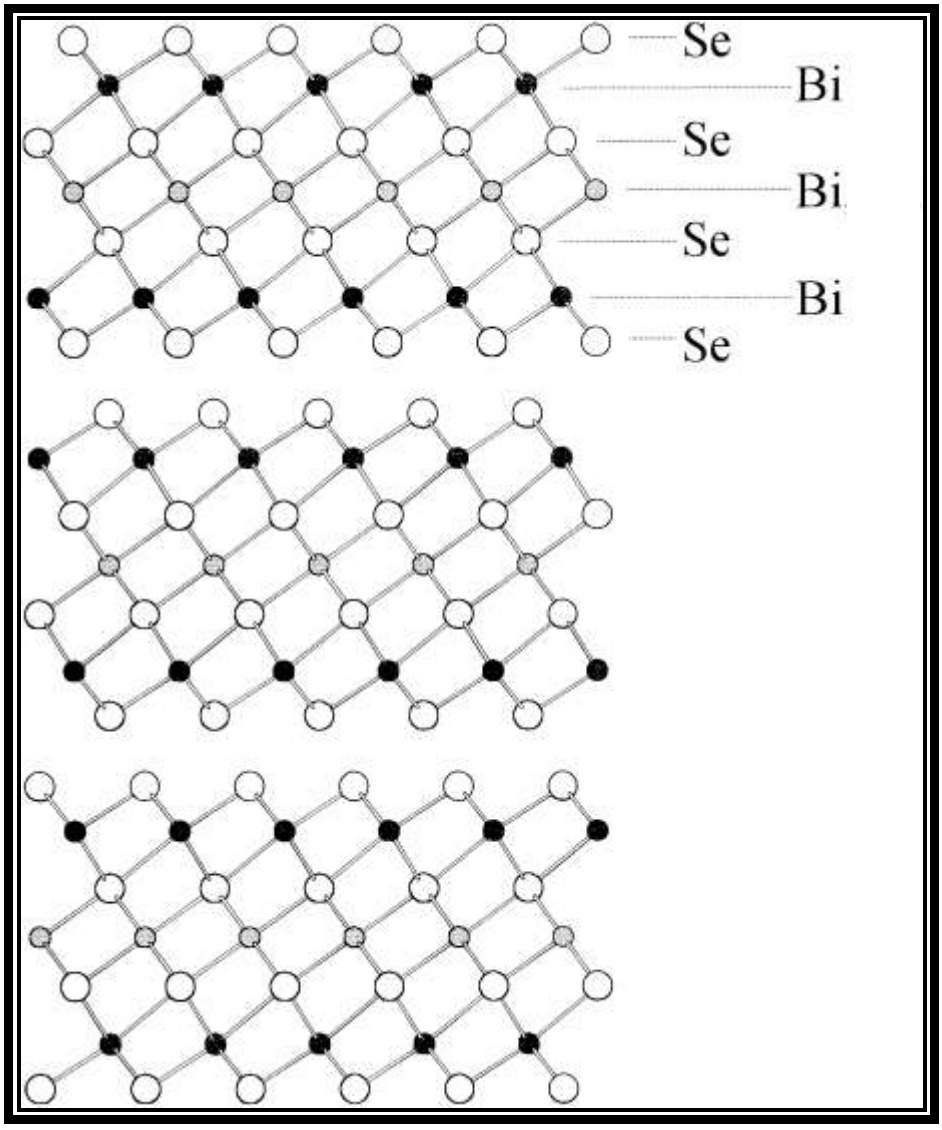
وحدد ناسيمينتو وآخرون[32] Nascimento *et al* أن كل طبقة منفصلة تترتب فيها الذرات على النحو التالي:

$$Se(1) - Bi - Se(2) - Bi - Se(1)$$

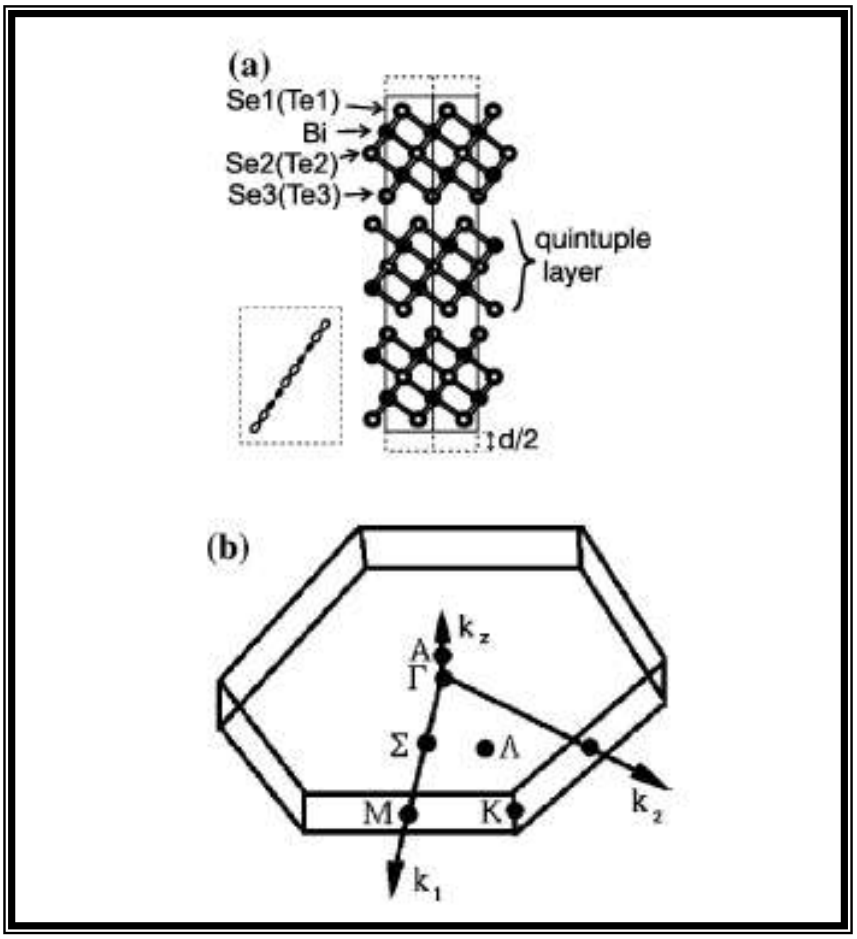
الرابطة بين Se(1) – Se(1) هي من النوع فان دي رفال، أمـــا الـــرابطة بين Se(1) – Bi أو بين Bi – Se(2) هي رابطة تساهمية.

