الفصل الثاني

التقنيات المعملية والطرق الحسابية

Experimental Techniques and Computational Methods

يتضمن هذا الفصل شرحاً تفصيلياً للتقنيات المعملية المستخدمة في تحضير ودارسة الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 ، تبدأ بتقنية تحضير الأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 على حوامل مستوية ضوئياً من الزجاج و حوامل من السيليكون بنوعيه السالب n-Si و الموجب p-Si ، وهي تقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ Conventional Thermal Evaporation ، مع عرض لتقنيات التحكم والقياس كسمك تلك الأغشية Film Thickness داخل وحدة التكسية Coating Unit ، وأيضاً معدل الترسيب Deposition Rate.

كما يتضمن هذا الفصل شرحاً للتقنية المعملية والطرق الحسابية المستخدمة في دراسة البنية التركيبية البلورية لسيلينيد البزموث Bi_2Se_3 على صورة مسحوق وعلى هيئة أغشية رقيقة وذلك بإستخدام تقنية حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD).

كما يتضمن هذا الفصل أيضاً بعض تقنيات قياس الخصائص الإنتقالية الكهربائية للأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 وتشمل تقنية تعيين المقاومة النوعية الكهربائية

Electrical Resistivity عند درجات حرارة مختلفة ولسمك مختلف وذلك بـطريقة المـجسين Two Point Probe Method .

وكذلك يتضمن شرحاً لتقنية الوصلات الثنائية غير المتجانسة لشبهي موصل تكون الأغشية الرقيقية من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 أحد مكوناتها وهي محضرة على حوامل السليكون Si من النوع الموجب P و السالب n والتي تمثل الطرف الآخر للوصلة. وأيضاً تقنيات قياس أداء تلك الوصلات وتعيين البارمترات الخاصة بالوصلة الثنائية من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 .

وينتهي هذا الفصل بشرح للتقنية المستخدمة في تشعيع الأغشية الرقيقة والوصلات الثنائية.

(2-1) تحضير الأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 بتقنية التبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ:

Preparation of Bi_2Se_3 Thin Films by Conventional Thermal Evaporation Technique:

تستخدم تقنية التبخير الحراري المعتاد Conventional Thermal Evaporation في جو مفرغ 10^{-4} Torr باستخدام مبخر أحادي على هيئة قارب من الموليبدنيوم لتحضير أغشية رقيقة مختلفة السمك من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 والذي له نسبة نقاء 99.999% على حاملات مستوية ضوئياً من الزجاج و حوامل من السيليكون بنوعيه السالب n-Si و الموجب p-Si، بإستخدام جهاز وحدة التكسية ذات التفريغ العالي من النوع (Edward E 306 A) والموضحة صورته الفوتوغرافية في الشكل (1 – 2) وقد استخدمت هذه الوحدة في تحضير

الأغشية الرقيقة مختلفة السمك من سلينيد البزموث وبمعدل ترسيب ثابت 3 نانومتر/ ثانية. والحاملات تم تنظيفها والتي تحفظ عند درجة حرارة الغرفة أثناء عملية التكسية (التبخير) ، ولتحضير الأغشية الرقيقة بوحدة التكسية السابقة اتبعت الخطوات التالية [88]:

i. تم تنظيف الحاملات (Substrates) – من الزجاج المستوي ضوئياً – تنظيفاً جيداً ، وذلك بغمرها في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لعدة دقائق، ثم تغسل بماء مقطر وتغمر في حمض الكروميك لمدة 24 ساعة ، ثم يعاد غسلها بماء مقطر ثم بكحل ايثيلي وبعد ذلك تجفف جيداً، أما المرحلة النهائية من التنظيف فتتم داخل وحدة التكسية وقبل إتمام الترسيب وفي مرحلة التفريغ الأولى 10^{-1} تور، حيث يسلط فرق جهد عالي بين مجسين داخل الناقوس لإحداث تفريغ كهربائي تقوم فيه الأيونات المتسارعة و المتصادمة مع سطح الحاملة بإتمام عملية تنظيفها.

ii. تثبت الحاملة على حامل العينات المناسب داخل الناقوس الزجاجي الخاص بوحدة التكسية ، حيث استخدم حامل العينات الثابت والذي يبعد بمسافة قدرها 25 سم عن موضع المبخر، وذلك لضمان تجانس السمك من ناحية ولتقليل التأثير الحراري من المبخر على عملية إنماء الأغشية المحضرة من ناحية أخرى.

iii. يثبت مبخر مناسب على شكل قارب من الموليبدنيوم Mo بين طرفي مجس لفرق الجهد المنخفض (L.T) عالي التيار، وتوضع فوق المبخر المادة المراد تبخيرها وهي بودرة مركب سيلينيد البزموث Bi_2Se_3 داخل ناقوس وحدة التكسية، ويملأ القارب بالمادة المراد تبخيرها ، ويقع هذان الأخيران تحت حاجز (Shutter) يمكن تحريكه يدوياً من خارج الناقوس الزجاجي المزود بإطار على قاعدة مستوية تماماً من الصلب لمنع تسرب الهواء إلى الناقوس أثناء عملية التفريغ ، ثم نبدأ في تفريغ الحيز أسفل الناقوس من الهواء بتشغيل المضخة الدوارة (Rotary Pump) وأثناء المرحلة الأولى من التفريغ تتم العملية النهائية لتنظيف الحاملة كما سبق ذكره .

