

## تحديد العيوب البلورية العميقة المتشكلة في عينات رقيقة ملدنة من $\text{CoSb}_3$ بواسطة مطياف فناء البوزيترونات

د. ايهم منير دلا\*

(تاريخ الإيداع ٣ / ١٢ / ٢٠٢١ . قبل للنشر ٨ / ٤ / ٢٠٢١)

### الملخص:

استُخدم مطياف فناء البوزيترونات من أجل دراسة خصائص العيوب البلورية المتشكلة في الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  والملدنة عند درجات حرارة تليدين مختلفة ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ). كما تم استخدام جهاز قياس عمر البوزيترون و توسع دوبلر ذو حزمة البوزيترونات وحيدة الطاقة DBS من أجل تحديد تلك العيوب البلورية في الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  وحساب القيم الرياضية (العديدية) لعمر البوزيتون. أظهرت قياسات توسع دوبلر ازدياد تركيز العيوب البلورية العميقة المتشكلة في الأفلام الرقيقة بارتفاع درجة حرارة تليدينها. وأكدت قياسات عمر البوزيترون هذه النتيجة. كما وأثبت من خلال مقارنة قيمه مع القيم المحسوبة رياضياً بأن العيوب البلورية المتشكلة هي من نوع فجوات بلورية ترتبط بعنصر الكوبالت  $V_{\text{Co}}$  عند مختلف درجات حرارة التليدين.  
الكلمات المفتاحية: مطياف فناء البوزيترونات، عيب بلوري، فجوة، توسع دوبلر، عمر البوزيترون، تليدين

\*دكتور، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية

## Identification of the deep defects by the positron annihilation spectroscopy in annealed CoSb<sub>3</sub> thin films

Dr.Ayham Dalla\*

(Received 3 / 12 / 2021 . Accepted 8 / 4 / 2021 )

### Abstract

The Positron annihilation spectroscopy was applied to investigate the defect properties in CoSb<sub>3</sub> thin films at different annealing temperatures (200 °C, 300 °C, 400 °C, 450 °C). The positron lifetime and the Doppler broadening spectroscopy using mono-energetic positron beam were used to identify the defects in the CoSb<sub>3</sub> films. The theoretical calculations of the positron lifetime were performed. DBS measurements showed, that with increasing the annealing temperature increases the deep defect density. The lifetime measurements confirmed this result. It has also been proven, by comparing its values with the calculated values mathematically, that the formed crystal defects are vacancies associated with the cobalt element V<sub>Co</sub> at different annealing temperatures.

**Key words:** Positron annihilation spectroscopy, Defect, Vacancy, Doppler, broadening, Lifetime of positron, Annealing.

---

\*Doctor, Department of Physics, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia, Syria