ومثل أرزدين وآخرون[33] Urazhdin *et al* عام (2004) التركيب البلوري لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 ومركب تيلوريد البزموث Bi_2Te_3 في مجمـــوعة فـراغـية هـــــي (R3m) D^5_{3d}، والتي تمثل بذرات متراصة ومرتبة في مستويات سداسية ويمكن وصف التركيب بأنه عبارة عن خمس طبقات من الذرات والتي تتراص على طول المحور، بحيث تتكرر ثلاث مرات ، كما في الشكل (2-1) و (3-1) ، وكل طبقة تتكون من الترتيب الذري التالي:

$$Te1(Se1) - Bi - Te2(Se2) - Bi - Te1(Se1)$$



شكل (2-1): التسلسل الذري في الشبيكة البلورية لمركب Bi_2Se_3.

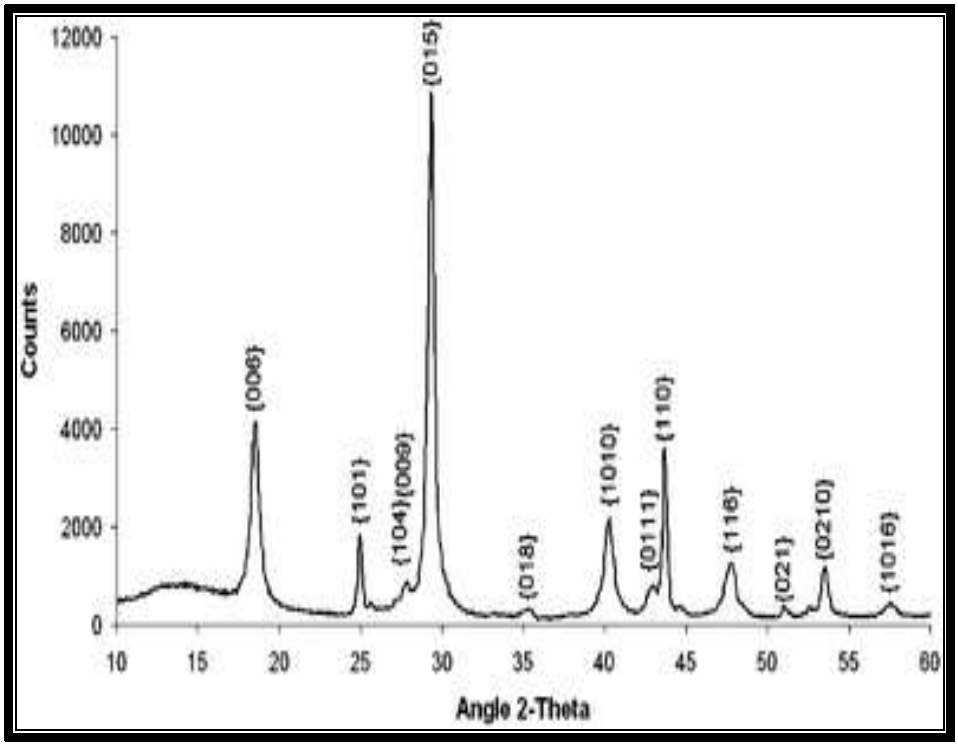


شكل (3-1): (a) تركيب الشبيكة البلورية لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3
(b) تركيب وحدة الخلية السداسي Hexagonal لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3

