

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

Results and discussion

(1-4) التعرف على (تشخيص) المركبات المحضرة

(4-1) Identification of the prepared compounds

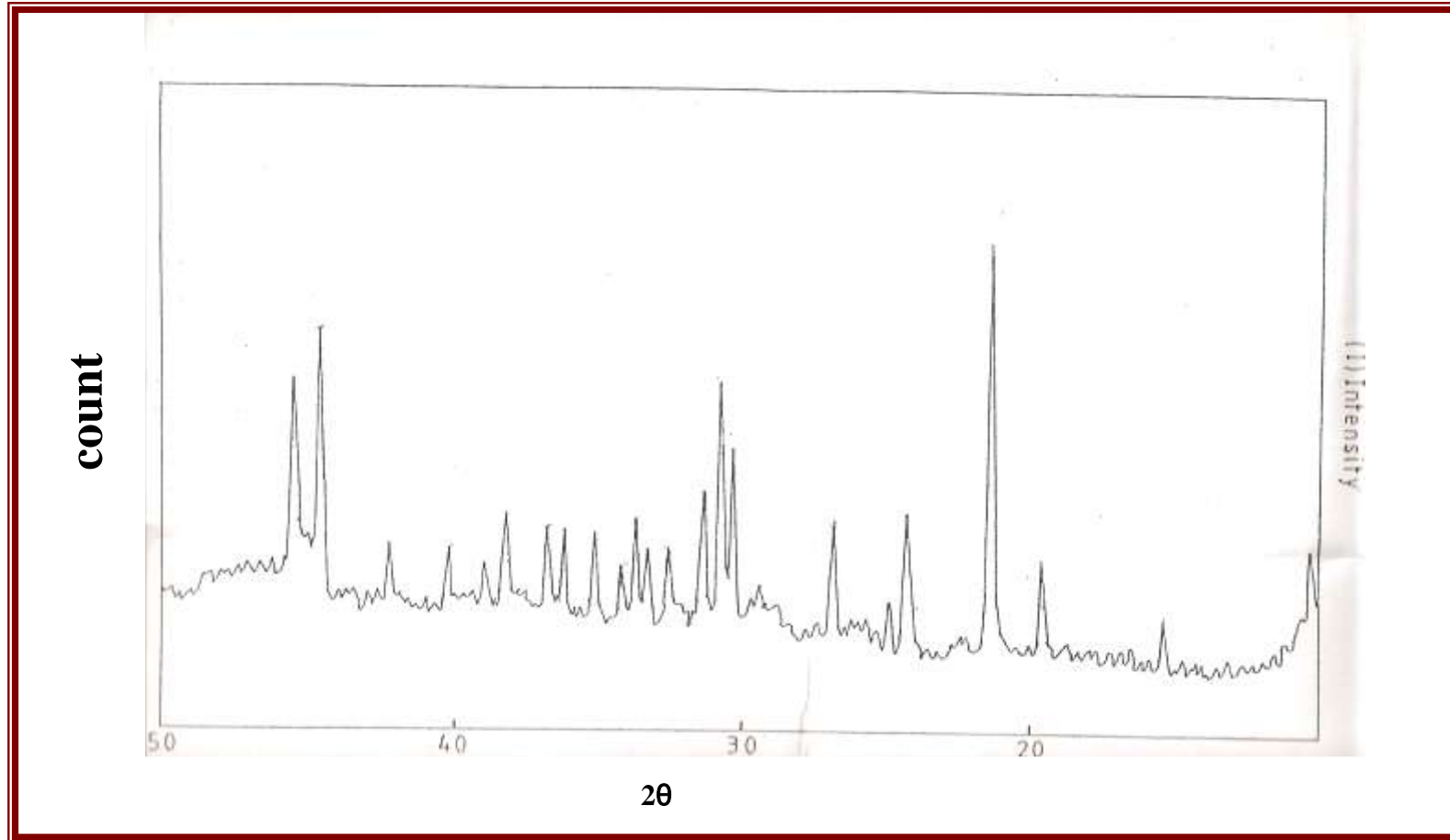
من الضروري بعد إجراء عملية التحضير للبلورات قيد الدراسة التعرف عليها وتشخيصها بهدف الحصول على بيانات تؤكد الآتي :

- 1- أن المركب الناتج بعد التحضير هو نفسه المركب المطلوب تحضيره .
 - 2- نقاء المركب وخلوه من وجود أطوار أخرى .
 - 3- التعرف على أن المركب الناتج في طور بلوري نقي وأنه في صورة أحادية التبلر .
- لذا أجري فحص للعينات قيد الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) .

نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)

مخطط حيود الأشعة السينية للمركب الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 يوضحه شكل (1-4) والذي يُظهر وجود مجموعة قمم حادة sharp peaks مما يوضح أن المركب الناتج في طور بلوري ، كما تمَّ رصد القيم المستنتجة لكل من d و 2θ للمركب .

من القياسات التي تمَّ الحصول عليها ومقارنتها بالقيم المسجلة في البطاقات العيارية الموجودة في كروت المركز الدولي لنتائج حيود الأشعة السينية الصادرة من الهيئة الموحدة



شكل (1-4) يوضح نموذج حيود الأشعة السينية للمركب الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7

للحيود العياري من المسحوق Joint Committee on powder diffraction standards(JCPDS) للمركب In_6S_7 والتي دونت في الجدول رقم (4-1) ، تمّ التأكد والتحقق من أن المركب الناتج هو المركب الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7 في صورة أحادية التبلىر من النوع أحادي الميل monoclin حيث كانت الأطوال $a=9.088\text{\AA}$, $\beta = b=3.887\text{\AA}$, $c=17.166\text{\AA}$, 101.92\AA (نقي) .

كما تمّ فحص العينات المحضرة In_6Se_7 باستخدام حيود الأشعة السينية XRD ، وعن طريق مخطط حيود الأشعة السينية الذي يوضحه شكل (4-2) ظهر وجود مجموعة قمم حادة sharp peaks ذات شدة عالية ، مما يوضح أن المركب الناتج في طور بلوري ، كما تمّ رصد القيم المستنتجة لكل من d و 2θ للمركب ومقارنتها بالقيم المسجلة في البطاقات العيارية JCPDS والتي دونت في الجدول رقم (4-2) ، ومن ثمّ تمّ التأكد والتحقق من أن المركب الناتج هو المركب الثنائي الشالكوجنيدي In_6Se_7 في صورة أحادية التبلىر من النوع أحادي الميل monoclin بثوابت للشبيكة هي $\beta=100.92^\circ$, $a=9.433\text{\AA}$, $b=4.064\text{\AA}$, $c=17.663\text{\AA}$ خالي من وجود أطوار أخرى معه .

بعد التحقق من الحصول على المركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7 والمركب البلوري In_6Se_7 والتأكد من وجودهما في طور بلوري نقي ، نستعرض الآن أهم نتائج الخواص الفيزيائية التي تمّ التوصل إليها والتي أجريت دراستها ومناقشتها وتحليلها وتفسيرها في ضوء النظريات والقوانين التي تحكم تلك الظواهر .

أولاً : دراسة المركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7

تُعطي دراسة الخصائص الانتقالية transport properties لأشباه الموصلات مثل الموصلية الكهربائية وظاهرة هول المعلومات اللازمة لإستخدامها 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 لتلك المركبات والفهم الجيد

جدول (1-4): يوضح قيم كل من (2θ) و (d) المحسوبة والمسجلة في البطاقة العيارية للمركز الدولي لنتائج حيود الأشعة السينية رقم 80-0126 للمركب In_6S_7 .

Table (4-1) : values of (2θ) and (d) which is calculated and that recorded in JCPDS card NO 80-0126 for In_6S_7

قيمة d بالأنجستروم		
2θ	المحسوبة Calculated	المسجلة في البطاقة العيارية Recorded in JCPDS card NO 80-0126
10.5	8.42	8.40
15.9	5.57	5.60
17.1	5.18	5.25
19.75	4.50	4.45
20.10	4.41	4.45
20.45	4.34	4.35
21.45	4.14	4.14
22.90	3.88	3.90
23.50	3.78	3.79
24.65	3.61	3.63
25.25	3.52	3.53
26.00	3.42	3.43
26.40	3.37	3.38
28.15	3.17	3.18
29.90	2.99	3.00

30.40	2.94	2.95
30.51	2.93	2.93
31.00	2.88	2.89
31.40	2.85	2.84
31.75	2.82	2.82
32.40	2.76	2.78
32.75	2.74	2.75
33.90	2.64	2.65
34.25	2.62	2.63
35.00	2.56	2.57
35.65	2.52	2.52
36.80	2.44	2.45
37.70	2.38	2.39
38.35	2.35	2.35
38.50	2.34	2.32
39.65	2.27	2.27
39.80	2.26	2.27
40.45	2.23	2.23
40.85	2.21	2.20
41.60	2.17	2.16
42.15	2.14	2.20
44.50	2.03	2.04
46.25	1.96	1.97
46.75	1.94	1.94
47.00	1.93	1.93
47.45	1.91	1.92
47.60	1.91	1.91
47.75	1.90	1.90
48.20	1.89	1.89

48.50	1.88	1.88
48.75	1.87	1.87
49.55	1.84	1.84
50.10	1.82	1.82
50.70	1.80	1.81
51.55	1.77	1.77
51.90	1.76	1.76
52.30	1.75	1.75
53.25	1.72	1.71
53.80	1.70	1.70
54.20	1.69	1.69
54.40	1.69	1.69
54.80	1.67	1.67
55.20	1.66	1.66
55.75	1.65	1.65
56.15	1.64	1.64
56.55	1.63	1.63
57.00	1.61	1.61

ملاحظة : أخذت نتائج الأشعة السينية تحت الظروف الآتية:

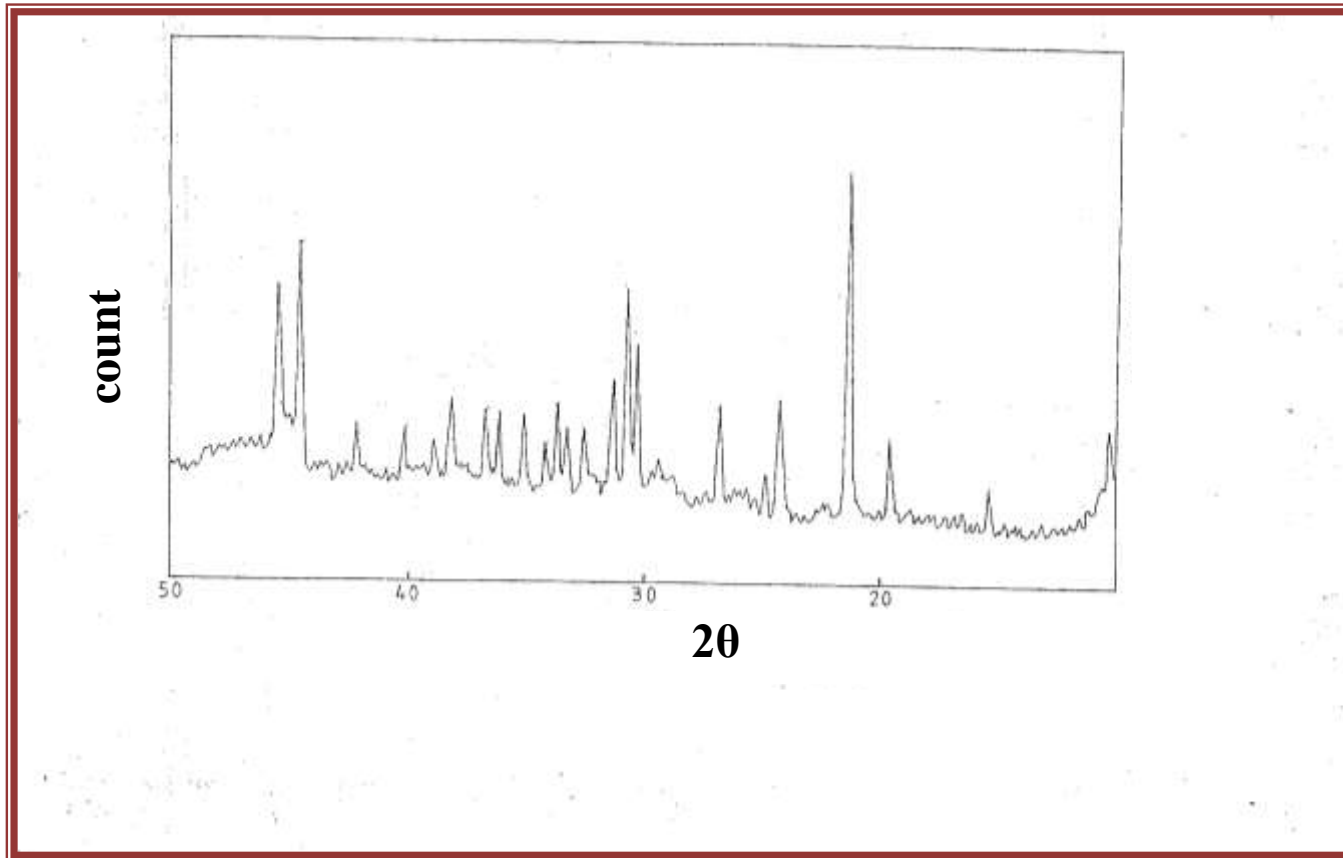
1. مادة الهدف target نحاس copper . 2. مادة المرشح filter نيكل nickel .

3. شدة التيار المار 20 mA . 4. الجهد المسلط 40 KV .

5. الطول الموجي للأشعة $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

معاملات المسح chart speed parameter :

أ. سرعة الخارطة 10 mm / min . ب. المدى من 5° إلى 70° .



شكل (2-4) يوضح نموذج حيود الأشعة السينية للمركب الثنائي الشالكوجينيدي In_6Se_7

جدول (2-4) : يوضح قيم (2θ) و (d) المحسوبة والمسجلة في البطاقة العيارية للمركز الدولي لنتائج حيود الأشعة السينية رقم 85-0184 للمركب In_6Se_7

Table (4-2) : values of (2θ) and (d) which is calculated and that recorded in JCPDS card NO 85-0184 for In_6Se_7

قيمة d بالأنجستروم		
2θ	المحسوبة Calculated	المسجلة في البطاقة العيارية <i>Recorded in JCPDS card NO 85-0184</i>
10.3	8.58	8.67
15.4	5.75	5.78
19.7	4.50	4.53
21.55	4.12	4.25
24.4	3.65	3.67
24.95	3.57	3.58
26.9	3.31	3.33
29.45	3.03	3.03
30.9	2.89	2.89

31.45	2.84	2.85
32.65	2.74	2.75
33.35	2.68	2.69
33.6	2.67	2.66
34.3	2.61	2.62
35.2	2.55	2.55
36.25	2.48	2.48
36.9	2.43	2.45
38.3	2.35	2.35
39.0	2.31	2.31
40.25	2.24	2.24
24.35	2.13	2.14
44.9	2.02	2.01
45.7	1.98	1.98

أُخِذَت نتائج الأشعة السينية تحت نفس الظروف السابقة

لها . 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

(2-4) تأثير درجة الحرارة على الموصلية الكهربائية ومعامل هول للمركب In_6S_7 أحادي التبلر:

(4-2) Influence of temperature on the electrical conductivity and Hall effect for In_6S_7 single crystal:

أجريت قياسات على المركب البلوري In_6S_7 لدراسة الموصلية الكهربائية المستمرة DC electrical conductivity ومعامل هول Hall coefficient في نفس الوقت في مدى حراري واسع يمتد من درجة 188K حتى درجة 558K في جو مفرغ under vacuum.

أظهرت نتائج القياس الملاحظات الآتية :

1- أن المركب البلوري In_6S_7 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- في درجات الحرارة المرتفعة فإن الموصلية الكهربائية تسلك سلوك موصلية شبه الموصل الذاتي (النقي) .

4- الموصلية الكهربائية للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 عند درجة حرارة الغرفة هي $6.013 \times 10^{-2} (\Omega \cdot cm)^{-1}$.

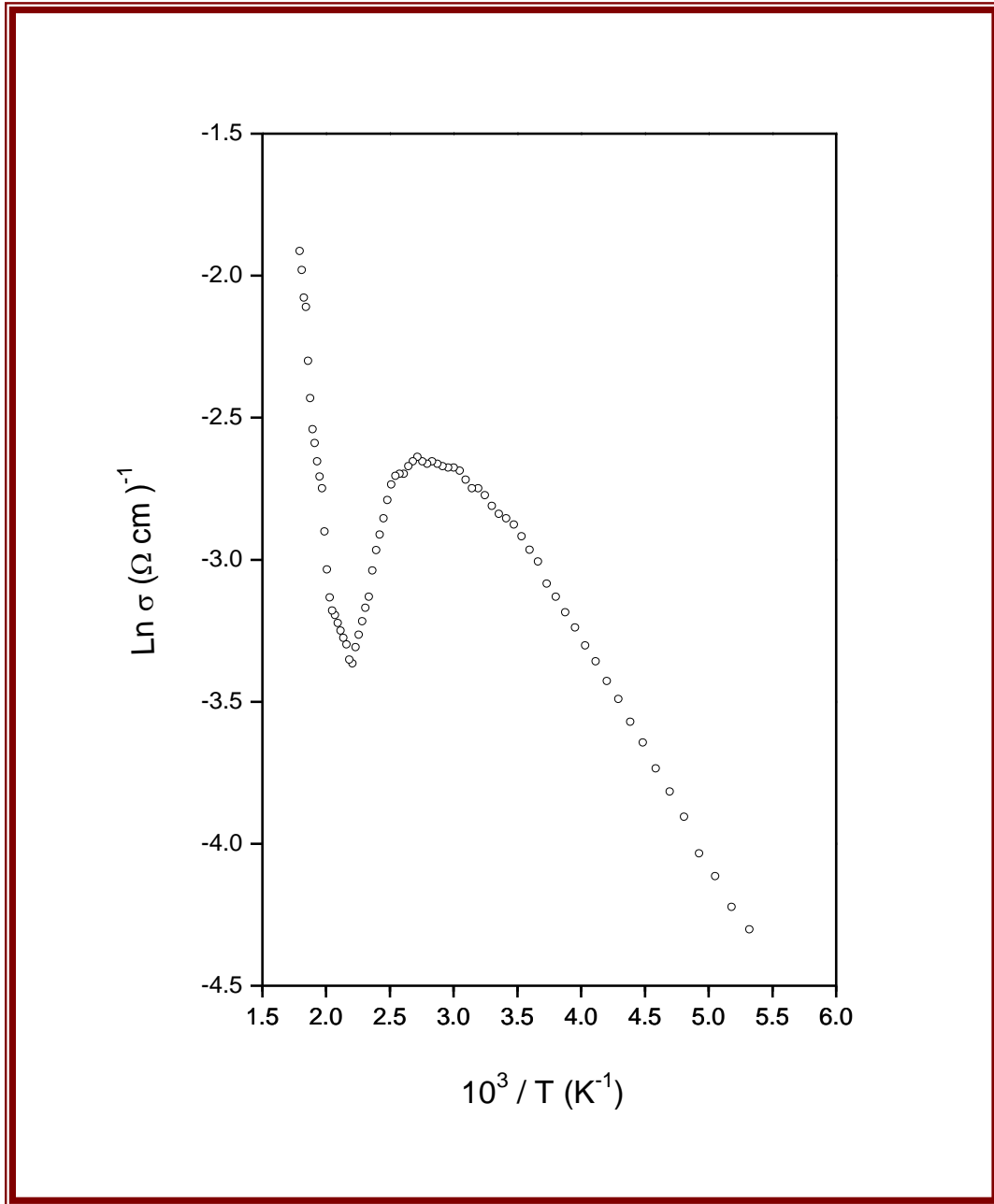
5- المرحلة الانتقالية تقع في المدى الحراري من 278K إلى 453K .

يُبين الشكل (3-4) العلاقة بين الموصلية الكهربائية ومقلوب درجات الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 ، ومن الشكل يتضح وجود منطقتين تفصلهما منطقة وسطى على المنحنى :

المنطقة الأولى : حيث تشمل المدى الحراري من $188K$ حتى $278K$ ويُلاحظ فيها إرتفاع ملحوظ في موصلية شبه الموصل مع إرتفاع درجة الحرارة ويُعلل الإرتفاع الحادث في قيمة الموصلية في تلك المنطقة إلى تنشيط ذرات الشوائب ولذلك يطلق عليها منطقة التوصيل بواسطة الشوائب *extrinsic conductivity* حيث تُعزى الزيادة في الموصلية الكهربائية عندئذ إلى حركة الثقوب في نطاق التكافؤ .

