وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

الماستر

تحضير أغشية من SbO/FTO المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري ودراسة تأثير التركيز عليها

من إعداد الطالبات:

زديك خولة

عيشوش رويدة

تحت اشراف الأستاذ:

د. سليماني حمزة

نوقشت أمام اللجنة المكونة من السادة

الاسم وللقب	الرتبة العلمية	الصفة
زومالي جعفر	أستاذ مساعد	رئيسا
بن عمر محمد العربي	أستاذ مساعد أ	مناقشا
سليماني حمزة	أستاذ محاضر أ	مؤطر

السنة الدراسية :2024-2025

تشكرات

يا رب لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك تباركت يا ربي وتعاليت سبحانك لا علم لنا الا ما علمتنا إنك أنت العليم الحكيم

ونصلي ونسلم على خير النبي أرسل للعالمين سيدنا محمد عليه أزكى الصلاة وأفضل التسليم وعلى آله وصحبه الطاهرين.

لا بد لنا ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود الى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهود كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد

وقبل أن نمضي تقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة الى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة الى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة الى جميع أساتذتنا الأفاضل.

"كن عالما فان لم تستطع فكن متعلما فان لم تستطع فأحب العلماء، فان لم تستطع فلا تبغضهم"

وأخص بالتقدير والشكر للدكتور" سليماني حمزة" ..

الذي نقول له بشراك قول الرسول صلى الله عليه وسلم

"ان الحوت في البحر، والطير في السماء، ليصلون على المعلم الناس الخير"

كما أنني أتوجه له بخالص الشكر والتقدير وكذلك نشكر كل

من ساعد على اتمام وانجاز هذا العمل وقدم لنا يد العون وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل.

الإهـــــــداء ....

الى الله قبل كل شيء

الحمد لله لك كما ينبغي لوجهك وعظيم سلطانك من قال إن لنا " نالها "

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق

كان محفوفا بالتسهيلات لكني فعلتها ونلتها

أبي يا خير عون كان لي عند المحن الى الجدار الذي أستند عليه في تعبي وحزني

الى الكتف الذي أضع عليه أثقالي الى عزيزي وحبيبي الذي أحبه بقدر هذا العالم

الى جنة الدنيا والأخرة " (أبي) "

الى من تملك جنة تحت القدم الى ملاك الطاهر والقوة بعد الله داعمتي الأولى الأبدية

الى من دعمتني بلا حدود وأعطتني بلا مقابل أهديك هذا الانجاز الذي لولا تضحيتك لما كان له

وجود(أمي)"""

الى من قال فيهم (سنشد عضدك بأخيك)

الى من يده دون كلل أو ملل (اخوتي

رويدة

الإهـــــــداء ....

الحمد لله الذي بعونه تتم الصالحات والصلاة على رسوله

أهدي تخرجي الى روحي أبي

كما قيل وكل فتاة بأبيها معجبة..

أبي أنت الانسان العظيم الذي لم أندم على أنني افتخرت به يوما ..

كنت قد أردت رؤيتك بكاب التخرج وكنت قد أردت تقبيل جبينك

على كل ما فعلته لأجلي الأصل لهذا اليوم، كنت وكنت وشاء القدر

وقدر الله وما شاء فعل ليأخذك بجانبه لحياة يستحقها قلبك الطاهر وعيناك

المبهجة.

أفتقدك في يومي هذا جدا لكن لا اعتراض على حكمه رحمك الله

يا قطعة من الجنة، رحمك الله

واهدي تخرجي هذا الى من دعمتني طوال مسيرتي الى حبيبة قلبي أمي الغالية

أدامكي الله لي يا روح قلبي .

والى اخوتي أيضا حفظكم الله لي .