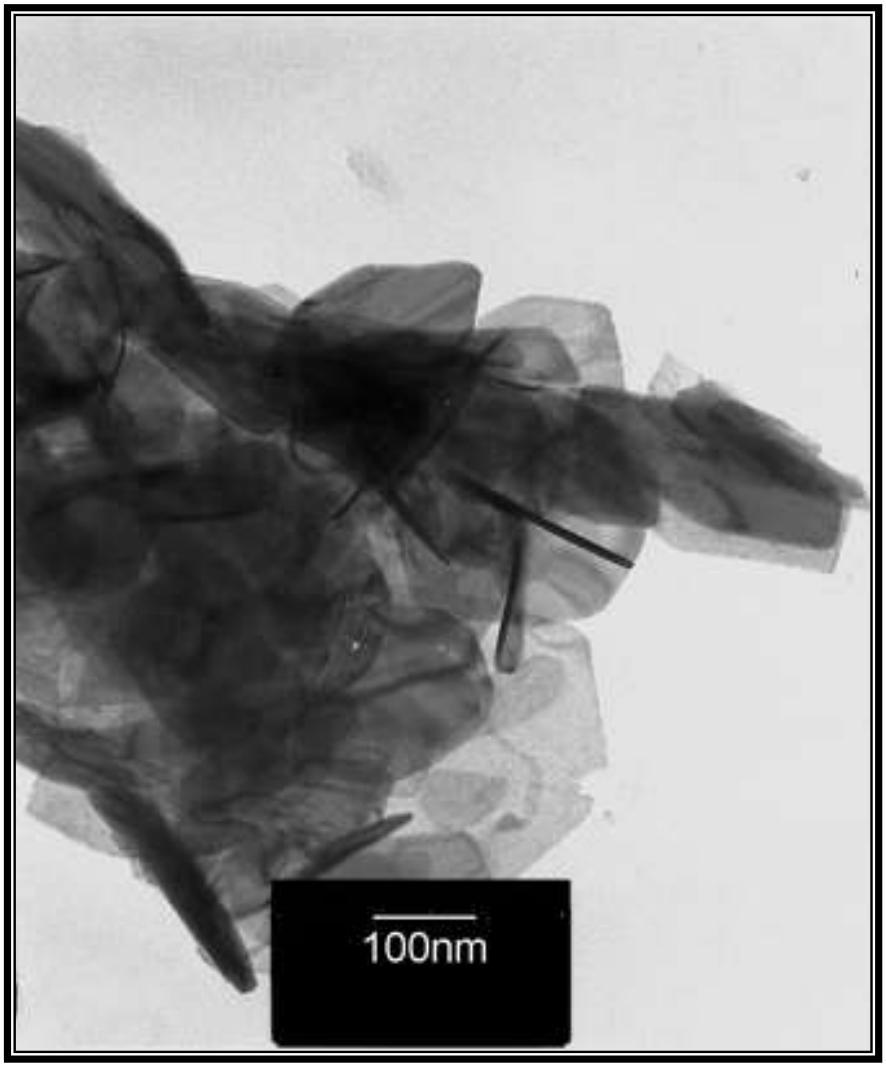
قام كيوا وآخرون[34] Cuia *et al* عام (2004) بتحضير أغشية رقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 بعرض 20-80nm، وسمك 8-10nm، وأطوال تتفاوت بين عدة ميكرومترات. وتم الإنماء تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية لمدة 15ساعة عند درجة حرارة الغرفة، وأشارت الدراسة إلى أن التبلور النانوي كان جيداً وعلى طول إتجاه المحور c أي (001).

كما درس أجستين وآخرون[35] Augustine *et al* عام (2005) الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 وأخرى مطعمة بالتريليوم بنسب متفاوتة مثل $Bi_2Se_{2.9}Te_{0.01}$ باستخدام حيود الأشعة السينية XRD والمحضرة بطريقة تبخير المركبات، وأشارت أنماط قمم الحيود بأنها متعددة التبلور في طبيعتها وأن الاتجاه المفضل للإنماء هو (015) ، وأن مركب Bi_2Se_3 هو من فصيلة الثلاثي Rhombohedral ، ولايحدث تغيير في الطور نهائياً في هذا البحث على عكس ماأشار له بحث قام به عام (1968) قوسامي و كولي[36] Goswami and Koli يدل أن الطور الثلاثي يتحول إلى مكعب Cubic.

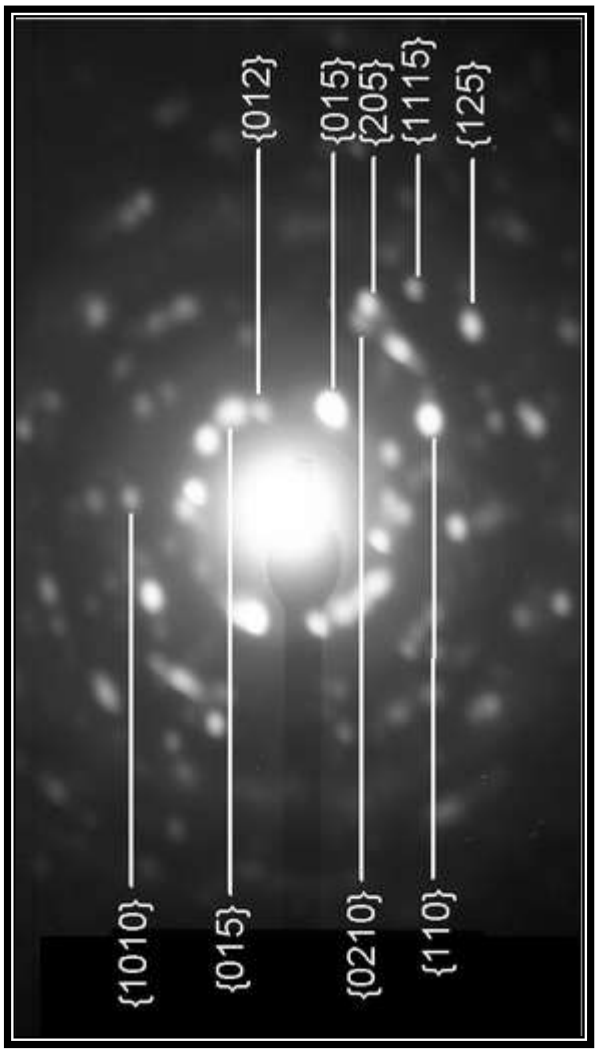
وضع كريستين و برين [37] Christian and Brien في نفس السنة (2005) الدليل العام للتركيب النانوي لمركبات البزموث الشلكوجينية مثل: Bi_2S_3 و Bi_2Se_3 و Bi_2Te_3 . و بالنسبة لمركب Bi_2Se_3 ، فقد كانت النتائج تشير إلى أنه يتبع فصيلة الثلاثي Rhombohedral ، وتم التعرف على ذلك من مقارنة أنماط قمم حيود الأشعة السينية عن مسحوق المركب بالكارت القياسي رقم (0214-33) ، كما في الشكل (4-1)، وتظهر نتائج المجهر الإلكتروني النافذ أن المركب يتألف من طبقات سداسية رقيقة للأغشية التي يتراوح سمكها ما بين 100-200nm، كما في الشكل (5-1)، وباستخدام تقنية حيود الإلكترونات SAED تم تحديد