المنطقة الثانية : ويُلاحظ فيها إرتفاع حاد للموصلية الكهربائية مع إرتفاع درجة الحرارة ، وتشمل المدى الحراري من $453K$ حتى $558K$ وتُسمى منطقة التوصيل الذاتي *intrinsic conductivity* وفي هذه المرحلة تُساهم الإلكترونات الموجودة في نطاق التكافؤ *valance band* في الموصلية الكهربائية بانتقالها إلى نطاق التوصيل *conduction band* عبر النطاق المحظور، حيث أن الإلكترونات التي تفوق طاقتها طاقة النطاق المحظور ΔE_g تقفز إلى نطاق التوصيل وتُساهم في الموصلية الكهربائية تاركة ثقوب حرة في نطاق التكافؤ وفي نفس الوقت تُساهم هي الأخرى في عملية التوصيل . وعلى ذلك يرجع السبب في الإرتفاع الحاد في موصلية شبه الموصل في هذه الحالة إلى زيادة كمية حاملات التيار الذاتية أي الإلكترونات والثقوب .

المنطقة الوسطى : في هذه المنطقة نلاحظ أن الموصلية الكهربائية تبدأ في الزيادة الأسية بمعدل بطيء نسبياً ابتداءً من 278 درجة مطلقة وحتى 350 درجة مطلقة ، بعدها تبدأ الموصلية الكهربائية في النقصان التدريجي بمعدل ثابت ويعلّل الإرتفاع النسبي للموصلية مع زيادة درجة الحرارة في تلك المنطقة إلى زيادة تركيز الثقوب الحرة في نطاق التكافؤ نتيجة لزيادة تأين الشوائب المتقبلة وتزداد الموصلية نتيجة لانتقال عدد أكبر من الثقوب من مستوى الشوائب إلى مستوى التكافؤ ويقل بالتالي في مستوى الشوائب المتقبلة E_a عدد ذرات الشوائب



شكل (3-4) يوضح اعتماد الموصلية الكهربائية على درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7

الغير متأينة ويستمر ذلك حتى قرب حدوث الاستنفاد الكامل لتأين ذرات الشوائب ويرجع الهبوط في قيمة الموصلية في ذلك المدى الحراري إلى أن حركية حوامل التيار الأغلبية تقل بينما تركيز حوامل التيار يبقى ثابت مما يؤدي إلى نقصان في قيمة الموصلية في هذا المدى الحراري ويعزى النقصان في حركية حوامل التيار إلى حدوث تصادمات وتشتت لحوامل التيار الغالبة مما يؤدي إلى نقصان الحركية وتستمر هذه الحالة حتى الوصول إلى منطقة درجة الحرارة التي يتم فيها التوصيل الذاتي وعند درجة الحرارة التي يتم فيها الانتقال إلى مرحلة التوصيل الذاتي نجد أن الموصلية الكهربائية تزداد سريعاً وتمتد المنطقة الانتقالية من $278 K$ حتى $453 K$

وتسمى درجة الحرارة التي يتم عندها استنفاد مناسب الشوائب درجة حرارة الاستنزاف ولذلك تسمى تلك المنطقة منطقة الاستنزاف exhaustion region ويُطلق عليها أحياناً باسم المنطقة الانتقالية transition region ومع الاستمرار في رفع درجة الحرارة يقترب شبه الموصل من حالته الغير مشوبة.

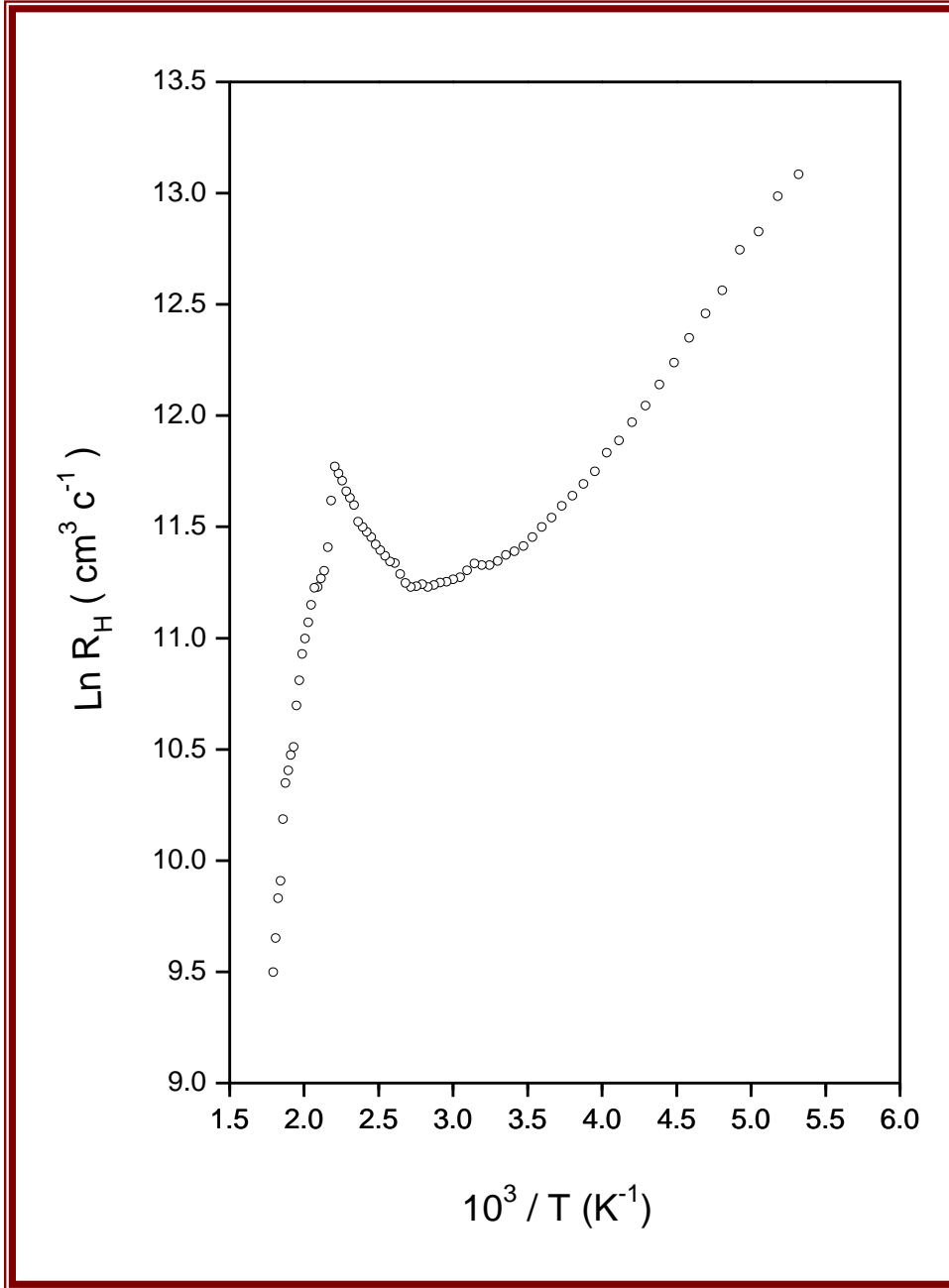
تخضع الموصلية الكهربائية وتغيرها مع درجة الحرارة في المنطقة الأولى (منطقة درجات الحرارة المنخفضة) للعلاقة (2-4) ، وبالتمثيل البياني للعلاقة بين $\ln \sigma$ ، $1/T$ ، تم الحصول على خط مستقيم يصنع زاوية α مع المحور $(1/T)$ بحيث يتناسب ظل الزاوية طردياً مع طاقة تأين الشوائب المتقبلة ΔE_a أي أن $\tan \alpha = \Delta E_a / 2K_B$ ، ومن ثم تناظر تلك المنطقة الموصلية الكهربائية بالشوائب أو الموصلية الكهربائية الغير ذاتية impurity or extrinsic conductivity أمكن تعيين طاقة تأين الشوائب المتقبلة فوجدت قيمتها تساوي $\Delta E_a = 0.136 eV$

أما في المنطقة الثانية وهي تقابل منطقة التوصيل الذاتي (منطقة درجات الحرارة المرتفعة) وفيها يكون تركيز الحاملات مساوياً لتركيز الحاملات الذاتية ، لذا فإن الموصلية الكهربائية في هذه المنطقة يعبر عنها بالعلاقة (2-3) ، و تمثل العلاقة $\ln \sigma, (1/T)$ خط مستقيم يصنع زاوية ولتكن α_1 مع المحور $1/T$ (حيث α_1 أكبر من α) وميله يتناسب طردياً

مع اتساع الفراغ الطاقي المحظور $\tan \alpha_1 = \Delta E_g / 2K_B$ ، حيث تعبر تلك المعادلة عن تغير الموصلية الكهربائية لشبه الموصل الذاتي مع درجة الحرارة المطلقة ، إذ تزداد الموصلية بشكل أسي مع الإرتفاع في درجات الحرارة . أمكن الاستفادة من هذه العلاقة في تقدير قيمة طاقة التنشيط ΔE_g اللازمة للتغلب على النطاق المحظور، ووُجدت قيمتها للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 تساوي $\Delta E_g = 0.661 \text{ eV}$.