iv. عند الوصول إلى 10^{-1} تور يتم تشغيل مضخة الإنتشار (Diffusion Pump) لتكملة عملية التفريغ حتى 10^{-4} تور، ويمكن تحسين التفريغ إلى 10^{-5} تور وذلك بصب النيتروجين السائل في مصيدة (Trap) تحيط بمخرج الهواء أسفل قاعدة الناقوس. وفي نفس الوقت يتم التخلص من أي أبخرة هيدروكربونية يمكن أن تتصاعد من مضخة الإنتشار، وعند الوصول إلى أقصى تفريغ يمرر تيار كهربائي في مبخر الموليبدنيوم (Mo) من مصدر الجهد المنخفض (L.T) ومع زيادة شدة هذا التيار تدريجياً ، تبدأ المادة في القارب بالتسامي، ثم تتحول إلى بخار وفي هذه المرحلة يكون المبخر محجوباً عن الحاملة بواسطة الحاجز. بعدئذ تتم إزاحته للسماح للأبخرة بالترسيب على الحاملة في عملية إنماء يتم تحديد معدلها عن طريق ضبط التيار المار في المبخر للحصول عى معدل الترسيب المطلوب والذي يظهر على شاشة مقياس السملك الرقمي Quartz Crystal Thickness Monitor والملحق بوحدة التكسية وهو من النوع (FTM6 Edward) والذي يحدد أيضاً السمك المطلوب عن طريق التحكم في التيار، وعندها يعاد الحاجز مرة أخرى وتوقف عملية التبخير.

v. تترك العينة تحت التفريغ العالي داخل الناقوس لمدة ساعة ثم يسمح بإدخال الهواء داخل الناقوس تدريجياً عن طريق صمام خاص بذلك ويتم إخراج العينة لتصبح جاهزة للقياسات المختلفة.

شكل (1 - 2): صورة لوحدة التكسية (Edward E 306 A).

(2-2) مقياس السمك الرقمي بإستخدام الرنين لبلورة من الكوارتز:

Quartz Crystal Thickness Monitor:

يستخدم مقياس السمك الرقمي من النوع (FTM6 Edwards) ، الموضح في الشكل (2 - 2) اللوحة الأمامية له لتعيين سمك الغشاء الرقيق المحضر، وكذلك معدل ترسيبه بالإعتماد على فكرة الرنين في بلورة الكوارتز عند تعرضها لمجال كهربائي حيث يعتمد تردد رنينه f_q على سمك تلك البلورة ، وأي زيادة في السمك للبلورة تزيح تردد الرنين لها بمقدار Δf_q والذي يترجم في الجهاز إلى تغير في سمك البلورة وهو نفسه سمك الغشاء المرسب على البلورة والذي يظهر بصورة رقمية على شاشة المقياس. إن بلورة الكوراتز في المقياس تكون مستوية السطح ودائرية الشكل ومقطوعة بزاوية□20˚35 لتقليل تأثير معامل درجة الحرارة على ترددها الرنيني ومرسب على وجهيها قطبين (الكترودين) من الذهب لتسليط المجال الكهربائي بينهما ويتم تبريد البلورة أثناء القياس بدورة تبريد للتغلب على تغير تردد الرنين نتيجة ارتفاع درجة حرارة البلورة بتأثير الحرارة المشعة من المبخر. وفكرة عمل المقياس تتلخص في وضع حامل البلورة بالقرب من الحاملة للغشاء الرقيق ليترسب على كليهما نفس السمك تقريباً، ويحدد التغير في تردد الرنين للبلورة Δf_q وذلك بالإستعانة بمولد ذبذبات Oscillator وعداد نبضات رقمي بدقة تعادل $1 \pm Hz$ عند تردد 6 MHz ، وكلاهما يتصل بمقياس السمك ، حيث تظهر قيمة السمك على شاشة الجهاز بعد تزويده بمعلومات عن كثافة مادة الغشاء ρ_f ويعين السمك من العلاقة:

$$t = G \frac{\Delta \rho_q}{\rho_f} \qquad (2\text{-}1)$$

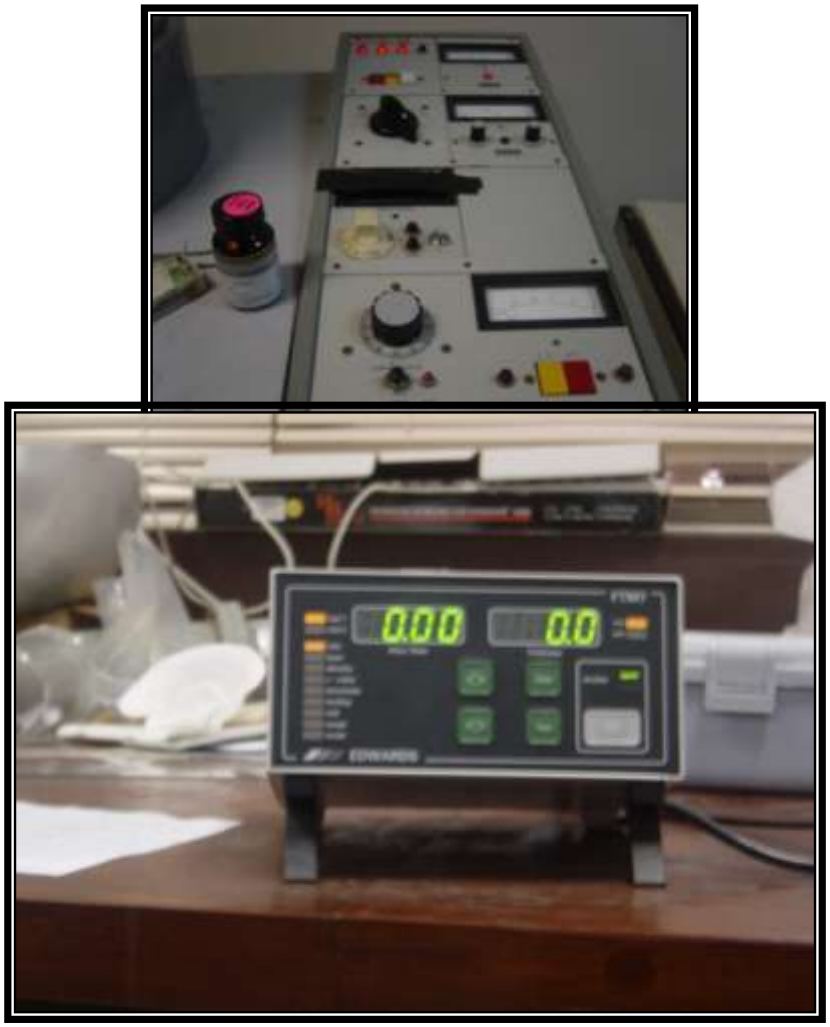
حيث G ثابت له الوحدات جم / هرتز.سم2 و t سمك الغشاء الرقيق، ρ_q كثافة مادة الكوارتز بوحدة (جم . سم$^{-3}$) . وتتم معايرة مقياس السمك الرقمي FTM_6 وتعيين كثافة مادة الغشاء ρ_f ، ومعامل التجهيز F (Tooling Factor) عن طريق تحضير غشاء رقيق من مادة معلوم كثافتها ρ_B في حالتها الحجمية (bulk) ويقاس سمكها بواسطة مقياس السمك الرقمي وليكن t_i ثم تعيين سمك الغشاء بدقة عالية بطريقة التداخل لتولانسكي وليكن السمك t_m ومن ثم يتم تعيين كثافة مادة الغشاء ρ_f والتي يزود بها المقياس ليصبح مؤهلاً لقياس سمك الأغشية وبدقة حيث ρ_f تستنتج من العلاقة :

$$\rho_f = \rho_B \frac{t_m}{t_i} \qquad (2\text{-}2)$$

أما معامل التجهيز F فيستنتج من العلاقة [89-90] :

$$F = \frac{t_i}{t_m} \qquad (2\text{-}3)$$

حيث أن معامل التجهيز هو النسبة ما بين سمك الغشاء المقاس بمقياس السمك الرقمي إلى سمك الغشاء بطريقة التداخل لتولانسكي .



شكل (2 - 2): صورة مقياس السمك الرقمي الملحق بجهاز التحكم لوحدة التكسية.

(2-3) تقنية دراسة التركيب البلوري لسلينيد البزموث باستخدام حيود الأشعة السينية :

Study of Structural Properties of Bi_2Se_3 Technique by X-Ray Diffraction (XRD):

وتشمل هذه التقنيات دراسة التركيب البلوري والجزئي لسلينيد البزموث في صورته كمسحوق وفي صورته كأغشيه رقيقه منه وذلك باستخدام تقنية الأشعه السينية المحادة (XRD)، وسنعرض هذه التقنية بالتفصيل فيما يلي:

يوضح الشكل (3-2) صورة فوتوغرافية لمقياس حيود الأشعة السينية المستخدمة في دراسة البنية البلورية لسلينيد البزموث في صورته كمسحوق (بودرة) أو على صورة أغشية رقيقة تم تحضيرها بالتبخير الحراري المعتاد في جو مفرغ، والجهاز المستخدم هو من نـــوع (Philips 1700) وهو موجود في مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالرياض والجهاز مزود بمرشح من النيكل (Ni) كما أن أنبوبة الأشعة السينية مزودة بهدف من النحاس (Cu) ليكون الإشعاع السيني الناتج هو CuK_α وطوله الموجي λ يســاوي 1.5405 Å ، والجهاز مزود أيضاً بكاشف للأشعة المنعكسة وهو عبارة عن كاشف نبضات من نوع (يوديد الصوديوم المطعم بالثاليوم) وتسجل شدة الأشعة المنعكسة بطريقة أتوماتيكية عن طريق حركة الكاشف الدائرية حول العينات وبسرعة تعادل درجتين لكل دقيقة وبزوايا بين 2° إلى 80° وترسم العلاقة بين شدة الأشعة المنعكسة (I) وضعف زوايا الحيود (2θ) أوتوماتيكياً عن طريق راسم متصل بالجهاز. ومن الرسم يتم تعيين زوايا الحيود (θ) لكل قمة حيود (hkl) وبالتالي يمكن تحديد المسافة البينية العمودية بين مستويات الإنماء في البلورة (قمم $d_{(hkl)}$) وذلك بالتعويض في قانون براج [69] Bragg′ Law:

شكل (3-2): صورة فوتوغرافية لمقياس حيود الأشعة السينية (XRD).

$$m\lambda = 2d(hkl)Sin\theta \qquad (2\text{-}4)$$

حيث: λ الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة، θ زاوية براج (زاوية السقوط = زاوية الإنعكاس)، و m عدد صحيح = 1.