## مقدمة:

في هذا العمل، تم استخدام مطياف فناء البوزيترونات (positron annihilation spectroscopy)، اختصاراً PAS، من أجل دراسة العيوب البلورية (defects) المتشكلة في عينات رقيقة نصف ناقلة ملدنه (annealed) من الكوبالت-أنتيموان  $\text{CoSb}_3$ . يُعدّ مطياف فناء البوزيترونات PAS جهازاً حساساً للغاية للكشف عن العيوب البلورية النقطية المتكوّنة في أنصاف النواقل [1]. يُستخدم عادةً العنصر النظير المشع  $^{22}\text{Na}$  من أجل إصدار البوزيترونات. إذا حُفنت مادة ما بهذه البوزيترونات الصادرة من المنبع المشع فإن كل فناء (بوزيترون-إلكترون) يُنتج شعاعي غاما، طاقة كل منهما 511 KeV. تعمل العيوب البلورية المتشكلة في المادة لأسباب ما كالفجوات (vacancies) مثلاً كمصائد (trapping centers) لهذه البوزيترونات. تظهر تغييرات هامة في معاملات الفناء نتيجة عملية أسر البوزيترونات من قبل تلك المصائد أثناء تحليل البيانات [2]. يكون عمر البوزيترون الأسير من قبل العيب البلوري أكبر بسبب قلة كثافة الإلكترونات في العيوب البلورية، كما أن منحني توزّع عزمه يصبح أضيق بيانياً [3]. يُعطينا عمر البوزيترون المقاس حجم العيوب البلورية المتشكلة وتركيزها. إنّ طاقة الطيف الناتج عن أشعة الفناء تتوسّع بسبب مفعول دوبلر (Doppler effect). هذا التوسّع يرافق عزم زوج إلكترون-بوزيترون. البوزيترونات (موجبة الشحنة) التي تمّ أسرها من قبل العيوب البلورية تميل لأن تبقى مستقرة في تلك العيوب من خلال ما يسمى قوة جذب كولوم (Coulomb)، التي تنشأ بسبب غياب قوة التتافر مع نوى ذرات المادة - النوى غير الموجودة- في منطقة نشوء العيب البلوري. وبالتالي يمكن اكتشاف العيوب البلورية من خلال قياس طيف توسّع دوبلر لأشعة الفناء وذلك لأن توزّع عزم الإلكترون (electron momentum distribution) في مادة تحوي عيباً بلورياً يختلف عنه في حالة مادة لا تحوي عيباً بلورياً. يتم وصف طيف دوبلر بمعاملين؛ هما S و W (S and W parameters). يعكس هذان المعاملان حقيقة التغييرات التي تطرأ على مركبة توزع عزم الإلكترون الدنيا والعليا في منطقة الفناء على الترتيب. وبالتالي فإن زيادة المعامل S يشير إلى ظهور العيوب البلورية في مادة تحوي عيوباً بلورية بينما لا تتغير قيمته في مادة لا تحوي عيوباً بلورية. كما يستخدم مطياف توسّع دوبلر (Doppler broadening spectroscopy) DBS لتحديد نوع العيب البلوري المتشكل في عينات من خليط من المواد. وأكثر من ذلك، يعطينا هذا المطياف معلومات عن المحيط الكيميائي في منطقة الفناء ولذلك يسمح لنا بتحديد الفجوات والفجوات البلورية المركبة (vacancy complex). بالإضافة لذلك لا بد من الإشارة إلى أن قياسات DBS باعتبارها حساسة للعيوب البلورية فهي حساسة أيضاً للمواد التي تتركّب منها المادة المدروسة أو لأي عملية كيميائية تُجرى للمادة وتغيّر من توزع ذراتها أو تركيز العيوب البلورية المتشكلة فيها أو نوع هذه العيوب. حتى الآن تم نشر مقالات علمية كثيرة حول دراسة العيوب البلورية المتشكلة في عينات من  $\text{CoSb}_3$  [4, 5]، ولكن دراسة العيوب البلورية في  $\text{CoSb}_3$  باستخدام جهاز مطياف فناء البوزيترونات نادرة جداً [6]. أعطتنا الدراسات النظرية السابقة معلومات عن أنواع العيوب البلورية المتشكلة في  $\text{CoSb}_3$  حيث تم تقسيمها لنوعين: عيوب بلورية بينية (interstitial) من الكوبالت  $\text{Co}_i$  في الأفلام التي تحوي كمية كوبالت عالية مقارنة بالأنتميموان Sb، وفجوات (vacancy) من الكوبالت  $V_{\text{Co}}$  في الأفلام التي تحوي كمية كبيرة من الأنتميموان مقارنة بكمية الكوبالت الموجودة في العينة المدروسة [4]. كما تُبين كل الدراسات السابقة أهمية دراسة العيوب البلورية في  $\text{CoSb}_3$  وتأثيرها الواضح على زيادة حاملات الشحنة الكهربائية في نصف الناقل المدروس (المادة الكهرحرارية المدروسة). وأكثر من ذلك تم اكتشاف علاقة واضحة بين تشكّل الفجوة البلورية المرتبطة بالأنتميموان ( $V_{\text{Sb}}$ ) ومعامل سيبك (Seebeck coefficient) [6].

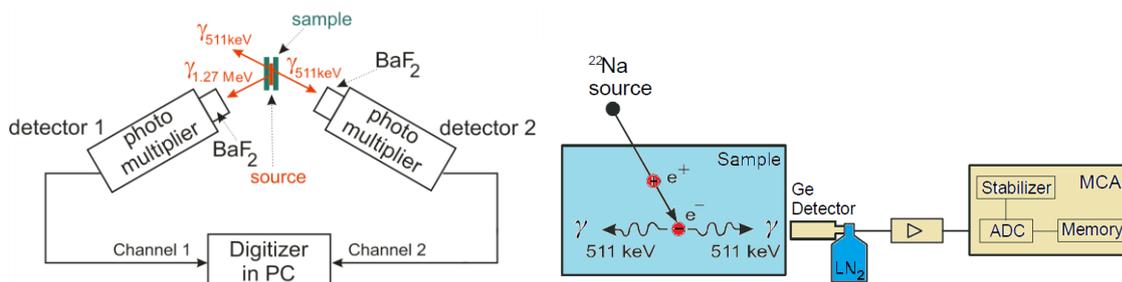
ازداد الاهتمام الصناعي باستخدام الكهرياء الحرارية أكثر فأكثر خلال العقدين الماضيين نظراً لإمكانيات التطبيقات المرنة للمكونات الكهراحرارية. عُرفت الكهرياء الحرارية منذ عام ١٨٢١ ، عندما اكتشف توماس يوهان سيبيك ما يسمى بتأثير سيبيك (Seebeck effect)، والذي وصف توليد جهد كهربي من خلال تغير درجة الحرارة. بحث بعدها جان بلتيير عام ١٨٣٤ في المبدأ العكسي (Peltier effect). وبالتالي كانت هناك طرق مختلفة لزيادة كفاءة المولدات الكهراحرارية ومبردات بلتيير. يمكننا إذاً تحويل الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربية باستخدام بعض المواد ذات الخصائص الكهراحرارية. تكمن المشكلة في أن المواد المستخدمة سابقاً تحقق كفاءة أقل من % ٤.٥، وبالتالي توجب زيادة كفاءة هذه المواد بمقدار خمسة أضعاف. استُخدم  $\text{CoSb}_3$  في العقد الأخير كمادة شبه موصلة ذات خصائص كهراحرارية جيدة، فكانت دراسة العيوب البلورية المتشكلة في تلك المواد وكيفية زيادة تركيزها أو تقليله هدفاً لأبرز الباحثين.