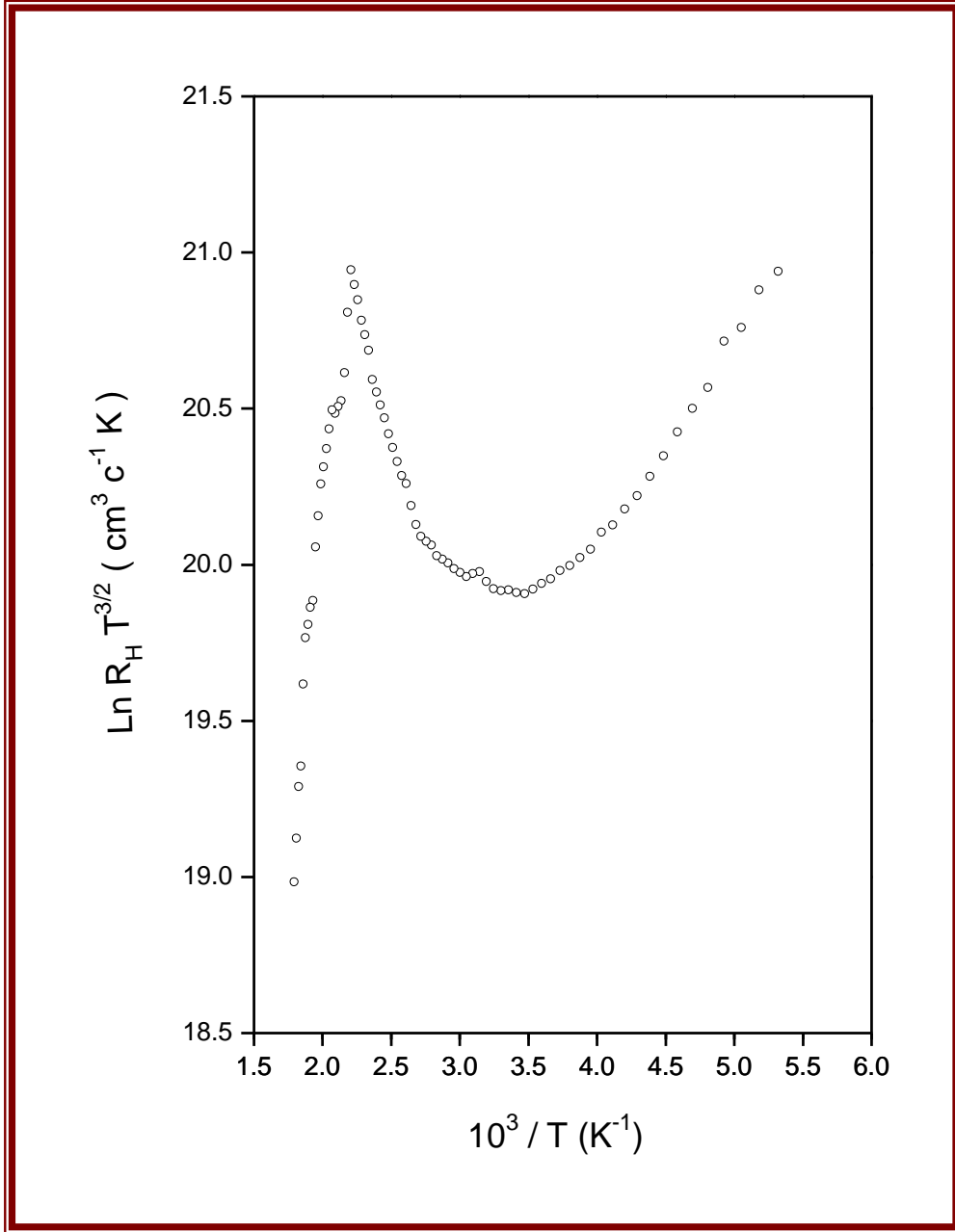
أظهرت قياسات معامل هول أن المركب من النوع ذو التوصيلية الموجبة *p-type*

شكل (4-4) يُبين علاقة معامل هول R_H Hall coefficient مع درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي In_6S_7 في المدى الحراري من 188K حتى 558K حيث يتضح اعتماد معامل هول على درجة الحرارة ، فوجد أن R_H تزداد زيادة سريعة مع نقص درجة الحرارة في المدى الحراري من 453K حتى 558K وهذه المنطقة تناظر منطقة التوصيل الذاتي ، ثم تأتي منطقة تكون فيها نقص R_H نقص ملحوظ مع نقص درجة الحرارة ثم يتبعها زيادة طفيفة وبطيئة مع نقص درجة الحرارة وتشمل هذه المنطقة المدى الحراري من 278K حتى 453K وهي تناظر المرحلة الانتقالية يتلو ذلك إرتفاع بطيء نسبياً لمعامل هول مع نقص درجة الحرارة ويناظر ذلك مرحلة التوصيل بالشوائب وتمتد في المنطقة من المدى الحراري من 188K حتى 278K . وقد أمكن تعيين معامل هول للمركب البلوري In_6S_7 عند درجة حرارة الغرفة فوجد أن قيمته تساوي $R_H = 8.47 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{C}$. باستخدام المعادلة رقم (2-8) والتي تطبق في منطقة التوصيل الذاتي و برسم العلاقة بين $\ln(R_H T^{3/2})$ ، و $1/T$ كما هو موضح في شكل (4-5) ، حيث يلاحظ أن $R_H T^{3/2}$ تزداد خطياً وبسرعة مع انخفاض درجة الحرارة حتى الوصول إلى نهاية مرحلة الاستنزاف ، وقد أمكن استنتاج قيمة اتساع النطاق المحظور ΔE_g للمركب In_6S_7 ووُجد أن قيمته تساوي $\Delta E_g = 0.72 \text{ eV}$ ، وهذه القيمة تتفق مع القيمة المستخلصة بواسطة تاجيروف ورفاقه (Tagirov et al 1978) . أما في منطقة درجات الحرارة المنخفضة فوجد أن قيمة $R_H T^{3/2}$ تتخفض ببطء مع إرتفاع درجة الحرارة حتى الوصول إلى بداية المنطقة الانتقالية ثم تتخفض ببطء ولكن بمعدل آخر حتى الوصول إلى نهاية



شكل (4-4) يوضح العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لمعامل هول ومقلوب درجة

الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7



شكل (5-4) يوضح تغير $\ln (R_H T^{3/2})$ مع مقلوب درجة الحرارة للمركب

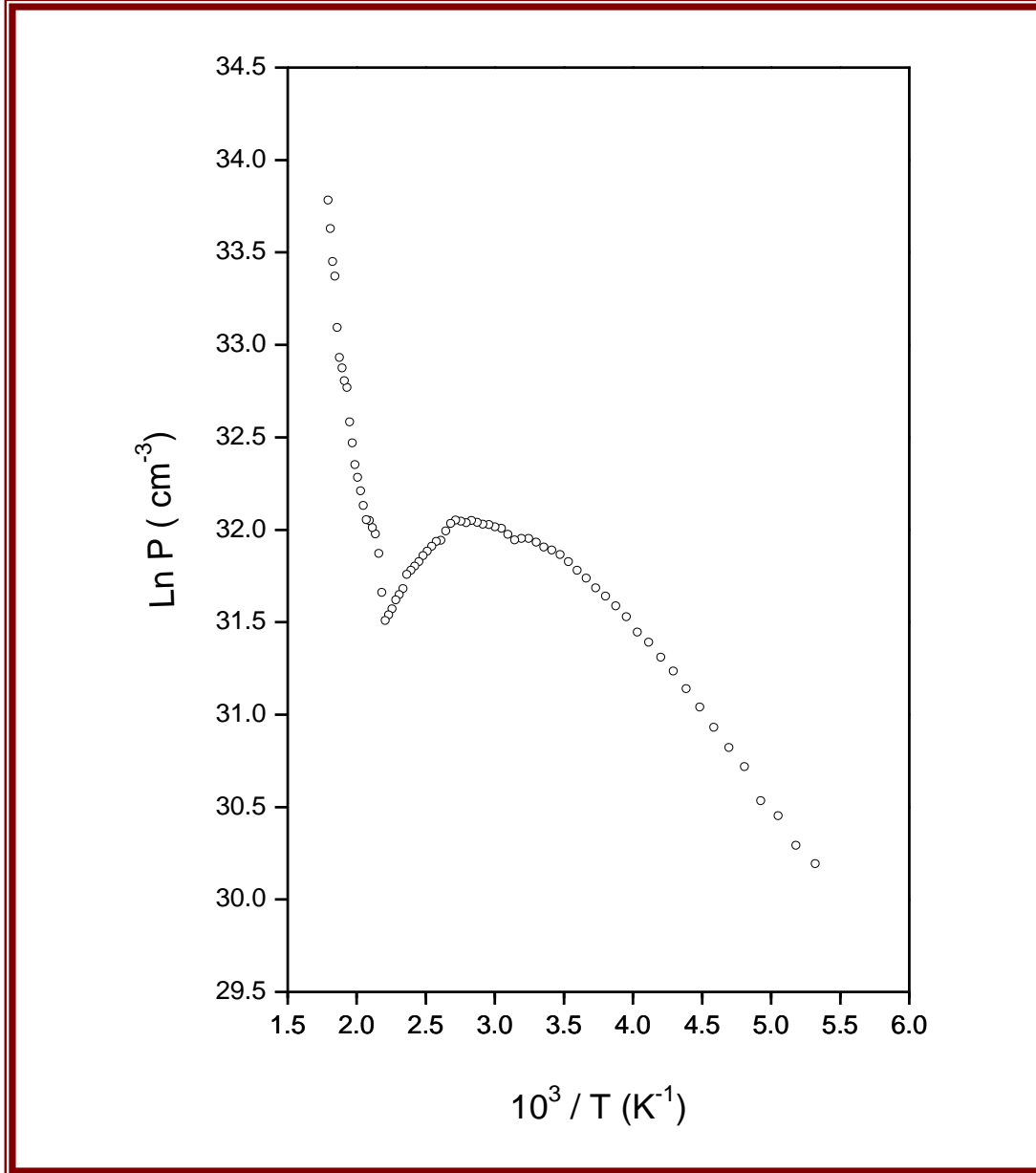
البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7

منطقة الاستنزاف ووجد أن قيمة طاقة التآين في منطقة التوصيل بالشوائب تساوي $\Delta E_a = 0.107 eV$ 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 (2-1) وذلك لشبه الموصل الذاتي . شكل (4-6) يبين العلاقة بين $\ln P$ ، مع مقلوب درجة الحرارة $1/T$ ، والشكل الناتج هو خط مستقيم ميله يساوي $\Delta E_g / 2K_B$ ، فعندما 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 (2-1) ، 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 .