(2-4) تقنيات قياس الخصائص الكهربائية الانتقالية للأغشية الرقيقة من سلينيد البزموث:

Electrical Measurements Techniques of Transport Properties of Bi_2Se_3 Thin Films:

تعد المقاومة النوعية (المقاومية) Resistivity ρ من البارامترات الهامة والتي تلعب دوراً أساسياً في تحديد خصائص شبه الموصل المشترك في نبيطة إلكترونية Semiconductor Device وبخاصة في أشباه الموصلات عديدة التبلور Polycrystalline حيث سلوك حاملات الشحنة عبر حدود الحبيبات Grain Boundaries يختلف عنه عند عبورها عبر بلورة أحادية Single Crystal . وشبه الموصل في بحثنا هذا عبارة عن أغشية رقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 متعددة التبلور ، حيث تعتمد المقاومة (R) على سمك هذه الأغشية وأيضاً على درجة حرارتها (T). هذا إلى جانب احتوائها على مناسيب مصائد Trap levels موزعه في فجوة الطاقة Energy Gap . ويتم تعيين المقاومة (R) لـــــغشاء رقيق

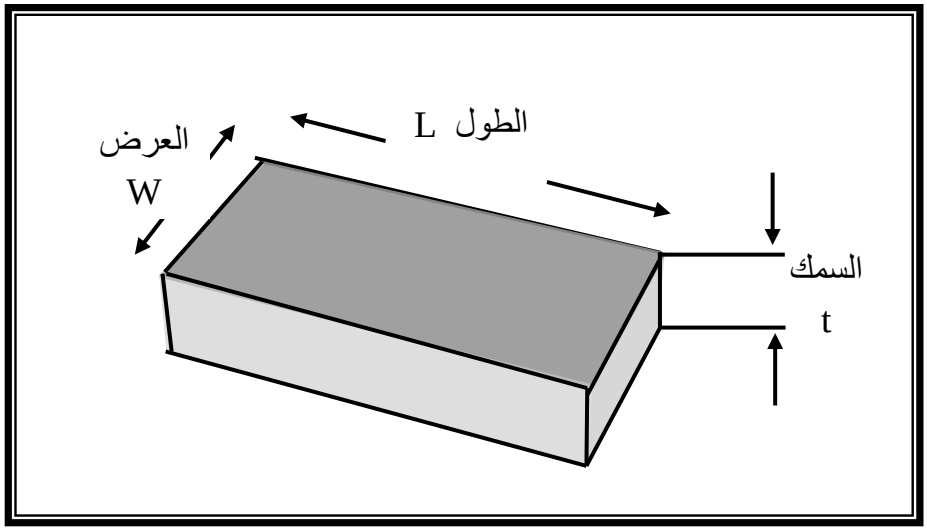
مـــحدد الأبعاد (الطول L والعرض W والسمك t) شكل (2-4) من قياس مقاومة العينة "Resistance "R واستخدام العلاقة:

$$\rho = R\frac{Wt}{L} \qquad (2\text{-}5)$$

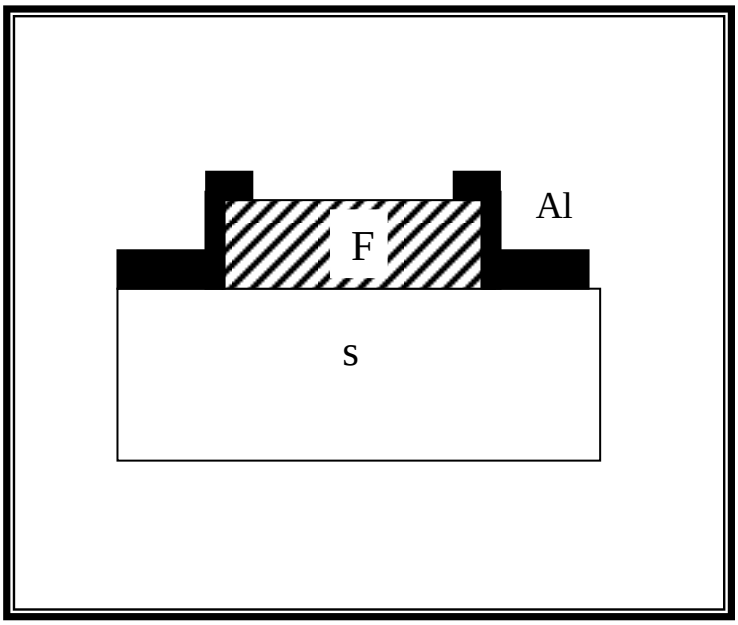
حيث: المقاومة بالأوم (Ω) والأبعاد بالسم (cm) وتقاس المقاومة (R) للغشاء من خلال وصلتين أوميتين عند طرفيها وذلك بتقنية المجسين Two Point Probe [70-71].

(2-4-1) قياس المقاومية في حالة الإظلام لأغشية رقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 كدالة في سمك الأغشية ودرجة حرارتها:

لقياس المقاومية ρ لأغشية رقيقة من سلينيد البزموث Bi_2Se_3 مختلفة السمك استخدمت طريقة المجسين لقياس المقاومة لأغشية عند درجة حرارة الغرفة وعند الدرجات الأعلى منها في فرن عادي يقيس حتى 200 درجة سيلزية. حيث يحجب وسط الغشاء بقناع من الميكا تاركاً طرفي العينة ليتم ترسيب طبقة من الألمونيوم AI النقي جداً على الطرفين بالتبخير الحراري في جو مفرغ بمبخر من التنجستين ، وبذلك يكون المقطع العرضي للعينة كما في شكل (5–2). حيث يتم تثبيت العينة بعد ذلك على حامل للعينات (خاص بالقياسات الكهربائية) بواسطة مجسين معزولين من النحاس يهبطان من أعلى بواسطة زنبركات ليلامس كل مجس منهما إلكترود من الفضة عند طرف العينة ، المقابل له كما في الشكل (2-6-a) . ولقياس ρ عند درجات الحرارة المرتفعة T يوضع حامل العينات السابق ذكره داخل فرن مظلم يتم التحكم في درجة حرارته T ، وتقاس درجة الحرارة T بداخله بواسطة إزدواج كهروحراري Thermocouple ، أما مقاومة العينة " R " فيتم قياسها بواسطة إلكترومتر Type 617) (Keithly له مقاومة داخلية عالية (1014 Ω) كما في الشكل (2-6-b) .