خولة

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
الجدول1	الفاصل الطاقي لمجموعة من الأكاسيد	08
الجدول 2	يوضح الجدول الدوري للأنتيموان	17
الجدول3	معلومات عن ذرة الأنتيموان	25
الجدول4	مميزات فيزيائية ل SbO	27

الحروف اللاتينية:

F_{TC}	معامل الجودة (Ω^{-1})
T	النفاذية (%)
R_S	المقاومة السطحية (Ω)
E_g	الفاصل الطاقي (eV)
d	سمك الطبقة(nm)
q	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون(c)
m*	الكتلة الفعالة للالكترونات(kg)
I_0	شدة الإشعاع الضوئي الساقط (A)
I_A	شدة الإشعاع الضوئي الممتص (A)
I_T	شدة الإشعاع الضوئي النافذ (A)
R	الانعكاسية(%)
n	معامل الانكسار
K	معامل الخمود
A	الامتصاصية(%)

d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية(A°)
A°	ثابت الشبكة
B	ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال
n	عدد طبيعي ويمثل مرتبة الحيود
hKl	قرائن ميلر
V_f	سرعة فرمي للالكترونات(m/s)
L	المسار المتوسط الحر بين تصادمين(m)
r	معامل أسي
X	الأشعة السينية

الرموز اليونانية:

ρ	المقاومة الكهربائية للمادة (Ω.cm)
δ	الناقلية الكهربائية ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
μ	الحركية الكهربائية ($cm^2/V.s$)
τ	زمن الاسترخاء (s)
α	معامل الامتصاص(cm^{-1})
λ	الطول الموجي (nm)
hv	طاقة الفوتون الممتص (eV)

θ	زاوية براغ (^{o})
γ	الأشعة غاما
$\cap$	تركيز حوامل الشحنة

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
الشكل 1	يمثل حزم الطاقة في درجة حرارة $K0^{\circ}$ لكل من ناقل a شبه ناقل b عازلc	07
الشكل 2	المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافيةTCO	09
الشكل3	الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة	10
الشكل 4	طيف النفاذية والامتصاصية والانعكاسية لأكسيد الناقل الشفاف.	11
الشكل5	كيفية تحرير الالكترون وتكوين الفجوة	12
الشكل 6	لبنية عصابة الطاقة في حالة نقية ومطعمة	14
الشكل 7	معدن أساسي الذي يتم الحصول على الانتيموان منه	16
الشكل 8	الانتاج العالمي للأنتيموان	21
الشكل9	حجر الأنتيموان	21
الشكل 10	التوزيع الالكتروني	26
الشكل 11	البنية البلورية لأكسيد الأنتيموان	28
الشكل 12	تأثير الهيدروجين على الأنتيموان	30
	الفصل الثاني	
الشكل 1	طريقة الترسيب عن طريق التبخر في الفراغ	40
الشكل2	يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات رقيقة A	43
الشكل3	رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام	44
الشكل4	أنماط النمو الطبقات الرقيقة	45
الشكل5	يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	47
الشكل6	يمثل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	47
	الفصل الثالث	
الشكل1	يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي	51

الشكل 2	*يوضح الركائز الزجاجية المستعملة*	*53*
الشكل3-1	يمثل انعراج الأشعة السينية عند التركيز 0.1	*54*
الشكل 3-2	يمثل انعراج الأشعة السينية عند التركيز 0.2	*54*
الشكل3-3	يمثل انعراج الاشعة السينية عند التركيز 0.3	*55*
الشكل4-1	يمثل النفاذية عند التركيز M0.1	*56*
الشكل4-2	يمثل النفاذية عند التركيز M0.2	*56*
الشكل4-3	يمثل النفاذية عند التركيز M0.3	*57*
الشكل5	يمثل الامتصاصية عند التركيز الثلاثة	*58*
الشكل 6	يمثل الاطياف الامتصاصية معا	*59*
الشكل 7	يوضح منحنى تغيرات المقاومة الكهربائية R دلالة التراكيز	*60*
الشكل 8-1	يوضح صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز M0.1	*60*
الشكل 8-2	يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز M0.2	*61*
الشكل 8-3	يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيزM0.3	*61*
الشكل 9-1	يمثل تغيرات (AHU) بدلالة (HU) عند التركيز M0,1	*62*
الشكل 9-2	يمثل تغيرات (AHU) بدلالة (HU) عند التركيزM0.2	*63*
الشكل 9-3	يمثل تغيرات (AHU) بدلالة (HU) عند التركيزM0.3	*63*

فهرس المحتويات

الشكر والعرفان

قائمة الأشكال

قائمة الجداول ....