أما في منطقة التوصيل الشائبي (منطقة درجات الحرارة المنخفضة) حيث توجد ذرات الشوائب المتقبلة التي تشغل المستوى E_a والذي يقع أعلى من قمة نطاق التكافؤ بما يقارب $0.165 eV$ فإن تركيز الثقوب يزداد ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة حيث تنشأ أعداد إضافية من الشوائب التي تتأين مع ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى زيادة كثافة الثقوب ، ولكن الزيادة تكون تدريجية نظراً لمشاركة نوع واحد من حوامل التيار وهي الثقوب (حاملات التيار الأغلبية) في عملية التوصيل . تمَّ تحديد قيمة كثافة حاملات التيار الأغلبية عند درجة حرارة الغرفة فوجدت أنها تساوي $p = 7.38 \times 10^{13} cm^{-3}$.

ويُلاحظ وجود منطقة انتقالية بين المنطقتين المذكورتين أعلاه وأنها تقع في نفس المدى الحراري لعلاقة الموصلية الكهربائية مع درجة الحرارة.

يمكن تعيين حركية حوامل التيار من قياس معامل التوصيل الكهربائي وثابت هول حيث $\mu_H = R_H \sigma$ ، وتسمى حركية هول μ_H *Hall mobility* . حركية الثقوب وتغيرها مع



شكل (4-6) يوضح العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لتركيز الثقوب ومقلوب درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7

درجة الحرارة للمركب البلوري الشالكوجينيدي الثنائي سداسي الانديوم - سباعي الكبريت In_6S_7 يمثله شكل (4-7) ، حيث يُلاحظ أن الحركية تزداد زيادة ملحوظة مع إرتفاع درجة الحرارة في منطقة درجات الحرارة المنخفضة ، أما في منطقة درجات الحرارة المرتفعة فيُلاحظ تناقص سريع للحركية مع إرتفاع درجة الحرارة .

وتتأثر الحركية في ارتباطها بدرجات الحرارة بعناصر التشتت في الجوامد حيث يُلاحظ أن الحركية تتأثر بالتشتت الحادث بواسطة الفونونات عند درجات الحرارة المرتفعة تبعاً للعلاقة $\mu_{ph} \propto T^{-n}$ ، كما تتأثر الحركية بالتشتت الحادث بواسطة الشوائب عند درجات الحرارة المنخفضة تبعاً للعلاقة $\mu_i \propto T^n$. قيمة n عند درجات الحرارة المرتفعة تساوي 1.9- مما يؤكد أن التشتت الحادث بواسطة ذرات الشبكة بينما في درجات الحرارة المنخفضة فإن قيمة n تساوي 1.35 مما يؤكد أن التشتت الحادث يتم بواسطة ذرات الشوائب وهذا هو المعتاد بالنسبة لسلوك الحركية بالنسبة لدرجات الحرارة ونوعية التبعر (التشتت) الحادث .

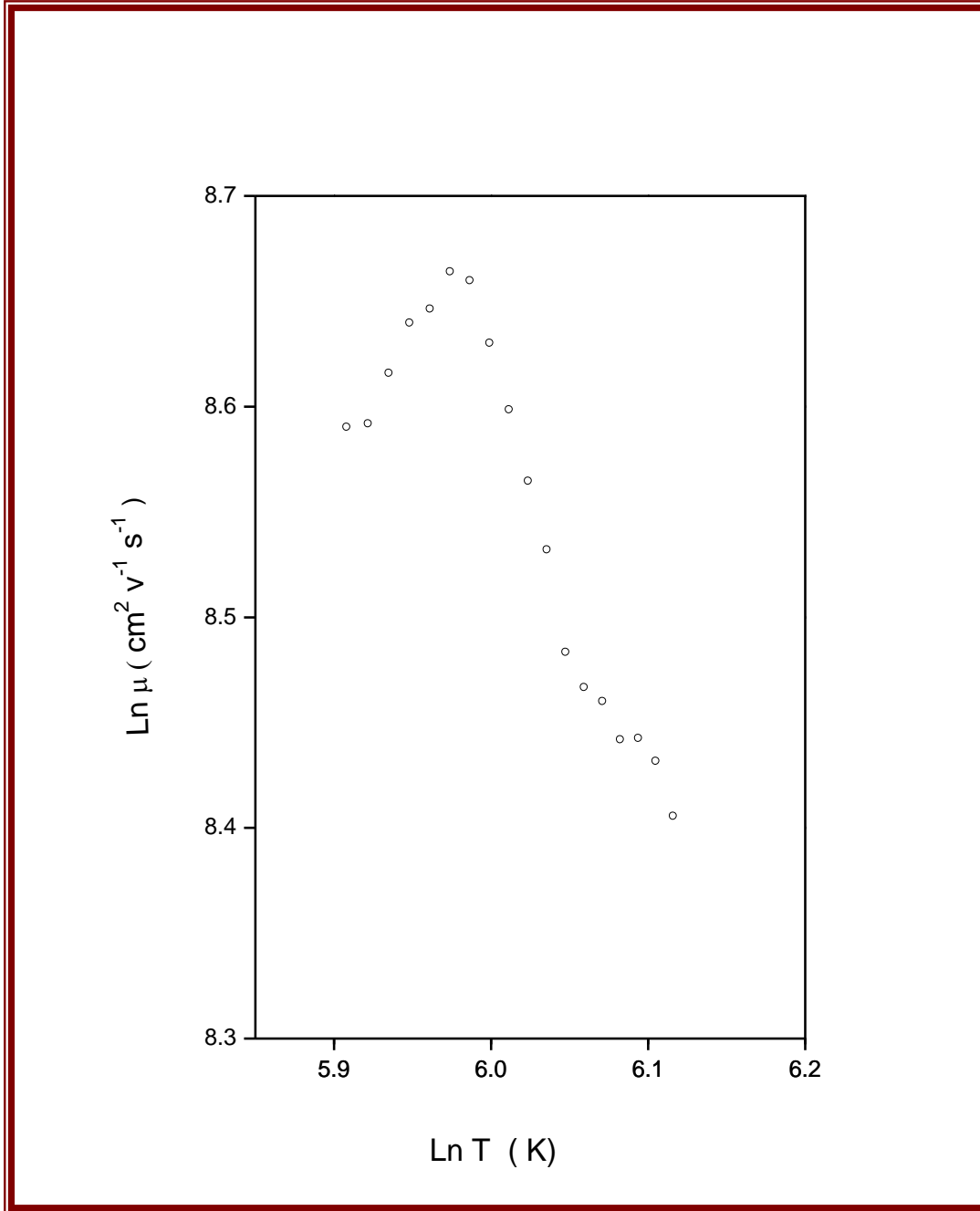
قيمة حركية حوامل التيار الحرة (الفجوات) عند درجة حرارة الغرفة هي $\mu_p = 5.09 \times 10^3 \text{ cm}^2/V.sec$.

(3-4) اعتماد القدرة الكهروحرارية على درجة الحرارة للمركب

الشالكوجينيدي البلوري الثنائي In_6S_7

(4-3) Temperature dependence of thermoelectric power for binary chalcogenide Hexaindium Heptasulphide In_6S_7 crystals

تعتبر الخواص الكهروحرارية إحدى 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 أي لتحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية مباشرة ، كما تُستعمل لقياس درجات الحرارة ، بالإضافة إلى استعمالها لصنع أجهزة تبريد اقتصادية .



شكل (4-7) يوضح سلوك حركية الثقوب مع درجة الحرارة للمركب البلوري

الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7

ومن خلال استعراض الأبحاث المنشورة على هذا المركب وجد أنه لا توجد في المراجع والدوريات العلمية أي دراسة سابقة لهذه الظاهرة على المركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي قيد الدراسة In_6S_7 . مما يجعل هذه الدراسة غير مسبوقه كما أنها تُعطي معلومات وبيانات مفيدة جداً عن العناصر الفيزيائية الرئيسة لهذا المركب مما يُعطي لها أهمية خاصة ، حيث يمكن تحديد المسار الذي تصلح له في المجال التطبيقي المناسب .

أجريت قياسات القوة الدافعة الكهروحرارية التفاضلية في المدى الحراري من $186K$ حتى $379K$ في جو مفرغ باستخدام غرفة تشغيل نحاسية .

أظهرت نتائج قياسات القدرة الكهروحرارية α للمركب الشالكوجنيدي الثنائي In_6S_7 أن موصليته من النوع الموجب وهو ما يتفق مع ما سبق استنتاجه من دراسة ظاهرة هول . اعتماد القدرة الكهروحرارية TEP على درجة الحرارة يمثله شكل (4-8) حيث يُلاحظ انخفاض سريع للقدرة الكهروحرارية مع درجة الحرارة في المدى الحراري من $186K$ حتى $287.5K$ ثم يتبعه إرتفاع سريع للقدرة الكهروحرارية مع زيادة درجة الحرارة ويلاحظ أن أقل قيمة للقدرة الكهروحرارية هي 1 عند درجة 287.5 وأعلى قيمة للقدرة الكهروحرارية هي 14 عند درجة $379K$. ويُعلل 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 الثنائي In_6S_7 تتحرك الثقوب من السطح الساخن إلى السطح البارد ومن ثمَّ ينشأ بالسطح البارد فائض من الشحنات الكهربائية الموجبة ، الأمر الذي يجعله موجب الشحنة ، أما السطح الساخن فيصبح سالب الشحنة . ونتيجة لذلك يظهر على سطحي شبه الموصل فرق في الجهد ، أي تظهر قوة دافعة كهربائية حرارية $thermo\ e.m.f$ أما المرحلة الأولى التي تقل فيها قيمة α حيث تنقص نقص سريع مع إرتفاع درجة الحرارة فيعود ذلك إلى حدوث تصادمات وتشتت لحوامل التيار اثناء عملية الانتشار ويكون معدل وصولها الى الطرف الآخر قليل نسبيا مع زيادة درجة الحرارة حيث أنه اثناء عملية التشتت يحدث اعادة اتحاد recombination

لحوامل التيار ويكون معدله أعلى بكثير من معدل توليد حوامل التيار generation rate of charge carriers وبالتالي يؤدي ذلك إلى انخفاض حاد في قيمة α مع ارتفاع درجة الحرارة .