شكل (4-1): نماذج قمم حيود الأشعة السينية لمسحوق سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 .



شكل (5-1): التركيب السداسي لخلية الوحدة لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ.



شكل (6-1): يوضح المستويات المتبلورة (hkl) لمركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 باستخدام تقنية حيود الإلكترونات في المجهر الإلكتروني الماسح

المستويات المتبلورة كما في الشكل (6-1). ويقترح هذا الدليل أن الأغشية سدسية الشكل كانت نتيجة لمضاعفة وحدة الخلية الثلاثية.

ودرس أجستن وآخرون[38] Augustine *et al* الخصائص التركيبية لسيلينيد البزموث لمحضرة بطريقة تبخير المركبات في جو مفرغ 10^{-5} تور ، عند درجة حرارة الغرفة باستخدام مبخر من الموليبدنيوم على حوامل زجاجية مستوية بعد تنظيفها وتنميشها.وتمت دراسة أنماط هدب (قمم) حيود الأشعة السينية باستخدام جهاز XRD ، وأشارت النتائج أن نمط حيود الأشعة السينية لهذه الأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث ذات سمك 650 nm يكون متعدد التبلور في حقيقته. ولذلك يتم تلدين هذه الأغشية لدرجات حرارة متفاوتة. ووجد أنه عند تلدينها لدرجة 200-250°C ، فإنها تصبح متبلورة ومستقرة ، كما ظهرت قمم حيود بعد التلدين عند زوايا هي:

$2\theta = 18.54^\circ, 24.95^\circ, 29.95^\circ, 43.63^\circ, 43.63^\circ$ and 47.25°.

وتلك القيم تشير لمستويات ميلر (المستويات البلورية) التالية على الترتيب:

(006), (101), (015), (0111), (110), (0015).

واتضح أن خلية الوحدة لهذا المركب لها تركيب بلوري من النوع الثلاثي Rhombohedral وبثوابت شبيكة بلورية على النحو التالي:

$a = 4.139 Å$, $c = 28.52 Å$, $V = 423.2 (Å)^3$, $c/a = 6.91$

وتم حساب حجم التبلورللمركب وهو على شكل مسحوق (*D*) Crystalline Size من معادلة شيرر Scherre's Formula، واتضح أن قيمته تساوي $D = 148.64$ Å .

حضر سوسفسكا وآخرون[39] Sosovska *et al* مركب Bi_2Se_3 في عام (2006) بطريقة الإنماء من المصهور (Solution – melt method) بهدف دراسة الفصيلة البلورية له ، واستنتج أن مركب Bi_2Se_3 له مجموعة فراغية هي R3m ، ومن فصيلة الثلاثي و لها ثوابت الشبيكة البلورية كما يلي:

$a = 0.41404\ nm$ and $c = 2.864\ nm$

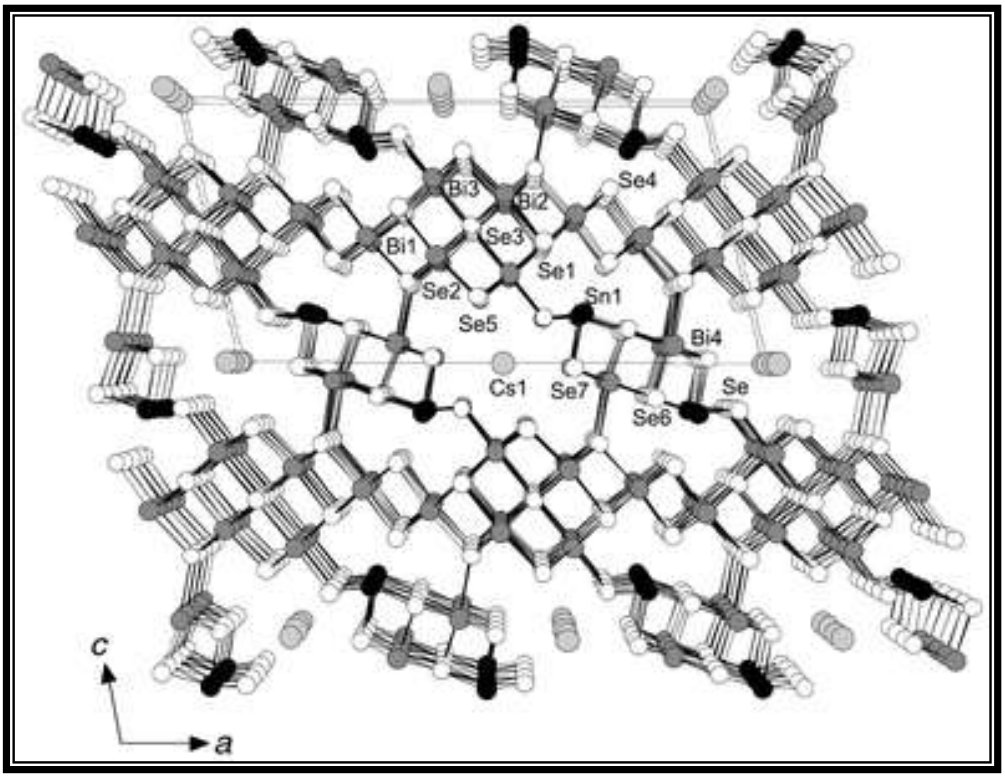
وأكد أن هذه الأبعاد ثابتة ولاتتغير حتى عند تغيير درجات الحرارة.