شكل (4-2): شكل تخطيطي يوضح شكل وأبعاد الغشاء الرقيق والمستخدم في قياس المقاومة الكهربائية.

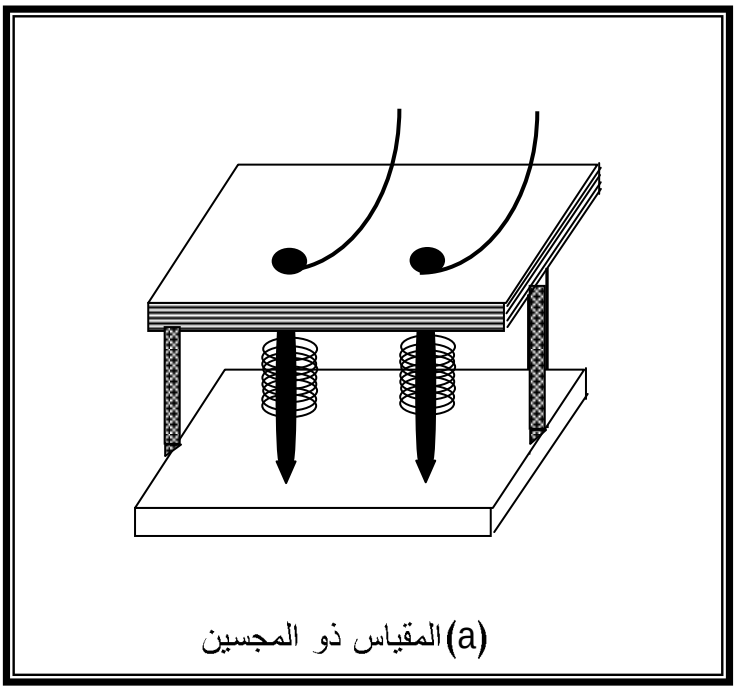


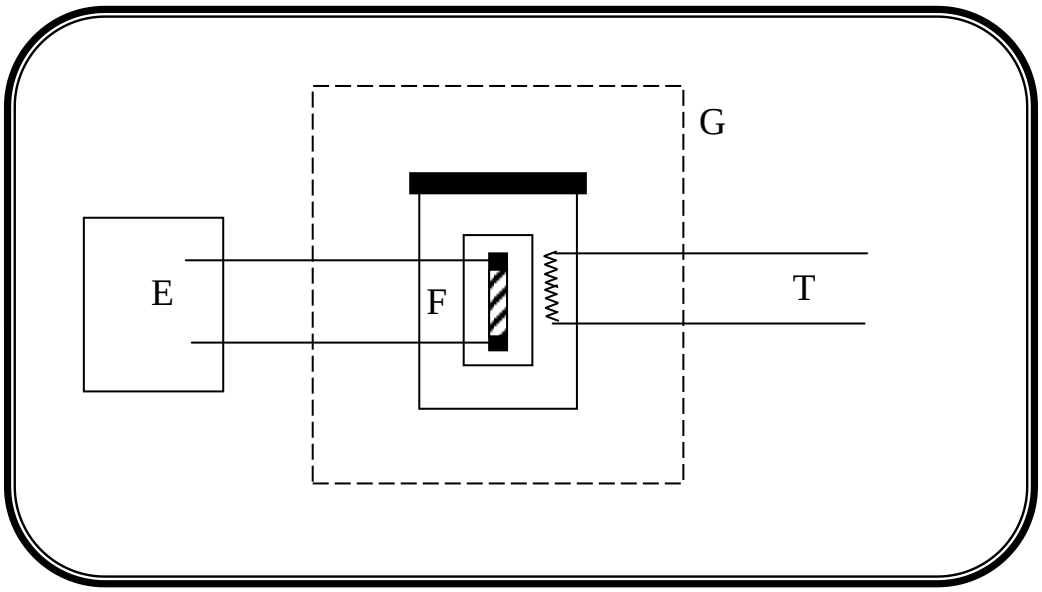
شكل (5-2): شكل تخطيطي يوضح نظام الإلكترود المستخدم مع الغشاء الرقيق لقياس مقاومتة الكهربائية.

S : الحاملة الزجاجية

F : الغشاء الرقيق (العينة)

AI : إلكترود من الألمنيوم





شكل (6-2): شكل تخطيطي يوضح الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس المقاومة. (a) المقياس ذو المجسين

(b) شكل تخطيطي يوضح الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس المقاومة الكهربائية ،(E) الكترومتر كثيلي 617، (G) فرن مظلم، (F) العينة فوق الحاملة، (T) مزدوج حراري ومقياس لدرجة الحرارة داخل الفرن.