في هذا العمل تم استخدام جهازي PAS و DBS لتحديد أنواع وتركيز العيوب البلورية المتشكلة في عينات رقيقة نصف ناقلة من  $\text{CoSb}_3$  تم تلدينها عند درجات حرارة مختلفة ( 200 °C, 300 °C, 400 °C, 450 °C). من المتوقع أن تكون هنالك علاقة بين منشأ العيوب البلورية العميقة (deep defects) وعملية التلدين، وعلاقة بين نشوء تلك العيوب وإشابة المادة بعناصر كيميائية أخرى. ولهذا فإن إشابة هذه المواد هو موضوع دراسة أخرى لاحقة من أجل تطوير أنصاف النواقل تلك وزيادة فعاليتها وإمكانية الاستفادة منها. تمت مقارنة البيانات التي تم الحصول عليها تجريبياً في هذا البحث مع البيانات النظرية التي تم حسابها من خلال استخدام برنامج (atomic superposition method) ATSUP [7, 8, 9].

### مواد وطرائق البحث:

باستخدام جهاز تقيل الحزمة الجزيئية (molecular-beam epitaxy) MBE تم ترسيب الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  بثخانة قدرها  $3 \mu\text{m}$  في حجرة عالية التخلية بضغط مركزي بين  $5 \times 10^{-11}$  mbar و  $5 \times 10^{-10}$  mbar. تم استخدام السيلكون المؤكسد حرارياً (( $\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ ) كركيزة لبيت الترسيب عليها. تتألف حجرة التخلية من جهاز تبخير حزمة إلكترونية (electron beam evaporator) لتبخير الكوبالت وخليّة تدفق للأنتيمون (effusion cell) من أجل ترسيب الأنتيمون. تم التحكم بكمية الكوبالت المترسب بواسطة كاشف بصري وضبط معدل تبخر الأنتيمون من خلال التحكم بدرجة حرارة خلية التدفق. أُجريت العمليات السابقة عدة مرات (٣ مراحل) وفي نهاية عملية الترسيب تم الحصول على العينات المطلوبة من  $\text{CoSb}_3$ . يحوي جهاز MBE أيضاً على حامل للركيزة يمكنه الدوران باستمرار أثناء عملية تبخير المواد مما سمح بالحصول على عينات متجانسة تتوزع فيها نسب الكوبالت والأنتيمون المترسبة بشكل متجانس على كامل سطح الركيزة، للمزيد من التفاصيل راجع البحث [10]. بالإضافة لذلك استُخدمت الحجرة العالية التخلية من أجل تلدين الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  الناتجة. تم رفع الركيزة الدائرية الشكل ذات نصف القطر 15 cm من حجرة التخلية ووضعها في جوّ الغرفة ومن ثم تقطيعها لأربع قطع (عينات)، أُعيدت كل منها إلى الجهاز نفسه من أجل تلدينها حيث وُضعت كل عينة تحت درجة حرارة مختلفة ( 200 °C, 300 °C, 400 °C, 450 °C) وتُركت لمدة ساعة واحدة تحت درجة الحرارة المعنوية، ولذلك صُنعت أربع عينات مختلفة في درجة حرارة تلدينها من أجل إتمام الدراسة.

أُجريت بعض التجارب الخاصة بفناء البوزيترونات باستخدام نظام حزمة بوزيترونات بطيئة POSSY (positron beam system) في جامعة مارتن - لوثر في مدينة هالي - ألمانيا. تمّ قياس طيف توسع دوبلر الخاص بأشعة الفناء كتابع لطاقة البوزيترونات  $E$ . حيث تراوحت طاقة البوزيترونات  $E$  بين  $0.01 \text{ keV}$  و  $21 \text{ keV}$ ، والتي كانت كافية لدراسة العيوب البلورية المتشكلة في الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$ . وُضعت كل عينة منها على حامل خاص بها داخل جهاز فناء البوزيترونات في حجرة عالية التخلية. استُخدم كاشف من الجرمانيوم من أجل عدّ وإحصاء أطياف الفناء الخاصة بتوسّع دوبلر DBS. كما هو معروف، فإنّ معامليين أساسيين يوصفان طيف توسّع دوبلر هما  $S$  و  $W$ . المعامل  $S$  هو حاصل قسمة الأحداث (events) في المنطقة المركزية من الطيف عند قمة المنحني البياني (عند  $511 \text{ keV}$ ) على كامل المساحة تحت المنحني الطيفي، بينما المعامل  $W$  هو حاصل قسمة المنطقة البعيدة كلياً عن المركز (جناحي المنحني الطيفي) على كامل المساحة تحت المنحني الطيفي، ، لمزيد من التفاصيل راجع [1]. إنّ كلاً من المعامليين  $S$  و  $W$  يرتبط بشكل مباشر بتركيز ونوع العيوب البلورية الموجودة في العينة المدروسة. إذا أُسرت البوزيترونات من قبل العيوب البلورية فإن المنحني البياني  $S(E)$  يبدو متصاعداً، أي أنّ المعامل  $S$  يزداد بزيادة طاقة البوزيترونات، لمزيد من التفاصيل راجع [1]. أُجريت قياسات عمر البوزيترون باستخدام مركز أبحاث شعاع البوزيترونات NEPOMUC في مدينة ميونيخ - ألمانيا [11]. يرسل هذا النظام نبضات حادة من البوزيترونات  $\text{FWHM} = 150 \text{ ps}$  (FWHM: full width at the half maximum) ذات شدة عالية. نُفذت تجارب قياس عمر البوزيترون باستخدام طاقة بوزيترونات قدرها  $E = 16 \text{ keV}$  والتي تقابل عمق تغلغل للبوزيترون داخل الفلم الرقيق يبلغ نحو  $500 \text{ nm}$ . الشكل (١) يوضّح مخططاً للتجربتين المستخدمتين في حساب عمر البوزيترون و المعامل  $S$  (توسّع دوبلر)، لمزيد من التفاصيل راجع [1].