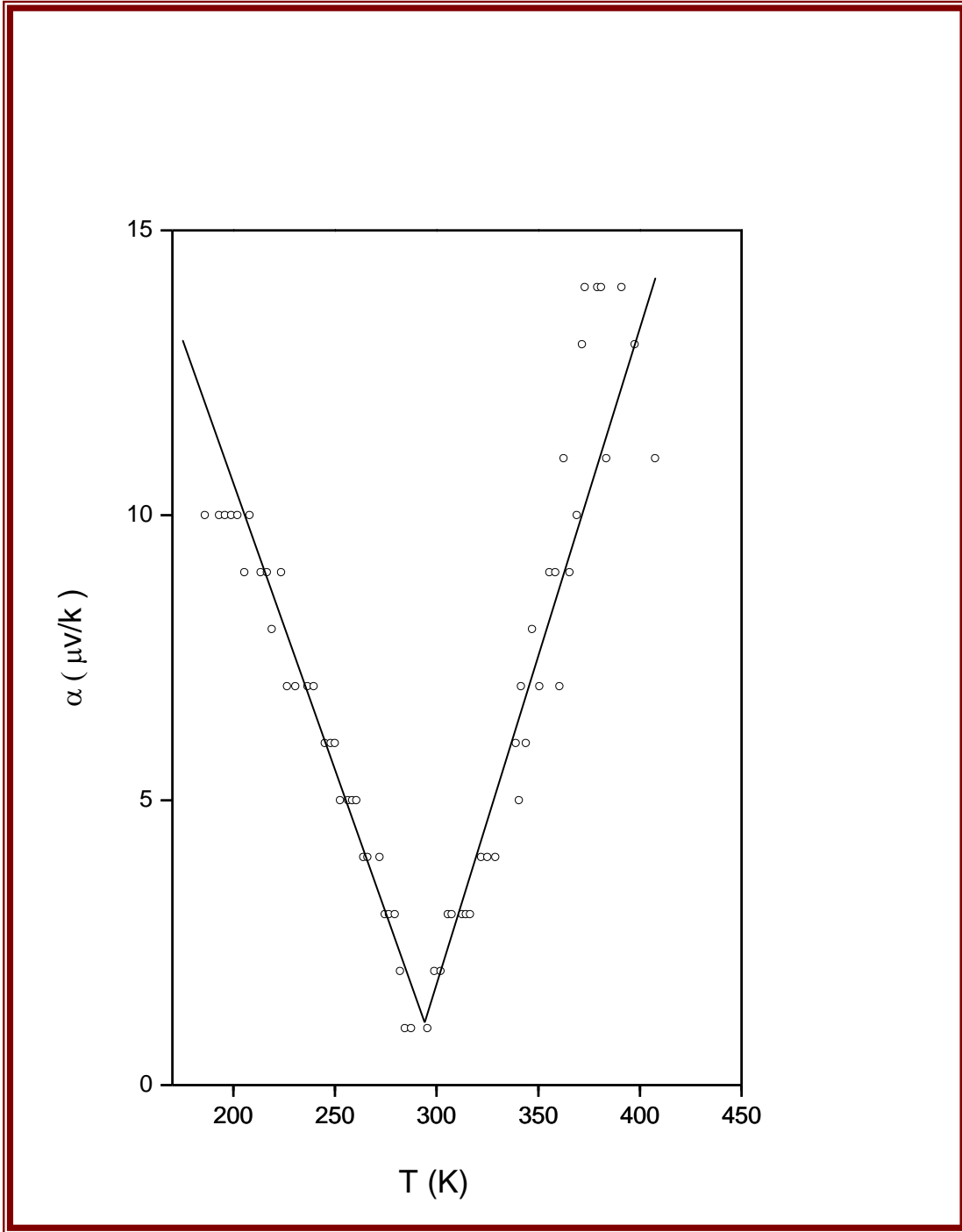
أما المرحلة التي تزداد فيها قيمة α زيادة سريعة مع ارتفاع درجة الحرارة فيرجع ذلك إلى ازدياد تدفق الشحنات من الطرف الساخن إلى الطرف البارد حيث تشارك كل من الإلكترونات والثقوب في عملية التدفق مما يؤدي إلى تدرج تركيز الشحنات في موضع عن آخر نتيجة لاختلاف درجتي حرارة سطحي العينة مما يسبب ازدياد تدفق الشحنات وعليه تكبر القوة الدافعة الكهروحرارية الناشئة كما يعزى أيضا إلى أن سرعة إعادة الإتحاد recombination velocity تكون أقل من سرعة التوليد generation velocity والمحصلة هو ارتفاع سريع في قيمة α مع زيادة درجة الحرارة .

وتقدر قيمة القدرة الكهروحرارية عند درجة حرارة الغرفة بقيمة تساوي $\alpha = 2 \mu V/K$ شكل (9-4) يمثل العلاقة بين α ، $10^3/T$ وهو نتيجة تطبيق معادلة جونسون (Johnson and Lark 1953) في منطقة التوصيل الذاتي ، حيث في هذه المنطقة تخضع عملية التوصيل للشحنات الحرة السالبة والموجبة ، وهذه العلاقة تمثل علاقة خط مستقيم .

وباستخدام قيمة طاقة النطاق المحظور والتي سبق الحصول عليها من القياسات السابقة يمكن إيجاد بعض الثوابت الهامة حيث تم تقدير النسبة بين حركية الإلكترونات والثقوب من ميل الخط المستقيم فوجدت تساوي $b=1.2$ ، ومن حركية الثقوب والتي سبق استخلاصها وقيمتها $\mu_p = 5.09 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$ أمكن حساب حركية الإلكترونات فوجد أنها تساوي $\mu_n = 6.15 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}.\text{sec}$. يُعزى الاختلاف في قيمة حركية الإلكترونات عنها للثقوب إلى اختلاف الكتلة الفعالة للإلكترونات عن الثقوب والتي سيتم إيجادها باستخدام نفس العلاقة ، حيث أنه من الجزء المقطوع من المنحنى يمكن تقدير النسبة بين الكتلة الفعالة للإلكترونات إلى الكتلة الفعالة للثقوب وقد قدرت هذه النسبة ووجدت أنها تساوي

$$m_n^*/m_p^* = 0.23$$

في مرحلة التوصيل بالشوائب فإن القدرة الكهروحرارية (α) TEP تمثلها معادلة ويلسون (Wilson 1953) والتي تُعطى بالعلاقة التالية:



شكل (8-4) يوضح سلوك القدرة الكهروحرارية مع درجة الحرارة للمركب

البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7

$$\alpha = \frac{K_B}{e} \left[2 + \ln \frac{2 (2\pi m_n^* K_B)^{3/2}}{nh^3} \right] + \frac{3}{2} \frac{K_B}{e} \ln T \quad (4-1)$$

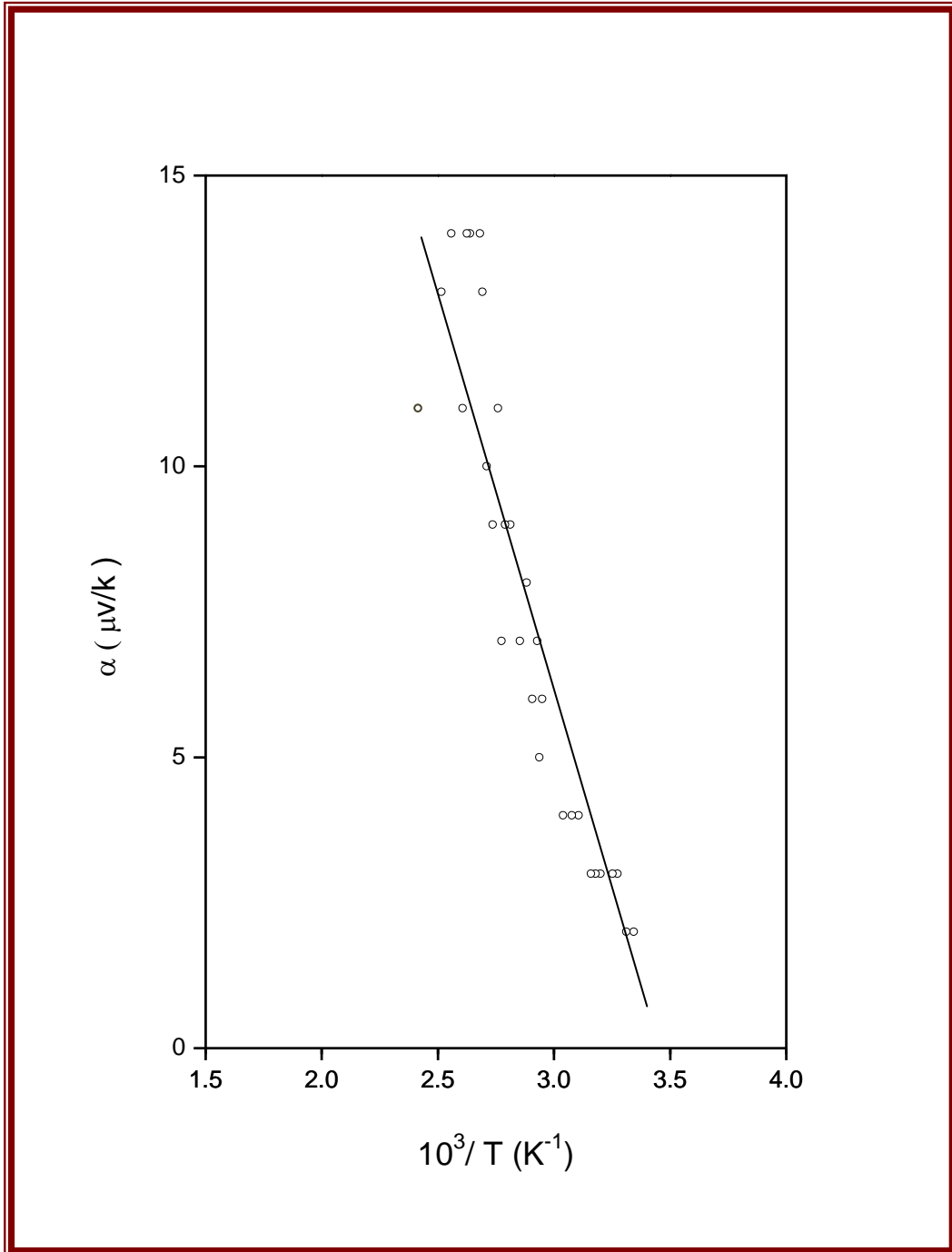
حيث يمثل شكل (4-10) سلوك القدرة الكهروحرارية مع لوغاريتم درجة الحرارة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 في منطقة درجات الحرارة المنخفضة التي تقع في المدى الحراري من 182K إلى 295.5K .