علاقة ρ بدرجة حرارة العينة T تحكمها معادلة ارهينيوس[72] :

$$\rho = \rho_o \, e^{\Delta E/KT} \qquad (2-6)$$

حيث ΔE هي طاقة التنشيط الحراري ، K ثابت بولتزمان، وT درجة الحرارة المطلقة، وبرسم العلاقة بين logρ و 1000/ T ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى ΔE /1000K ، ومنه يمكن تعيين ΔE بوحدة eV، والتعويض بثابت بولتزمان بوحدة eV/K.

ولكن النتائج العملية لهذه العلاقة تعطي أكثر من خط مستقيم ، مما يدل على اختلاف آليات التوصيل في الغشاء الرقيق لمدى درجات الحرارة المختلفة. وتكتب هذه المعادلة على الصورة:

$$\rho = \rho_o \, e^{(\Delta E1+\Delta E2+\cdots/KT)} \qquad (2-7)$$

لنتفق مع النتائج العلمية، ومن ثم يمكن استنتاج طاقات التنشيط الحراري ΔE_1، ΔE_2،.....، وأيضاً استنتاج آليات التوصيل المختلفة لمدى درجات الحرارة المختلفة.

(2-5) تحضير وقياسات الوصلات الثنائية غير المتجانسة من سلينيد البزموث / سيليكون:

Preparation and Measurements of n - Bi_2Se_3/Si Heterojunction:

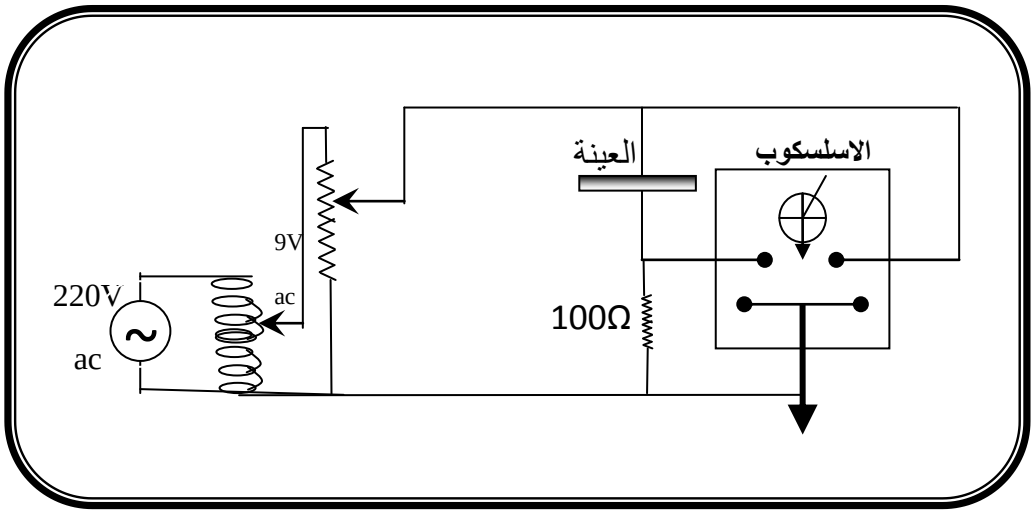
تم تحضير وصلات ثنائية متغايرة على هيئة دايودات بتقنية الأغشية الرقيقة لسيلينيد البزموث وبسمك مختلف على شرائح من السيليكون متبعين الخطوات التالية:

i. تم تنميش شرائح السيليكون بغمرها في المحلول المنمش وهو عبارة عن مزيج من 18 ml من حمض الهيدروفلوريك HF + 1.5 ml من حمض الخليك CH_3COOH + 57 ml من حمض النيتريك المركز HNO_3 وذلك لمدة 1.5 دقيقة.

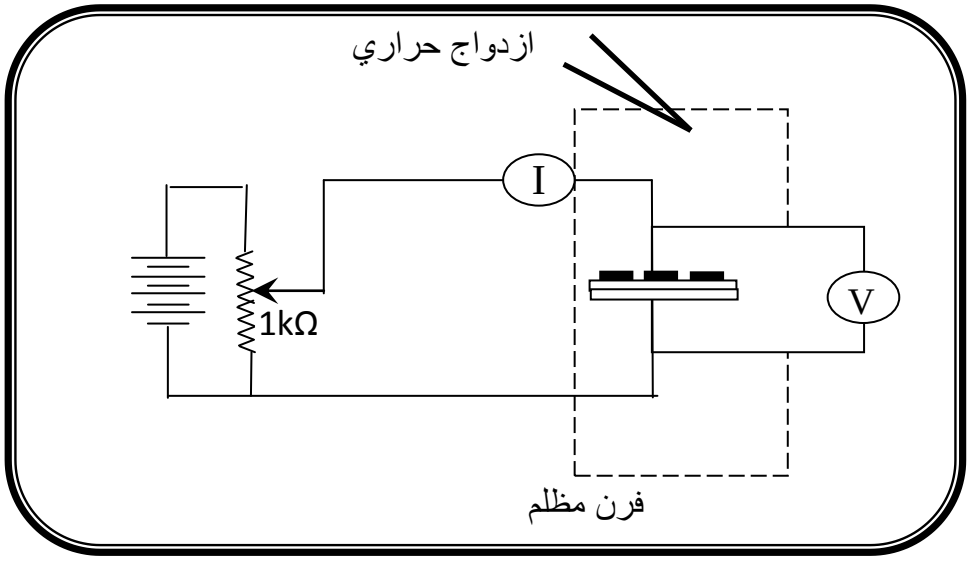
ii. بعد تنميش شرائح السيليكون تغسل بماء مقطر ثم بكحول اثيلي وتجفف وبستخدام قناع مناسب يرسب على وجهها السفلي طبقة سميكة من الألمونيوم بالتبخير الحراري في جو مفرغ كقطب (كإليكترود) أومي ، وعلى الوجه العلوي لرقاقة السيليكون يتم ترسيب طبقة سيلينيد البزموث بالسمك المرغوب وهذه الطبقة الأخيرة وبقناع ثالث على هيئة شبكة متصلة يتم ترسيب طبقة من الذهب كإليكترود أومي لطبقة سلينيد البزموث.