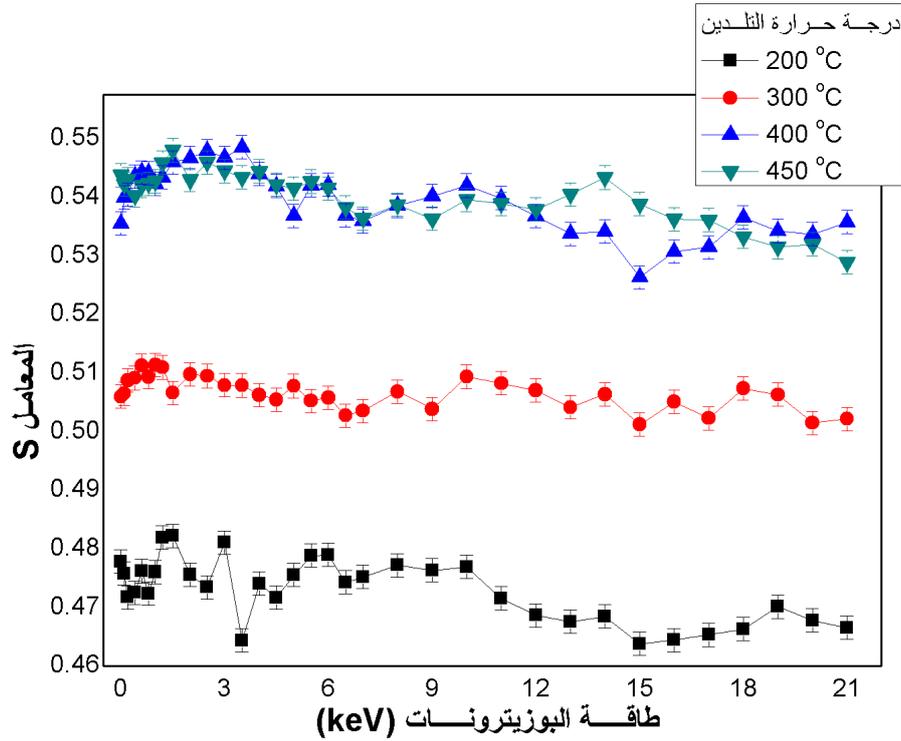
شكل (١): مخطط تجربة قياس عمر البوزيترون (يسار) وتجربة قياس توسّع دوبلر (يمين).

استُخدم برنامج عمر البوزيترون LT9 من أجل تحليل البيانات والأطياف المقاسة [12]. وتمّ وصف القيم المقاسة من خلال قيمة العمر الوسطي للبوزيترون  $\tau_{av}$  (average positron lifetime) والتي تعدّ قيمة إحصائية مستقلة عن تقسيم الطيف الناتج.