من الجزء المقطوع من محور القدرة الكهروحرارية α يمكن إيجاد قيمة الكتلة الفعالة للثقوب m_p^* والتي وجدت تساوي $m_p^* = 5.38 \times 10^{-32} \text{ Kg}$. وبالتعويض بقيمة الكتلة الفعالة للثقوب في النسبة m_n^*/m_p^* والتي سبق استخلاصها يمكن إيجاد الكتلة الفعالة للإلكترونات والتي قدرت على أنها تساوي $m_n^* = 1.24 \times 10^{-32} \text{ Kg}$.

وكما هو واضح فإن حركية الإلكترونات أكبر كثيراً من حركية الثقوب ويعزى ذلك إلى ثقل الثقوب مما يجعل حركيتها أقل.

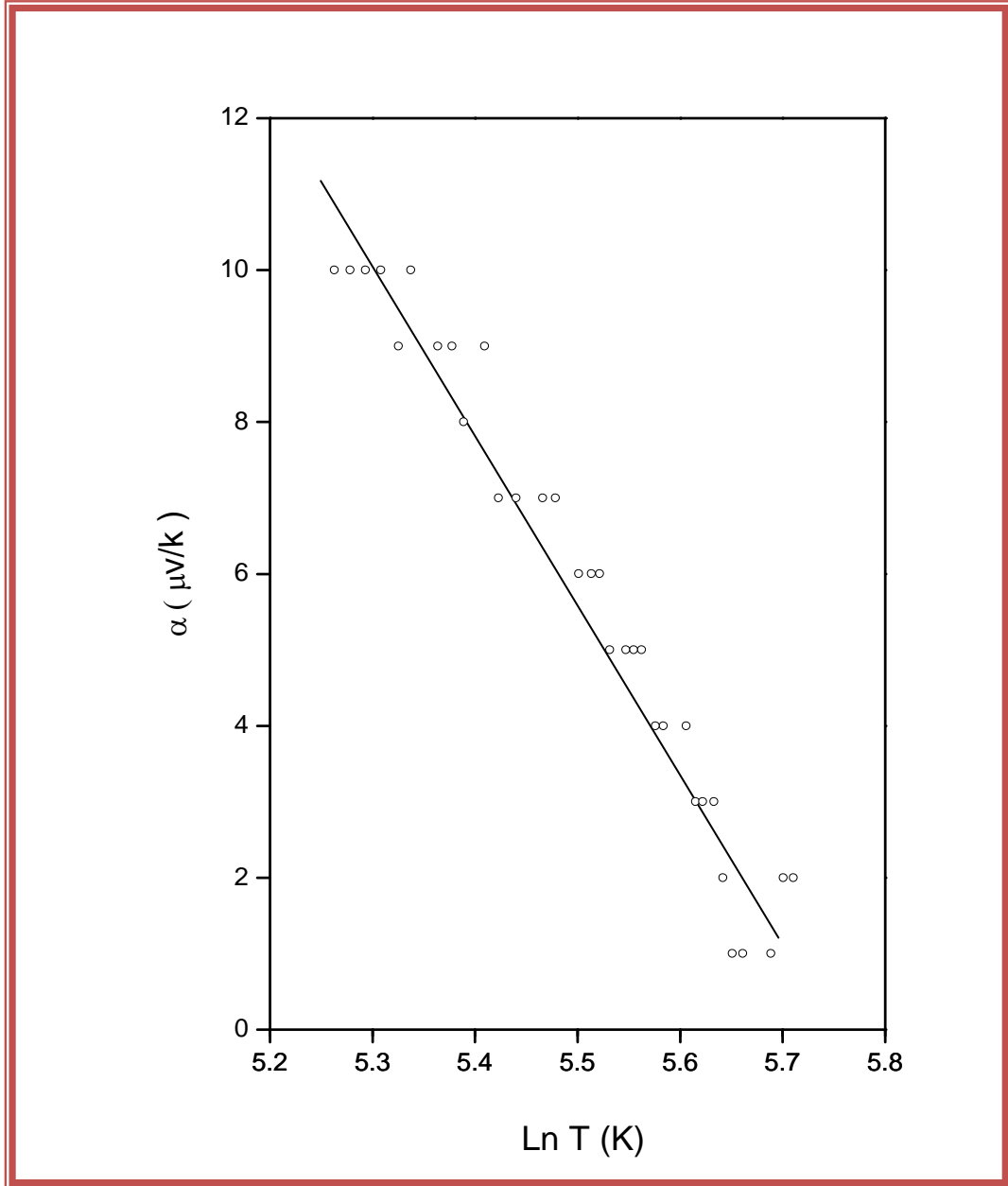
العلاقة بين القدرة الكهروحرارية وتركيز الشحنات الحرة (الثقوب) للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7 في مرحلة التوصيل بالشوائب يوضحها شكل (4-11) والتي تخضع للمعادلة (20-2). وبالنظر إلى الشكل وجد أن العلاقة خطية وأن قيمة α تقل مع زيادة تركيز حاملات التيار مما يحقق المعادلة.

ويعزى ذلك إلى أنه على الرغم من زيادة حاملات الحرة إلا أن معدل انتشارها يقل نتيجة لزيادة فرص التصادم مع ذرات الشوائب مما يؤدي إلى نقص في قيمة القدرة الكهروحرارية α اعتماد القدرة الكهروحرارية α على الموصلية الكهربائية يمثلها شكل (4-12) حيث يُلاحظ أن α تقل مع زيادة الموصلية، ويعزى ذلك إلى أنه بزيادة درجة الحرارة فإن عامل التشتت الحادث نتيجة لزيادة فرص حدوث تصادمات يؤدي إلى نقص في قيمة α نتيجة لنقص عدد الحوامل الحرة عند طرفي العينة بالإضافة إلى حدوث نقص في حركيتها.



شكل (4-9) يوضح اعتماد القدرة الكهروحرارية على درجة الحرارة للمركب

البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7



شكل (4-10) يوضح تغير القدرة الكهروحرارية مع $\ln T$ للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7

أمكن حساب قيمة معامل الانتشار diffusion coefficient لحوامل التيار الأغلبية والأقلية باستخدام معادلة اينشتين عند درجة حرارة الغرفة :

$$D_n = \mu_n \frac{K_B T}{e} \quad \text{and} \quad D_p = \mu_p \frac{K_B T}{e} \quad (4-2)$$

ووجدت قيمتها كالتالي : معامل انتشار الثقوب $D_p = 131.74 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ، ومعامل انتشار الإلكترونات $D_n = 159.07 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

كما أن زمن الاسترخاء *relaxation time* يمكن تقديره وفقاً للمعادلة :

$$\tau = \frac{m \mu_d}{e} \quad (4-3)$$

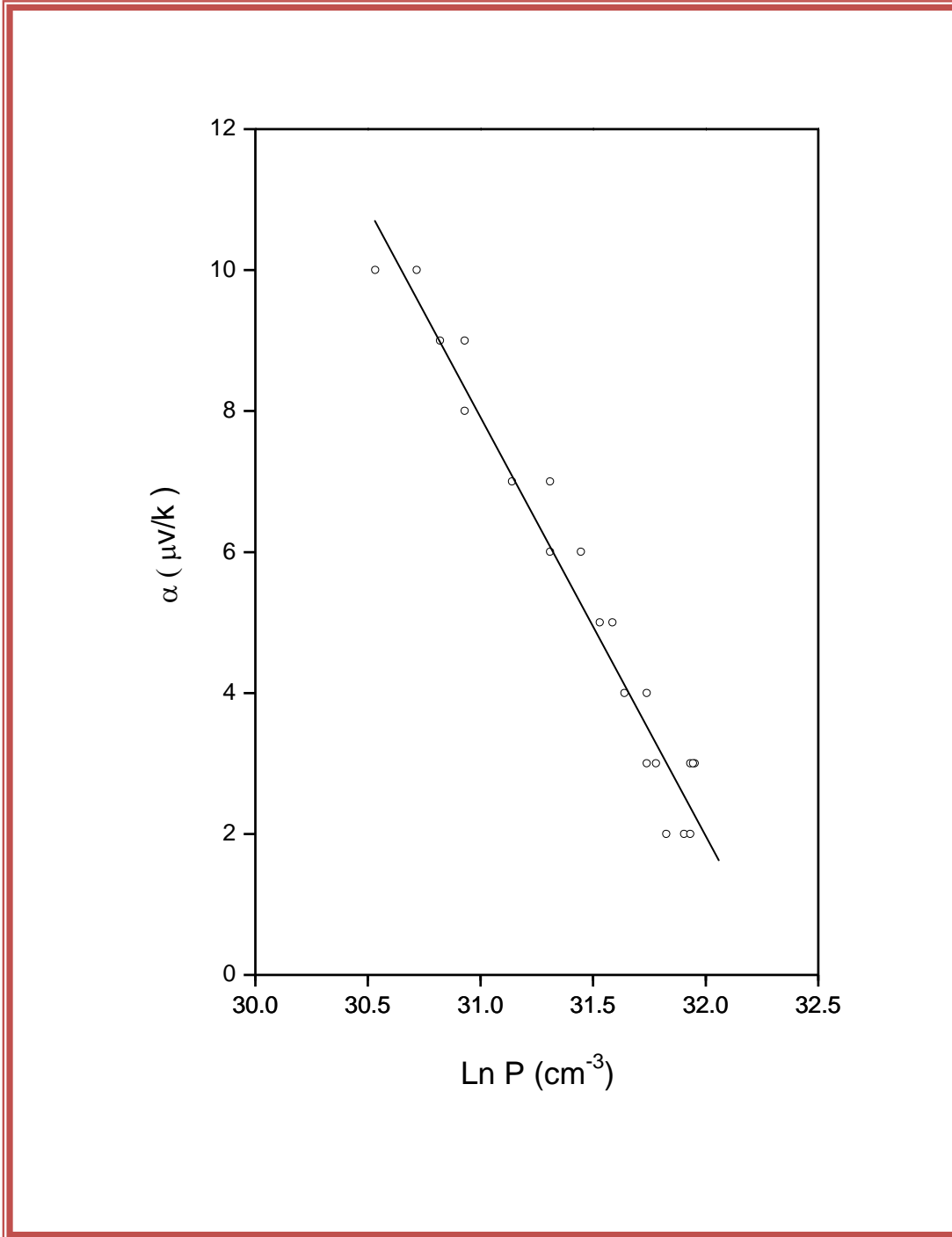
ووجدت قيمته للشحنات الحرة الأغلبية $\tau_p = 1.71 \times 10^{-16} \text{ sec}$ أما للشحنات الحرة الأقلية فوجدت قيمة زمن الاسترخاء لها $\tau_n = 4.76 \times 10^{-17} \text{ sec}$.