iii. العينات المحضرة يتم تلدينها وعند 120˚C ولمدة ساعة قبل القياس لتسريع اكتمال الوصلة وتكون منطقة الاستنزاف وهي Deplation Region وتساوي منسوب طاقة فيرمي على طرفي الوصلة.

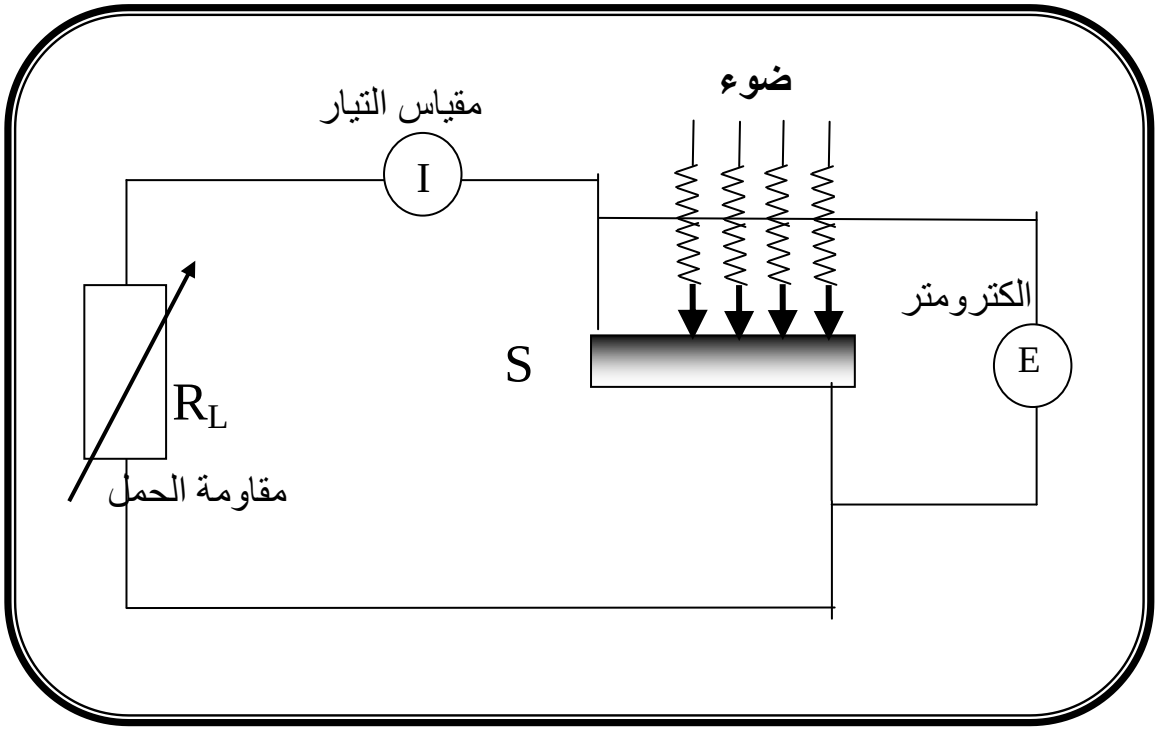
iv. يتم التأكد من تكوين الوصلة وأيضاً مدى إستجابتها للضوء ومدى صلاحيتها للقياس باستخدام دائرة لرسم منحنيات التيار – جهد بالإستعانه براسم الذبذبات Oscilloscope كما في الشكل (2-7).



شكل (2-7): الدائرة الكهربائية لرسم منحنيات التيار – جهد باستخدام راسم ذبذبات Oscillescope



شكل (2-8): الدائرة الكهربائية لقياس منحنيات التيار – جهد عند درجات الحرارة المختلفة.



شكل (9 -2): الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس منحنيات

(التيار – جهد) في حالة الإضاءة.

(2-5-1) قياس منحنيات التيار – جهد – درجة الحرارة :

(I – V – T) Characteristics Measurements:

المنحنيات المميزة للتيار – جهد وعند درجات الحرارة المختلفة T في حالة الإظلام يتم قياسها بالإستعانة بدائرة ، كما في الشكل (2-8) والذي يوضح الشكل التخطيطي لدائرة القياس، أما الشكل (2-9) فيوضح صورة للدائرة والمحتوية على جهاز R-C-L من النوع (Fluke PM306) حيث تحفظ العينة على الحامل الخاص بالقياس داخل فرن مظلم يتم التحكم في درجة حرارته وقياسها عن طريق إزدواج حراري طرفه يلامس العينة داخل الفرن.

(2-5-2) قياس منحنيات التيار – جهد – في حالة الإضاءة :

Light (I – V) Characteristics Measurements:

لقياس منحنيات التيار – جهد – في حالة الإضاءة نستخدم الدائرة الموضحة في الشكل (2-9) ، حيث يتم إسقاط ضوء من منبع ضوئي (لمبة تنجستين) على الوصلة، وتقاس شدة الإضاءة عند سطح الوصلة والتي لها قدرة تساوي 60 واط، وبتغير مقاومة الحمل وتسجيل قيم الجهد والتيار المتناظرين حتى مقاومة لانهائية (فتح الدائرة) ، حيث يسجل مقياس الجهد قيمة الجهد للدائرة المفتوحة V_{OC}.