## النتائج والمناقشة:

### ١. نتائج قياسات توسع دوبلر

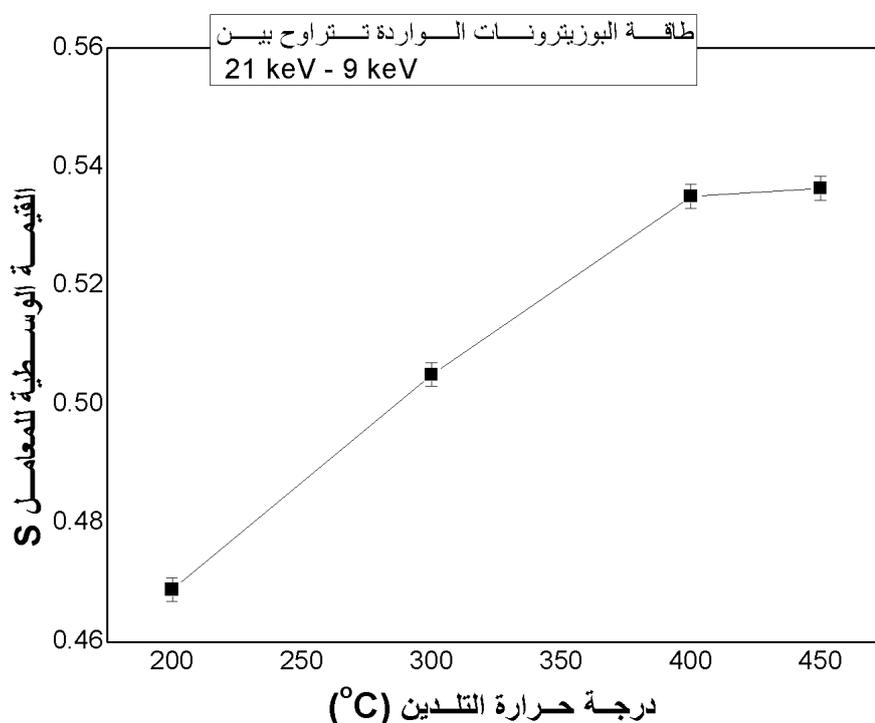
تم الكشف عن خصائص العيوب البلورية الموجودة في عينات الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  من خلال قياس المعامل  $S$  بتابعية طاقة البوزيترونات الواردة عليها  $E$ . يبين الشكل (٢) نتائج توسع دوبلر باستخدام حزمة بوزيترونات لعينات من  $\text{CoSb}_3$  مختلفة فيما بينها بدرجة حرارة التلدين. لا بد من الإشارة هنا إلى أن طاقة البوزيترونات تتناسب مع المسافة التي تقطعها داخل العينة المدروسة، فكلما زادت طاقة البوزيترونات يقطع مسافة أكبر داخل الفيلم الرقيق وفقاً للعلاقة  $\bar{z} = A \frac{E^n}{\rho}$ . حيث  $\bar{z}$  عمق تغلغل البوزيترون في العينة المدروسة؛  $A$  و  $n$  معاملان تجريبيان و  $\rho$  الكتلة الحجمية لمادة  $\text{CoSb}_3$  [1].



شكل (٢): المعامل  $S$  كتابع لطاقة البوزيترونات من أجل عينات  $\text{CoSb}_3$  مختلفة فيما بينها بدرجة حرارة التلدين.

تم ملاحظة قيمة كبيرة للمعامل  $S$  في جميع العينات عندما تكون طاقة البوزيترونات عالية وهذا مرتبط ببناء البوزيترونات عند سطح العينات وفي المنطقة القريبة منه، لتبدأ بعدها بالانخفاض التدريجي مع زيادة طاقة البوزيترونات (كلما توغلت البوزيترونات داخل الفيلم الرقيق). يُلاحظ وجود منطقة مستقرة عملياً في قيمة المعامل  $S$  لكل عينة عند تجاوز طاقة البوزيترونات القيمة  $11 \text{ keV}$  حتى تصل إلى قيمة  $21 \text{ keV}$ . يمكن اعتبار هذه المنطقة عمق الفيلم الرقيق (bulk) والتي تتواجد فيها العيوب البلورية العميقة. يوضح الشكل (٢) أن العينة التي تم تلدينها عند درجة الحرارة  $200 \text{ °C}$  تُبدي معامل  $S$  صغيراً مقارنة بالعينات التي تم تلدينها عند درجات حرارة أعلى. هذا يمكن تفسيره بأن تلك العينة تحوي عيوباً بلورية أقل، والتي من الواضح أنها تنشأ نتيجة عملية التلدين وارتباطها معها بشكل مباشر. ولما كانت قيمة المعامل  $S$  بالنسبة لكل عينة عند سطحها

أكبر منها عند عمقها فهذا يشير إلى تشكّل ما يسمّى بالعيوب السطحية الضحلة (shallow traps) عند سطح كل عينة. وهذا يرتبط ارتباطاً وثيقاً بكون شكل العناصر المتفاعلة عند سطح الفيلم الرقيق  $\text{CoSb}_3$  تختلف عنها في عمق الفيلم. ومن أجل طاقات البوزيترونات الأكبر من 22 keV فإنّ المعامل S يرتبط بالعيوب البلورية في منطقة الركيزة (السلكون، حيث أن البوزيترونات تخترق المادة المدروسة لتصل إلى السلكون) ولهذا السبب كان البحث عند طاقة أعلى من هذه الطاقة غير ضرورياً. وفقاً للدراسات النظرية [1] فإنّ زيادة المعامل S يتعلّق أيضاً بتركيز العيوب البلورية العميقة وليس فقط بتركيز العيوب السطحية. إضافة لذلك فإنّ تلك العيوب البلورية تؤثر كما قلنا بشكل مباشر على جودة المواد الكهحرارية وميزاتها. ولذلك كان من الضروري دراسة تلك العيوب البلورية العميقة حيث تمت مقارنة القيمة الوسطية للمعامل S للأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  في عمق الفيلم الرقيق (مجال طاقة البوزيترون بين 9 keV و 21 keV). يوضّح الشكل (٣) القيمة الوسطية للمعامل S كتابع لدرجة حرارة تليدين العينات المدروسة.



شكل (٣): القيمة الوسطية للمعامل S في منطقة جسم الفيلم الرقيق  $\text{CoSb}_3$  كتابع لدرجة حرارة تليدين الفيلم.