قائمة الرموز .....

المقدمة العامة 2

الفصل الأول: لمحة عامة عن الأكاسيد الناقلة الشفافة

1-لمحة تاريخية.....5

I- - مقدمة.....6

1 - تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة 6

2 - أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة 7

3 - معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة 7

4 - الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة 8

I -4-1الخصائص الكهربائية -..... 9

I -4-2-الخصائص الضوئي 11

5– الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة..... 15

1.5.1 الاكاسيد الناقلة الشفافة النقية 15

1.5.2 الاكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة.....16

7.1. 18.الانتقالات الالكترونية في اشباه النواقل 17

1اهم تطبيقات الاكاسيد الناقلة الشفافة 19

I.9-تعريف أكسيد الأنتيموان..... 19

I.1.9-تاريخه.....20

I.1.1.9-حدوثه وتوزيعه.....20

I.9.1.2 -الانتاج والاستخدامات التجارية لأكسيد الأنتيموان(.SbO)..... 21

I.9.1.3-تواجد أكسيد الأنتيموان (SbO).....21

I.9.1.4-مخاطر أكسيد الأنتيموان(SbO).....21

I.9.1.4-انصهاره.....22

I.9.1.5-أعراضه.....22

I.9.1.6-اجراءات السلامة والصحة.....23

I.9.1.7 مركباته.....23

I.9.2مشتقاته الرئيسية.....24

9الخصائص الذرية للأنتيموان.....24

I.9.2.2التوزيع الالكتروني.....24

I.9.3.2الخصائص الفيزيائية لأكسيد الأنتيموان.....25

I9.4.2البنية البلورية لأكسيد الانتيموان.....25

I.9.5.2الخواص الكيميائية لأكسيد الأنتيموان.....25

I.9.6.2تطبيقات أكسيد الأنتيموان.....25

II-الفصل الثاني: طرق الترسيب و المعاينة II

II -1-مقدمة 29

II -2-مفهوم الأغشية الرقيقة 29

II -3-مبدأ ترسيب ا لأغشية الرقيقة 29

4-طرق تحضيرالأغشية الرقيقة..... 30

-4-1الطرق الفيزيائية -..... 31

II -4-2-الطرق الكيميائية – 32

II -5-آليات نمو الأغشية الرقيقة في طريقة الانحلال الكيميائي الحراري 36

II -6- معاينة وتحليل الأغشية ا لرقيقة - 38

II -6-1- البنيوية..... 38
II -6-2-مطيافية الأشعة تحت الحمراء 42
II -6-3-الخصائص الضوئية 44
II -6-4-الخصائص الكهربائية - 48
II-6-5خلاصة..... 49
III-الفصل الثالث: تقنية ترسيب الأغشية وطرق معاينتها
مقدمة.....50
1- ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري.....50
2- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري.....51
3- التعريف بالعناصر الرئيسية للتركيب التجريبي 51
4- تحضير الأغشية الرقيقة.....52
5- الشروط التجريبية لتحضير طبقة.....52
6- اختيار الركيزة وتحضيرها.....52
7- تحضير الركائز الزجاجية.....52
8- دراسة خصائص الطبقات الرقيقة FTO/SbO.....54
أ-الخصائص البنيوية.....54
ب-الخصائص الضوئية.....55
ب-1- النفاذية.....56
ب-2- الامتصاصية.....57
ج- الخصائص الكهربائية.....59
هـ- نتائج الفحص بال MEB.....60
د- الفاصل الطاقي.....62
خلاصة الفصل.....63
الخاتمة العامة 65

مقدمـــــة

مقدمة:

لقد عرف علم الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) بتاريخ مليئ بالانجازات كما حظيت باهتمام كبير على مدار واسع ، وهذا نظرا لما تحمله من استخدامات كبيرة عبر جميع الميادين وكذلك لما تحمله من تطبيقات شتى نذكر أبرزها الأقطاب الكهربائية الشفافة ، الخلايا الشمسية وكذا الأجهزة الالكترونية المحمولة [1] .