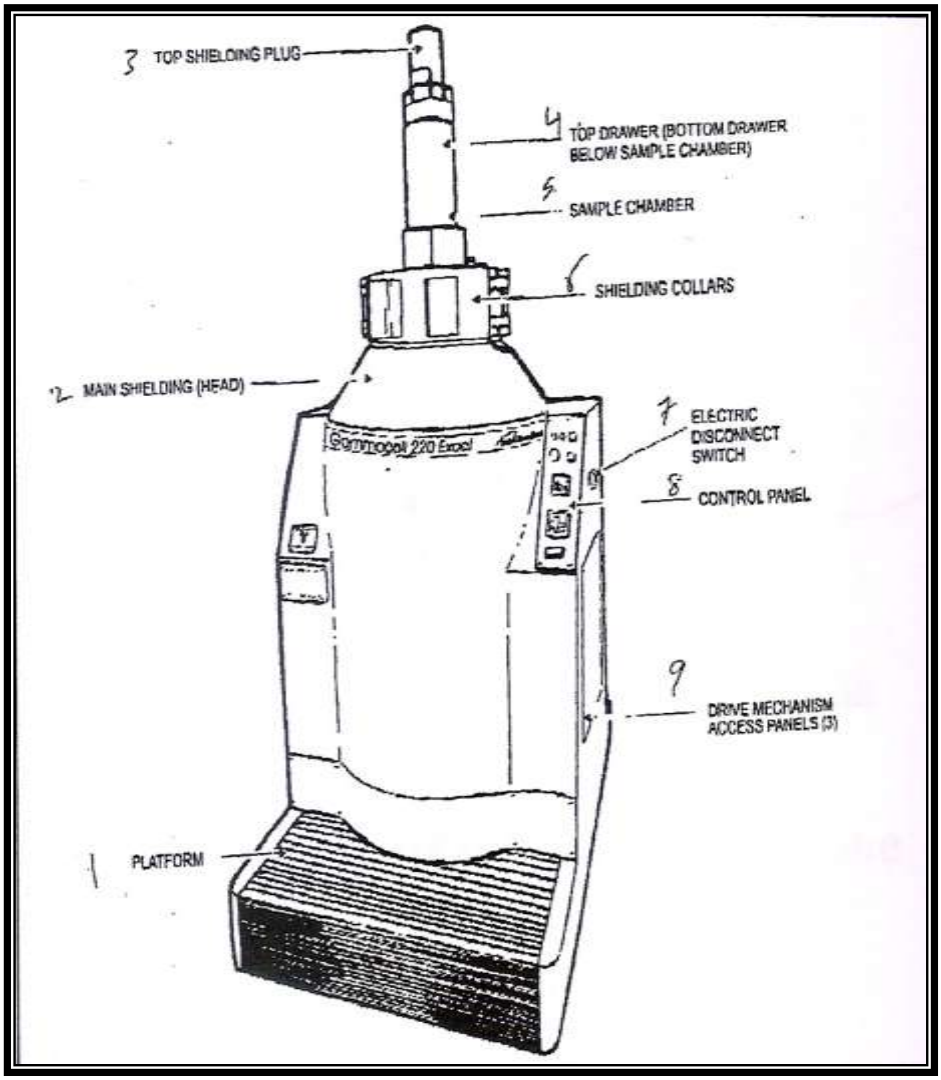
(2-6) التشعيع بجاما Gamma Irradiation:

استخدمت أشعة جاما الصادرة من المصدر المشع ^{60}Co بغرض تشعيع العينات في هذه الدراسة، وقد تم استخدام وحدة أشعة جاما Gamma Cell 220 Excel (GC-220) والتي هي من انتاج شركة MDS Nordin ، وصورة الجهاز تظهر في الشكل (2-10) . وقد تمت عملية التشعيع بمدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية بالرياض. ومعدل الشدة الإشعاعية التي يوفرها الجهاز (11.18566 kgy/hr).

وصف الجهاز:

يوضح الشكل (2-11) الشكل الخارجي للوحدة ، وهي تتألف من مصدر حلقي محاط بغلاف من الرصاص ودرج اسطواني. وآلية لتحريك الدرج إلى أعلى وإلى أسفل على طول المحور العمودي والمصدر ويحتوي الدرج على غرفة لحمل العينات لتشعيعها، بينما قفص المصدر يكون موضوع أسفل صمام الرأس الداخلي مباشرة ، وهو يحتوي على ثمان أقلام أنبوبية مسدودة الطرفين وبداخل كل قلم سبع قطع من الكوبالت المشع ^{60}Co . وزمن التشعيع يمكن ضبطه أتوماتيكياً أو يدوياً بواسطة مؤقت (ساعة ضبط).

شكل (10-2): صورة فوتوغرافية لجهاز أشعة جاما.



شكل (11-2): شكل تخطيطي لجهاز أشعة جاما.

1- المنضدة ، 2- الحاجز الأساسي (الرصاص) ، 3- حاجز علوي اسطواني ، 4- الرافعة العلوية ، 5- غرفة العينة ، 6- حاجز العنق ، 7- مفتاح فصل الكهرباء ، 8- لوحة التحكم ، 9- لوحة الدخول.