تملك العينة التي تمّ تليدينها عند درجة الحرارة 200 °C أصغر قيمة للمعامل S. وهذا يعني أنّ هذه العينة تحوي أقل تركيز من العيوب البلورية العميقة. ومع زيادة درجة حرارة التليدين تزداد القيمة الوسطية للمعامل S بشكل كبير، أي أنّ تركيز العيوب البلورية يزداد بزيادة درجة حرارة التليدين. عند درجة حرارة التليدين 400 °C تبدأ القيمة الوسطية للمعامل S بالثبات، مما يجعلنا نعتقد بأنّ تركيز العيوب البلورية قد وصل لذروته عند درجة الحرارة تلك. في الحقيقة من الصعب تحديد طبيعة العيب البلوري العميق المتشكل في الأفلام الرقيقة بجهاز توسّع دوپلر لوحده، ولهذا كان من الضروري إجراء قياسات عمر البوزيترون لتحديد خصائص هذه العيوب البلورية العميقة المكتشفة في الأفلام  $\text{CoSb}_3$ .

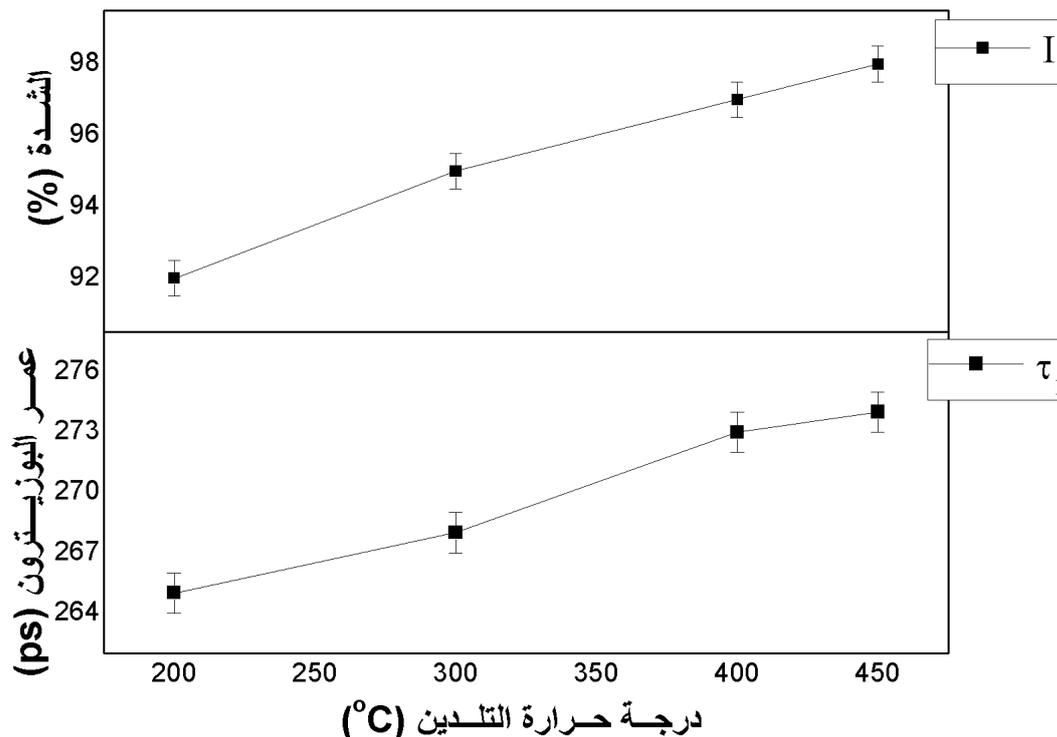
## ٢. نتائج قياسات عمر البوزيترون

يُحسب عمر البوزيترون من مقلوب معدّل فئائه والذي يمكن معرفته بحساب تركيز الإلكترونات والبوزيترونات في منطقة معينة من العينة. في الواقع تمّ حساب عمر البوزيترونات رياضياً من أجل عيوب بلورية مختلفة من فجوات وعيوب بلورية مركّبة (vacancy complex defects) للأفلام الرقيقة المكوّنة من  $\text{CoSb}_3$  بواسطة ما يسمى طريقة التراكب الذري (atomic superposition method) [8, 9]. النتائج التي تمّ الحصول عليها مرتّبة في الجدول (١).

الجدول (١): الحسابات الرياضية لعمر البوزيترون من أجل عيوب بلورية مختلفة في الأفلام  $\text{CoSb}_3$ .

نوع العيب	عمر البوزيترون (ps)
Bulk	261
$V_{\text{Co}}$	٢٦٩
$V_{\text{Sb}}$	٢٨٢
$2 V_{\text{Co}}$	٢٧٦
$2 V_{\text{Sb}}$	٢٨٨
$V_{\text{Co}} - V_{\text{Sb}}$	٢٨٩

أجريت القياسات التجريبية لعمر البوزيترون في العيوب المتشكلة في الأفلام  $\text{CoSb}_3$  المدروسة عند درجة حرارة الغرفة باستخدام طاقة بوزيترونات قدرها 16 keV. تمّت معالجة أطياف عمر البوزيترون الناتجة وتبيّن أنها تحوي مركّبتين لعمر البوزيترون. يوضّح الشكل (٤) علاقة بعض قيم أعمار البوزيترونات تلك،  $\tau_1$  وشداتها (intensity) المرتبطة معها  $I_1$  الخاصة بالعيوب المتشكلة في الأفلام الرقيقة المدروسة من أجل درجات حرارة تليدين مختلفة، والجدول (٢) يبيّن قيم تلك المركّبات.