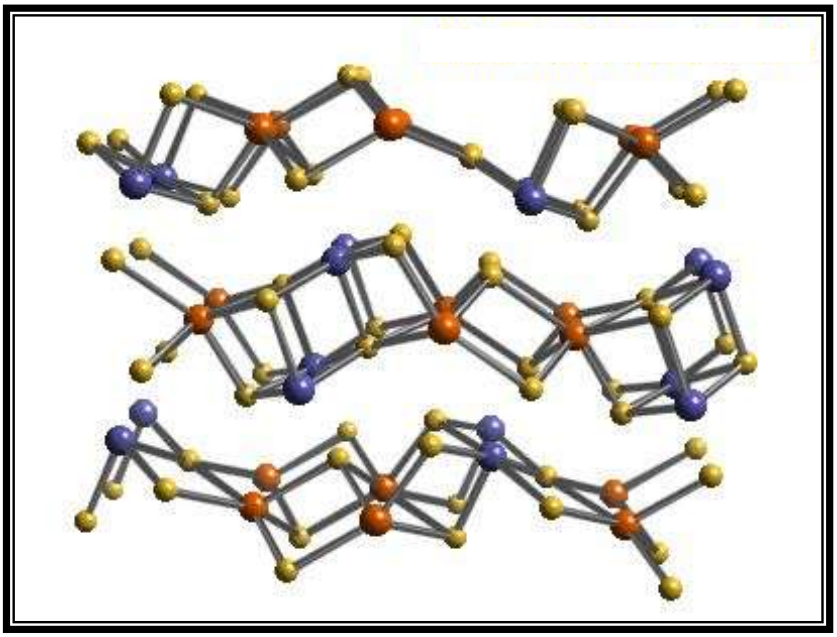
درس ادوبي وأخرون[40] Adoubya *et al* عام (2008) حيود الأشعة السينية الناشئة عن المركبين سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 و سيلينيد القصدير SnSe ، وحدد الفصيلة البلورية التي ينتمي لها مركب Bi_2Se_3 بأنها فصيلة السداسي Rhombohedral بمجموعة فراغية R3m بأبعاد خلية بلورية سداسية Hexagonal هي :

$a = 4.1602\ Å$ and $c = 38.934\ Å.$

وأن كل وحدة خلية سداسية تحتوي على 21 طبقة ، كما أن كل وحدة خلية تحتوي ثلاثة حزم كلاً منها تحتوي على سبعة طبقات ذرية بالترتيب التالي:

(–Se–M1–Se–M2–Se–M1–Se– where M1 =Bi and M2 = Bi, Sn).





شكل (7-1): تركيب الطبقات في مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3.

(1-3-2) الخصائص الكهربائية الانتقالية Transport Electrical Properties

ولقد درس وليام وآخرون[41] Woollam *et al* الحركية للبلورة الوحيدة لسلينيد البزموث من النوع الموجب التوصيل(p-type) في وجود مجال مغناطيسي مقداره 8 تسلا. ولقد تم تحديد كلاً من حركية التوصيل و تأثير هول عند درجات حرارة تتراوح بين 4.2 K و 300K. ولقد وجد أن تركيز حوامل الشحنة الإلكترونات و الفجوات فيها متساوية تقريباً ، حيث أن التركيز النهائي لحاملات الشحنة في العينة يساوي $10^{25}m^{-3}$.

تعد دراسة ترسيب طبقات الأغشية الرقيقة لمركب سيلينيد البزموث مع مركب تلوريد البزموث (Bi_2Se_3-Bi_2Te_3) ذات أهمية كبيرة في علاقة الوصلة الثنائية p-n بالأداء العالي للنماذج الكهروحرارية [42-49].

درس نكم وآخرون [51] Nkum *et al* فجوات الطاقة لأشباه الموصلات لمركبات الكبريت مثل (سلفات الكادميوم CdS ، وسلفات الخارصين ZnS وسلفات البزموث Bi_2S_3) ، ومركبات السيلينيد مثل (سيلينيد الكادميوم CdSe ، وسيلينيد الخارصين ZnSe ، و سيلينيد البزموث Bi_2Se_3) والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي، وتم تعيين فجوة الطاقة للأغشية الرقيقة بقياسات الامتصاص الضوئي والتي تقع في المدى 1.42 eV لمركب Bi_2Se_3 وبقيمة 3.72 eV لمركب ZnS ، بينما طاقة التنشيط التي تم تعيينها من قياسات المقاومة الكهربائية فإنها تقع في مدى 0.31eV لمركب Bi_2Se_3 وبقيمة 0.95 eV لمركب ZnS. ويرجع السبب في القيمة الكبيرة لفجوة الطاقة الضوئية للحجم الصغير جداً للأغشية الرقيقة المترسبة كيميائياً ، والتي تؤدي إلى العزل الكهربائي للحبيبات Grains المنفردة أو التركيب الكمي للبئر الجهد. والسبب في القيم الصغيرة لطاقات التنشيط يرجع إلى وجود مستويات الشوائب في فجوة الطاقة للأغشية الرقيقة.