أيضاً طول مسار الانتشار *diffusion length* لكلا حاملات الشحنة يمكن تعيينه من المعادلة

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad \text{and} \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (4-4)$$

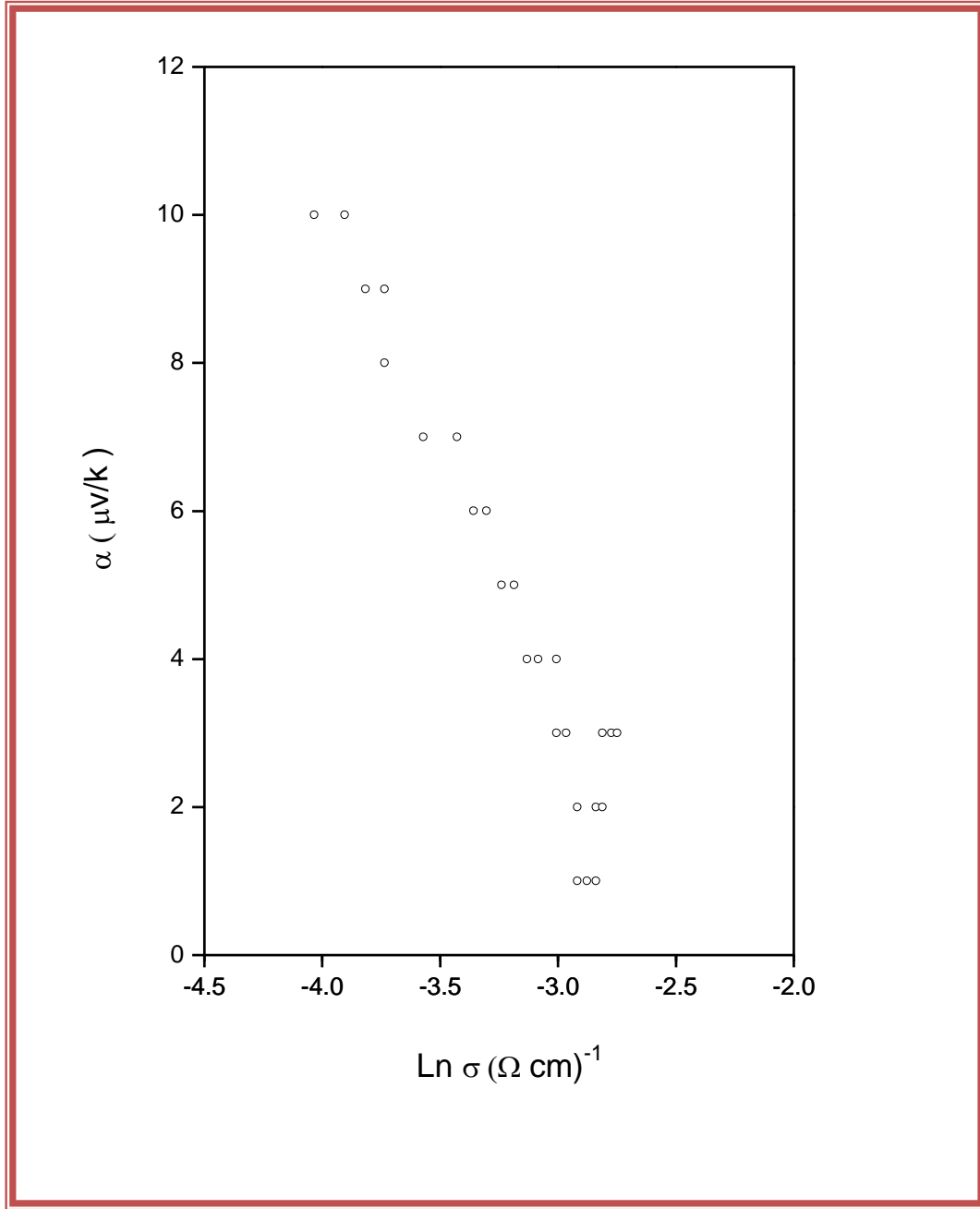
فوجدت للثقوب $L_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ وقيمته للإلكترونات هي $L_n = 2.8 \times 10^{-7} \text{ cm}$ واضح من القيم المستنتجة أن صغر قيمة الكتلة الفعالة للإلكترونات له تأثير مباشر على معامل انتشار الإلكترونات حيث يؤدي إلى كبر قيمته فنجده يساوي 1.87 مره قيمة معامل انتشار الثقوب . كما أن زمن الاسترخاء للإلكترونات وطول مسار الانتشار لهما قيمة صغيرة نتيجة صغر قيمة الكتلة الفعالة للإلكترونات .

كفاءة تحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية يعبر عنها بالصورة التالية $(\alpha^2 \sigma / \mathcal{R})$ حيث \mathcal{R} الموصلية الحرارية *thermal conductivity* للمركب In_6S_7 ، σ الموصلية الكهربائية له *electrical conductivity* ، α معامل القدرة الكهروحرارية *TEP* وتعرف هذه العلاقة بمعامل الاستحقاق الكهروحراري *figure of merit* ويرمز له بالرمز Z . وتقدر



شكل (4-11) يوضح تغير القدرة الكهروحرارية مع تركيز الثقوب للمركب

البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7



شكل (4-12) يوضح العلاقة بين القدرة الكهروحرارية والموصلية الكهربائية للمركب البلوري الثنائي الشالكوجينيدي In_6S_7

قيمة Z بمعرفة قيمة الموصلية الكهربائية σ عند درجة حرارة الغرفة وأيضاً قيمة α عند نفس الدرجة . أما قيمة \mathcal{R} فقد أمكن الحصول عليها من خلال المرجع المنشور بواسطة دافيد (David 1998) . وقد تمَّ حساب قيمة الاستحقاق الكهروحراري للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7 فوجد أن قيمته $Z = 4.707 \times 10^{-11} \text{ K}^{-1}$ وتقع هذه القيمة في المدى الذي يسمح باستخدامه كعنصر كهروحراري جيد في كثير من التطبيقات العملية المفيدة في مجال تحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية .

وعلى ذلك فمن دراسة معامل هول والموصلية الكهربائية والقدرة الكهروحرارية أمكننا إلقاء الضوء على السلوك الفيزيائي الحقيقي للمركب سداسي الإنديوم سباعي الكبريت من خلال تحديد قيم العناصر الفيزيائية الأساسية والتي أمكن استنتاجها من خلال القياسات التي قمنا بها .

الجدول رقم (3-4) يوضح بيانات تلك الثوابت الفيزيائية والتي بمعرفتها يُفتح الباب على مصراعيه لخبراء التكنولوجيا والمهندسين لتحديد المجال التطبيقي المناسب للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7 والذي يوحي بمستقبل واعد .

جدول (3-4) الثوابت الفيزيائية (البارامترات) المستخلصة للمركب البلوري الثنائي الشالكوجنيدي In_6S_7 من دراسة الموصلية الكهربائية وظاهرة هول والقدرة الكهروحرارية

الطريقة المستخلص منها	قيمه Value of the parameter	وحدة الثابت Unit of parameter	رمزها Symbol	الكمية الفيزيائية Physical quantity
E & H	0.72	e V	ΔE_g	فجوة الطاقة
E & H	0.11	e V	ΔE_a	طاقة تأين الشوائب المستقبلية
E	6.013×10^{-2}	$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	σ	الموصلية الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة
H	8.47×10^4	cm^3 / C	R_H	معامل هول عند درجة حرارة الغرفة
TEP	2.000082	$\mu\text{V}/\text{K}$	α	القدرة الكهروحرارية عند درجة حرارة الغرفة
H	7.38×10^{13}	cm^{-3}	P	تركيز حوامل التيار الأغلبية عند درجة حرارة الغرفة
H	5.09×10^3	$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$	μ_p	حركية الثقوب عند درجة حرارة الغرفة

الطريقة المستخلص منها	قيمه Value of the parameter	وحدة الثابت Unit of parameter	رمزها Symbol	الكمية الفيزيائية Physical quantity
H &TEP	6.15×10^3	$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$	μ_n	حركية الإلكترونات عند درجة حرارة الغرفة
H &TEP	5.38×10^{-32}	Kg	m_p^*	الكتلة الفعالة للثقوب
H &TEP	1.24×10^{-32}	Kg	m_n^*	الكتلة الفعالة للإلكترونات
H &TEP	5.9×10^{-2}	—	m_p^* / m_0	النسبة بين الكتلة الفعالة للثقوب إلى كتلتها الساكنة
H &TEP	1.35×10^{-2}	—	m_n^* / m_0	النسبة بين الكتلة الفعالة للإلكترونات إلى كتلتها الساكنة
H &TEP	1.71×10^{-16}	sec	τ_p	زمن الاسترخاء للثقوب
H &TEP	4.76×10^{-17}	sec	τ_n	زمن الاسترخاء للإلكترونات
H	131.74	cm^2 / sec	D_p	معامل انتشار الثقوب
H &TEP	159.07	cm^2 / sec	D_n	معامل انتشار الإلكترونات
H &TEP	1.5×10^{-7}	cm	L_p	طول مسار الانتشار للثقوب

الطريقة المستخلص منها	قيمه Value of the parameter	وحدة الثابت Unit of parameter	رمزها Symbol	الكمية الفيزيائية Physical quantity
H & TEP	2.8×10^{-7}	cm	L_n	طول مسار الانتشار للإلكترونات
E & TEP	4.707×10^{-11}	K^{-1}	Z	معامل الإستحقاق الكهروحراري

مفتاح الرموز المستخدمة : *Key word*

E قياسات الموصلية الكهربائية *electrical conductivity measurement*

H قياسات ظاهرة هول *Hall effect measurement*

TEP قياسات القدرة الكهروحرارية *thermoelectric power measurement*