الشكل (٤): رسم بياني يوضح علاقة قيمة عمر البوزيترون وشدته الخاصة بالعيوب البلورية المتشكلة في الأفلام الرقيقة CoSb<sub>3</sub> بدرجة حرارة تليدين الأفلام.

الجدول (٢): قيم عمر البوزيترون وشدته والخاصة بالعيوب البلورية المتشكلة في الأفلام الرقيقة CoSb<sub>3</sub> عند درجات حرارة تليدين مختلفة.

درجة حرارة تليدين العينة (°C)	مركبتا عمر البوزيترون والشدة الموافقة لها	
	$\tau_1/I_1$ (ps/%)	$\tau_2/I_2$ (ps/%)
200	265/92	730/3
300	268/95	740/3
400	273/97	760/2
450	274/98	770/2

بسبب التركيب الكيميائي المعقد للأفلام الرقيقة CoSb<sub>3</sub> وصعوبة طرائق تحضيرها فإنه من الصعب جداً تحضير عينات خالية من العيوب البلورية عملياً من أجل حساب عمر البوزيترون لفيلم مثالي. على أية حال فإن قيمة عمر البوزيترون لفيلم خالٍ من العيوب البلورية حُسبت نظرياً وبلغت 261 ps كما يوضح الجدول (١). بلغت قيمة مركبة عمر البوزيترون الأولى التجريبية  $\tau_1$  مقاسة بوحدة البيكوثانية 265 من أجل العينة الملائمة عند درجة الحرارة 200 °C. إذا ما قُورنت هذه القيمة مع القيم المحسوبة رياضياً فإنها تدلّ على وجود عيب بلوري من نوع فجوة بلورية لعنصر الكوبالت ( $V_{Co}$ )، حيث تبلغ القيمة النظرية لعمر البوزيترون لهذه الفجوة 269 ps كما يوضح

الجدول (1)، وهما قيمتان قريبتان من بعضهما البعض. تبلغ الشدة المرافقة لعمر البوزيترون المعني % 92. العينة التي تم تلدينها عند درجة الحرارة  $300^\circ\text{C}$  تُظهر قيمة تجريبية لعمر بوزيترون مرتبط بعيوبها البلورية مقدارها 268 ps. وهي قيمة مطابقة تقريباً لقيمة عمر البوزيترون المحسوبة رياضياً من أجل الفجوة  $V_{\text{Co}}$ . وهذا دليل واضح على تشكّل هذا النوع من الفجوات دون سواه. في الواقع تتطابق هذه النتائج مع نتائج الدراسات التي أُجريت على عينات من الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  والتي تقول بأنّ العيوب البلورية المتشكلة هي فجوات من الكوبالت باعتبار أنّ طاقة تشكّلها صغيرة جداً مقارنة بطاقة تشكّل العيوب البلورية الأخرى [4]. يمكن بسهولة ملاحظة أنّ الشدة الموافقة لعمر البوزيترون هنا أكبر بقليل منها من أجل الفيلم التي تمّ تلدينه عند درجة حرارة أقل، أي أنّ تركيز العيوب البلورية قد زاد بزيادة درجة التلدين. إنّ عمر البوزيترون من أجل الأفلام الرقيقة الأخرى التي تمّ تلدينها عند درجتي الحرارة الأعلى  $400^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$  يبلغ 273 ps و 274 ps على الترتيب. هذه القيم، والتي تستقرّ بدون ارتفاع كبير مع زيادة درجة حرارة التلدين، تقارب أيضاً قيمة عمر البوزيترون المحسوبة رياضياً للفجوة  $V_{\text{Co}}$ ، بينما تبتعد عن القيم الرياضية لبقية العيوب البلورية (الجدول 1). هذا يؤكّد وبشكل قطعي بأنّ العيوب المتشكلة في كل العينات هي من نوع الفجوة  $V_{\text{Co}}$ . بمراقبة قيم الشدات الموافقة  $I_1$  فإننا نلاحظ ازديادها مع ارتفاع درجة حرارة التلدين (الشكل 4) لتستقرّ بعدها عند الوصول إلى درجة الحرارة  $400^\circ\text{C}$ ، وهذا دليل واضح على أنّ تركيز العيوب يزداد بارتفاع درجة حرارة تلدين الفيلم الرقيق  $\text{CoSb}_3$ . هذه النتيجة تتطابق مع تلك التي حصلنا عليها من جهاز توسّع دوپلر (الشكل رقم 3).

القيمة التجريبية المقاسة لعمر البوزيترون  $\tau_2$  من أجل جميع العينات هي أكبر من 650 ps، وهي بالتالي أكبر من قيمة أي عمر بوزيترون يمكن إيجاده في الأجسام الصلبة [1] وبالتالي يمكن إهماله في دراستنا هذه.

### الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- دُرست خصائص العيوب البلورية المتشكّلة في الأفلام الرقيقة  $\text{CoSb}_3$  والتي تمّ تحضيرها بطريقة الترسيب البخاري وتلدينها عند درجات حرارة مختلفة.
- 2- تمّت دراسة تأثير درجة حرارة التلدين على تشكّل العيوب البلورية في تلك الأفلام.
- 3- اكتُشفت العيوب البلورية تجريبياً بجهاز فناء البوزيترونات PAS باستخدام حزمة بوزيترونات وحيدة الطاقة.
- 4- تمّ قياس أطياف توسّع دوپلر لأشعة الفناء (المركبة S) كتابع لطاقة البوزيترونات المصطدمة بالفيلم.
- 5- كما تمّ قياس عمر البوزيترون عند طاقة بوزيترونات قدرها 16 keV.
- 6- أظهرت قياسات توسّع دوپلر DBS بأنّ قيمة المركبة S تزداد بارتفاع درجة حرارة التلدين لتستقرّ بعدها عند درجة حرارة تلدين تراوحت قيمتها بين  $400^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$ . وباعتبار أنّ قيمة المعامل S ترتبط ارتباطاً جوهرياً بتركيز العيوب البلورية، فإن تركيز هذه العيوب يزداد بارتفاع درجة حرارة التلدين إلى

القيمة السابقة ليستقر بعدها دون أي زيادة ملحوظة عندما تصبح درجة حرارة التلدين حوالي  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وقياس عمر البوزيترون أثبت هذه النتيجة.

٧- وأثبت من خلال مقارنة قيم عمر البوزيترون مع قيمه المحسوبة، أنّ العيوب البلورية المتشكلة في العينات المدروسة هي من نوع الفجوات المرتبط بعنصر الكوبالت  $V_{Co}$  عند درجات حرارة التلدين المختلفة.

٨- يمكن استكمال هذه الدراسة بإجراء إشابة للأفلام الرقيقة  $CoSb_3$  بعناصر أخرى مثل الحديد Fe الذي يؤثر بشكل كبير على معامل سيبيك وتبيان العلاقة بين هذا المعامل وتركيز العيوب البلورية أو نوعها.

## المراجع

- [1] KRAUSE-REHBERG, R. and LEIPNER, H. S. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 1999, 127.
- [2] HAUTOJÄRVI, P. *Positrons in Solids*, Vol. 12 of Topics in Current Physics, Springer, Heidelberg 1979, 255.
- [3] LYNN, K.G. *Positron Solid State Physics*. W. Brandt, A. Dupasquier (Eds), Proc. Int. School Phys. "Enrico Fermi", Course 83, North-Holland, Amsterdam, 1983, 609.
- [4] LI, G.; BAJAJ, S.; AYDEMIR, U.; HAO, S.; XIAO, H.; GODDARD, W. A.; ZHAI, P.; ZHANG, Q. and Snyder, G.J. *P-type Co interstitial defects in thermoelectric skutterudite  $\text{CoSb}_3$  due to the breakage of  $\text{Sb}_4$ -rings*. Chem. Mater. U.S.A, Vol. 28, 2172-2179, 2016.
- [5] LIU, W.S.; ZHANG, B.P.; LI, J.F. and ZHAO, L.D. *Effect of Sb compensation on microstructure thermoelectric properties and point defect of  $\text{CoSb}_3$  compound*. J. Phys. D: Applied Physics. U.K, V. 40, N. 21, 6784-6790, 2007.
- [6] ZHANG, T.; ZHOU, K.; LI, X. F.; CHEN, Z. Q.; SU, XL. and TANG, X. F. *Structural transition of partially Ba-filled thermoelectric  $\text{CoSb}_3$  investigated by positron annihilation spectroscopy*. J. Phys. D: Applied Physics. U.K, V. 117, N. 5, 055103, 2015.
- [7] BARBIELLINI, B.; PUSKA, M.J.; KORHONEN, T.; HARJU, A.; TORSTI, T., and NIEMINEN, R. M. *Calculation of positron states and annihilation in solids: A density-gradient-correction schem*. Phys. Rev. B U.S.A, V.53, N. 24, 16201, 1996.
- [8] ALATALO, M.; BARBIELLINI, B.; HAKALA, M.; KAUPPINEN, H.; KOHONEN, T.; PUSKA, M.J.; SAARINEN, K.; HAUTOJÄRVI, P., and NIEMINEN, R.M. *Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids*. Phys. Rev. B U.S.A, V 54, N. 4, 2397, 1996.
- [9] PUSKA, M. and NIEMINEN, R. *Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method*. J. Phys. F: Metal Phys. U.K, V.13, N. 2, 333, 1983.
- [10] DANIEL, M. V.; BROMBACHER, C.; BIDDIES, G.; JÖHRMANN, N.; HIETSCHOLD, M.; JOHNSON, D. C.; AABDIN, Z.; PIRANIO, N.; EIBL, O. and ALBRECHT, M.; *Structural properties of thermoelectric  $\text{CoSb}_3$  skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition*. J. Alloys and compounds Elsevier Amsterdam, V. 624, 216-225, 2015.
- [11] EGGER, W.; SPERR, P.; KÖGEL, G. and DOLLINGER, G. *Pulsed low energy positron system (PLEPS) at the Munich research reactor FRM II*. Phys. Status Solidi C, Wiley online library, V. 4, N. 10, 3969-3972, 2007.
- [12] KANSY, J. *Nucl. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra*. N. Instr. Meth. A, Elsevier, V.374, N. 2, 235-244, 1996.