درس سنكابل ولوكند[52] Sankapal and Lokhande عام (2001) المقاومة النوعية للأغشية الرقيقة من مركبات Bi_2Se_3 في درجة حـــــرارة الغرفة،و وجدا أنها تساوي 105 Ω cm، ومن الدراسات الحرارية تم تأكيد أن التوصيل الكهربائي يكون بالنوع السالب n-type.

وأوضــح البيــاز وآخرون[53] AlBayaz *et al* في عام (2002) أن الطبقات من Bi_2Se_3 تظهر سلوك النوع السالب n-type من خلال استخدام معامل هول، مع تركيز حاملات الشحنة و الذي لا يتجاوز 2×10^{19} cm^{-3} وقيم عظمى لحركية هول ومعامل سيبك على التوالي $\mu=247$ $cm^2/V\ s$ و $|\alpha|=120$ μV/K. وعند حساب فجوة الطاقة له وجد أنها تساوي 0.24 eV، وذلك متفق مع القيم المقدرة والتي تتراوح بين 0.2-0.3 eV ، وبذلك يتضح أن هذه الأغشية الرقيقة تكون واعدة في مجال التطبيقات الكهروحرارية.

ولقد قام بيجوفا وجروزدان Bilijana and Grozdan [54] في سنة (2003) بترسيب الأغشية الرقيقة من ثالث سلينيد البزموث الزجاجي على حوامل من الزجاج والبولستر باستخدام تقنية الترسيب في حمام كيميائي. وفقاً لنتائج المقاومة - درجة الحرارة ، فإن الأغشية الرقيقة من ثالث سلينيد البزموث تصنف بأنها مواد شبه موصلة لها طاقة تنشيط تتراوح بين 0.2 eV و 1.1 عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة على التوالي. وأن المقاومة النوعية للأغشية الرقيقة من مركبات Bi_2Se_3 تساوي 105 Ω.cm في درجة حـــــرارة الغرفة، وحاملات الشحنة الأغلبية هي الإلكترونات. ومن خصائص هذه الأغشية المترسبة أن فجوة الطاقة لها تســـــاوي 2.3 eV ، والتي لاتتأثر قيمتها بالتدين. بينما المقاومة النوعية تساوي تقريباً 4 kΩ.cm والتي تزيد قيمتها خلال التلدين.

ولاحظ جون وآخرون[55] John *et al* عام (2003) أن الأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 قد أظهرت سلوكاً من النوع السالب *n*-type. وقياسات معامل هول أظهرت أن هذه الأغشية الرقيقة لها تركيز حاملات شحنة = $1.02 \times 10^{19}\ cm^{-3}$ عند درجة حرارة الغرفة.

درس بيجوفا وآخرون[56] Pejova *et al* عام (2004) فجوة الطاقة الحرارية للأغشية الرقيقة من مركب Bi_2Se_3 المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي ، ووجد أنها تساوي 0.37 eVوكذلك تم حساب طاقة التأين لمستوى الشوائب المانحة وقيمتها تساوي 0.13 إلكترون فولت. إن معرفة تأثيرات الحجم الكمي في حالة الأغشية الرقيقة من سيلينيد البزموث ساهمت في تقليل قطر الإكزيتون لبوهر في الحالة الحجمية لمركب Bi_2Se_3، وذلك بسبب الرابطة القوية والتي تم تقدير قيمتها من البيانات العلمية ووجد أنها تساوي 4 nm. كما قررت الدراسات السابقة أن الانتقال من شريط إلى شريط آخر يتطلب طاقة تساوي2.3 eV وهذه النتائج متفقة مع النتائج التقليدية المعطاة للحالة الحجمية (bulk) من نفس المركب السابق.

كما درس أجستين وآخرون[57] Augustine *et al* في عام (2005) الخصائص الكهربائية للأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 و، ولاحظوا أن طاقة التنشيط للأغشية الرقيقة من Bi_2Se_3 تساوي 0.67 eV، وعند تطعيم هذه الأغشية بعنصر التريليوم فإن الموصلية الكهربائية تتناقص بالنسبة للتركيب الأصلي.

وذكر راقيو[58] Raghu أن الأغشية الرقيقة من أشباه الموصلات التي تنتمي للمجموعة Bi_2-VI_3 مثل Bi_2Se_3 و Bi_2S_3 والتي لها فجوة طاقة تتراوح بين (1 – 2 eV) وموصليتها من النوع n-type، يمكن تفعيلها عن طريق تحويلها لأشباه موصلات من النوع p-type بتطعيمها بأيونات سالبة أو موجبة عن طريق عملية التحليل الكهربائي ، مما يجعلها مفيدة أكثر في الأجهزة الكهروضوئية المؤلفة من وصلات ثنائية بين النوعين n-p ، هذا العمل يعتبر تقنية متطورة للطاقة الشمسية قليلة التكلفة وغير سامة.

يوصي تشن وآخرون[59] Chen *et al* عام (2008) باستخدام المركبات التالية (سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 و تلوريد البزموث Bi_2Te_3 وتلوريد الانتيمون Sb_2Te_3) في داخل أجهزة التبريد الكهربائية مثل دايودات الليزر المستخدمة في محول الحرارة ، وككواشف للأشعة تحت الحمراء، وفي الرقائق المعالجة[60] ، ويعزى السبب في ذلك لسلوكها الكهروحراري المثالي في درجات قريبة من درجة حرارة الغرفة[61].

(1-3-3) أثر الإشعاع على أشباه الموصلات:

Radiation Effect on Semiconductors:

إن كلمة الإشعاعات تشمل جميع أنواع الإشعاعات Radiation وتشمل الجسيمات المشحونة الثقيلة Heavey Charged Particles مثل: (جسيمات ألفا والديوترونات والبروتونات) ، والجسيمات المشحونة الخفيفة Light Charged Particles والموجات الكهرومغناطيسية مثل: (الإلكترونات ، والبوزيترونات ، والنيوترونات ، وأشعة جاما ، وأشعة إكس)[62،63].

ويعزى الاهتمام بالضرر الناتج عن الإشعاع بالجسيمات مثل (الإلكترونات ، البروتونات ، النيوترونات) إلى الأثر المدمر لهذا الإشعاع ، حيث يحدث هذا النوع من الإشعاع ضرراً عاماً ، يؤثر في عمل وخواص أجهزة وكواشف أشباه الموصلات في حالة تعرضها إلى جرعة تشعيع مرتفعة، وتختلف آثار الإشعاع باختلاف نوع الإشعاع و كمية الطاقة.

وبصفة عامة تكون آثار الإشعاع على النحو التالي[64]:

1- إنتاج الشوائب Impurity Production:

هي عبارة عن اصطدام نواة مع نواة أخرى ، والتي تكون بنفسها إشعاع ذري ، وتحدث هذه الميكانيكية بواسطة النيوترونات أثناء انقسامها الانشطاري ونشاطها وتعمل

تلك الشوائب كمصائد Capture ، ويعزى إنتاج الشوائب إلى الأشعة المنتجة لها وليست إلى الشوائب الأساسية الموجودة في المادة ، وتسبب تلك الشوائب عيوباً في التركيب البلوري .

2- الإزاحات الذرية Atom Displacement:

هي إزاحة الذرات من مواقعها الأصلية في البناء البلوري عن طريق الاصطدام وينتج عن تلك الإزاحات الذرية : الذرات المزاحة interstitial atoms والفراغات vacancies والتي تسمى بعيوب فرنكل Frankel defects.

والضرر الإزاحي يكون ناتج من تفاعلات النواة أوالاستطارة ، والتي بالتالي تسبب عيوباً في الشبيكة البلورية ، وهذه الذرات المزاحة وأماكنها الفارغة التي تتركها خلفها تؤدي إلى تفاعلات أخرى ، وفي النهاية تكون عيوباً ثابتة تحدث تغيرات كافية في اتزان تركيزات حاملات الشحنة وفترة حياة حاملات الشحنة الأقلية.

3-التأين Ionization:

يحدث التأين عندما تنزع الإلكترونات المدارية من ذرة المادة ويتكون الزوج الأيوني (فجوة – إلكترون) ، من شحنة جزيئات المادة.

ويمكن حساب الجرعة الممتصة بالمادة بمعلومية تاثير الإشعاع الساقط كالإلكترون مثلاً:

$$Dose(rad) = 1.6 \times 10^{-8}\ \Phi\ (dE/dx) \qquad (1\text{-}1)$$

حيث : dE/dx بوحدة ($MeV\ cm^{-2}\ g^{-1}$) هي قدرة التوقف للإلكترون بالمادة. Φ هي تدفق الإلكترونات (cm^{-2}) . بهذه الطريقة يمكن أن تقل تأثيرات التعرض للتدفق من الإلكترونات المحسوبة بطاقات مختلفة في الفراغ إلى حدود الجرعة الممتصة . هذا أيضاً يمكن تطبيقه عند التعرض لإشعاع البروتونات مع بعض الحذر . وفي بعض الأنواع

من المواد فإن تأثير التأين الحادث بواسطة الجسيمات الثقيلة ينحصر في تكوين تركيز عالي لمراكز الاصطياد (trapping center) وبالتالي إلى تكوين شحنة فراغية.

4- إطلاق طاقة كبيرة في حجم صغير :

Large Energy Relehase in Small Volum :

والتي يمكن أن ينتج عنها تسخين حراري للمادة ، وهذا قد يكون ذا أهمية خاصة في تلك الحالات التي تكون فيها المادة واقية من الإشعاع (radiation shield).

وفي التسخين المباشر بواسطة الإشعاع ، يعطي معدل التوليد الحراري الحجمي لمعدل الطاقة المترسبة لوحدة الحجوم (Q) ، بالمعادلة التالية :

$$Q = D\rho \qquad (1\text{-}2)$$

حيث ρ : كثافة المادة ، D: معدل الجرعة الممتصة في المادة.

وتختلف أساليب انتقال الطاقة من إشعاعات جاما إلى المادة اختلافاً جوهرياً عن تللك الأساليب التي تنتقل بها الجسيمات المشحونة إلى المادة ، ولذلك يجدر بنا تعريف هذه الأشعة بداية ثم نذكر أثرها على المادة.

(1-3-4) أشعة جاما Gamma Ray:

هي إشعاعات كهرومغناطيسية عبارة عن موجات مستعرضة تتكون من مجالين كهربائي ومغناطيسي ، وكلاهما متعامدان مع بعضهما وعاموديان على اتجاه خط سير الموجة. ويتباين تردد الإشعاعات الكهرومغناطيسية من (10^{24}-10) هيرتز ، ويغطي ذلك التباين مدى واسع من الإشعاعات المعروفة لدينا والتي تؤلف طيف الأشعة الكهرومغناطيسية .ويمكن تقسيم طيف الأشعة الكهرومغناطيسية إلى ثلاث مناطق رئيسية هي

- منطقة الطيف المرئي Visible Spectrum.

- منطقة الطيف المؤين Ionizing Spectrum: والتي تشمل أشعة جاما ، والأشعة السينية ، والأشعة الكونية.

- منطقة الطيف الراديوي Radio Spectrum.

وتعتبر الفوتونات هي البنية الأساسية للأشعاعات الكهرومغناطيسية وهي عبارة عن كمات من الطاقة تنبعث من الأجسام المتهيجة وتسير بسرعة الضوء. والأشعة المؤينة ذات طاقة عالية لها القدرة على تأين ذرات المادة عند تفاعلها معها. وكلاً من أشعة جاما والأشعة السينية عبارة عن حزمة من الفوتونات ولكنهما يختلفان في النواحي التالية:

1- مصدر الأشعة السينية من خارج النواة تنشأ عن طريق إبطاء الإلكترونات عن طريق التصادم مع مادة أخرى أو عن طريق انتقال الإلكترونات من مدار إلى آخر ، بينما تتولد أشعة جاما عن طريق تغيرات نووية من داخل النواة.

2- تتألف الأشعة السينية من حزمة ذات طاقات متعددة ، بينما تتألف حزمة أشعة جاما من فوتونات أحادية الطاقة [65].

يعزى الاهتمام بأثر الإشعاع على أشباه الموصلات باستخدام أشعة جاما لاحتمالية تسببه في آثار إيجابية على خواص أجهزة وكواشف أشباه الموصلات، أو قد يسبب أضراراً في حالة تعرضها إلى جرعة تشعيع مرتفعة. وتختلف أساليب انتقال الطاقة من أشعة جاما إلى المادة ، اختلافاً جوهريا عن تلك الأساليب التي تنتقل بها الجسيمات المشحونة إلى المادة السابق ذكرها. فعندما يسقط إشعاع جاما على المادة ، فإنه يمكن أن يفقد طاقته ويمنحها للمادة عن طريق إحدى العمليات الثلاثة الرئيسية التالية[66] :

1- **الأثر الكهروضوئي Photoelectric Effect:** وخلاله يفقد إشعاع جاما طاقته بالكامل ويمنحها لأحد الإلكترونات المرتبطة بذرة من ذرات المادة ، و بالتالي يفنى هذا الإشعاع، ويحدث هذا التفاعل عند الطاقات المنخفضة نسبياً ($E< 200$ keV).

2- **أثر كمبتون Compton Effect** : وخلاله يفقد إشعاع جاما جزء من طاقته ويمنحها لأحد الإلكترونات على صورة طاقة حركية ويتحرر الإلكترون من المادة وبالتالي ينحرف هذا الإشعاع عن مساره ، ويحدث هذا التفاعل عند الطاقات المتوسطة (من 200 keV إلى 1.5 MeV).

3- **إنتاج الأزواج Pair Production:** وخلاله يفقد إشعاع جاما طاقته بالكامل منتجاً زوجاً من الجسيمات المادية مكونة من إلكترون والبوزيترون وبالتالي يفنى هذا الإشعاع ، ويحدث هذا التفاعل عند الطاقات العالية ($E< 1.5$ MeV) .

وبذلك نجد أن لهذا البحث أهمية عملية لدراسة أثر التشعيع بجاما على الخواص التركيبية والكهربائية للأغشية الرقيقة من مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 المعرضة للإشعاع وخاصةً لما يتمتع به المركب من خصائص كهروحرارية جيدة[67] . وبذلك سندرس أثر أشعة جاما في تحسين خصائص المركب بجرعات متفاوته ومعرفة المدى المسموح به للمحافظة على

الخصائص المرغوب فيها، كما أن الأغشية الرقيقة لمركب سلينيد البزموث قد تتواجد في الأجهزة الموجودة داخل مركبات فضائية تتواجد فيها الأشعة المختلفة.

في عام 1991 رشح وانج وهيـرون[68] Wang and Herron الأغشية الرقيقة لأشباه الموصلات المحضرة من مركبات المجموعة الخامسة والسادسة (V-VI) مثل الأغشية الرقيقة لمركب Bi_2Se_3 و Bi_2S_3 لاستخدامها ككواشف لأشعة جاما ولأشعة الإلكترونات، وأن تكون بسمك يتراوح بين 1nm و 100 nm . ولاحظا أن كفاءة الأغشية الرقيقة بالتشعيع تكون أفضل للمركبات غيرالعضوية التي تحتوي على ذرات ثقيلة مثل : البزموث Bi ، والرصاص Pb ،والزئبق Hg والذهب Au . و قارنا بينها وبين الكواشف الغير فعالة المصنعة من المواد العضوية ويرجع السبب في ذلك إلى أن المواد العضوية إذا تعرضت للتشعيع تندثر فيها الإلكترونات والفجوات المتقبلة داخل الجزيئات غير العضوية.