من أهم المجالات المهمة لفيزياء المواد هي فيزياء الطبقات الرقيقة ، حيث أنها أصبحت فرعا أساسيا لها، إذ أن هذا الفرع يتعامل مع وسائط دقيقة ، ونظرا للتطور الكبير الذي شوهد في مجال التحضير أي تحضيرالطبقات الرقيقة أدى هذا الأخير الى تنوع المجالات والبحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الطبقات. فقد تطلب إنجاز وتحضير طبقات رقيقة تتضمن جميع المواصفات المطلوبة المكونة من الدقة والنقاوة أجهزة دقيقة ومعقدة وذات كلفة كبيرة، وهذا ما أدى الى الابتكار والبحث عن أجهزة وطرق بديلة تتوافق معها، فقد تم ابتكار طريقة الرذاذ الانحلال الحراري والذي من خلاله يتم الحصول على الطبقات المطلوبة بحيث يمكن من خلالها الاستفادة منها في مجالات عديدة.

تعتبر الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من أهم أشباه النواقل التي تلعب دورا هاما في الحياة كما تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من المواد الأساسية التي تدخل في صناعة الطبقات الرقيقة [2].

بدأت دراسة أغشية أكاسيد المواد الشبه الناقلة منذ 1907م، ونظرا لأهمية خصائصها من بينها شفافية العالية في المجال المرئي وناقليتها الكهربائية جيدة، هذا ما أدى الى لفت انتباه واهتمام الباحثين عليها [3،4].

ونظرا لوجود الكثير من التقنيات والتي تطورت بشكل كبير منذ الستينات وهذا من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة [5].

تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة ساهمت مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأتاحت لنا المجال لمعرفة الكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية [6].

من خلال هذا العمل التجريبي سنتمكن من تحضير أغشية SbO/FTO والتي نقوم بتحضيرها بطريقة الرش الكيميائي الحراري وكما سنقوم أيضا بدراسة تأثير التركيز عليها.
حيث سنقسم طريقة العمل الى ثلاث فصول وهي:

الفصل الأول: نقوم بتقديم معلومات نظرية عامة ومفاهيم حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) مع التركيز على أكسيد الأنتيموان.

الفصل الثاني: سنتطرق من خلال هذا الفصل الى طرق الترسيب والمعاينة وسنصف التركيب التجريبي و سنتطرق إلى طرق المعاينة من خصائص فيزيائية و ضوئية و بنيوية.

الفصل الثالث: نهتم في هذا الفصل باعطاء خلاصة حول تقنية الترسيب الاغشية وطرق معاينتها الذي قمنا بانجازه ودراسة النتائج من خلال المقارنات والاستنتاجات التي تحصلنا عليها في العمل التجريبي.

مراجع المقدمة العامة :

[1] م.ع منصور.ي.ح محمد، تأثير بعض عوامل التحضير على خصائص البصرية لأغشية SbO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)، مجلة التربية والعلم ،المجلد23،العدد2، 2012.

[2] ب.ك محمد، دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزنك المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30،العدد6، 2012.

[3] مدخل عبد العالي،ترسيب الأغشية الرقيقة لأكسيد النحاس المحضرة بطريقة الترذيذ البلازمي المغناطيسي المستمر،مذكرة ماستر أكاديمي،قسم الفيزياء، جامعة الوادي، الجزائر 2019.

O.Caporaletti, ″Electrical and Optical properties of sputtering ZnO thin [4] film Solar Energy Material″ , Vol.7,p.65,1982.

[5]YIN, Shasha, ZHANG, Yapei, TIAN, Wenxi, *et al.* Simulation of the small modular reactor severe accident scenario response to SbO using MELCOR code. *Progress in Nuclear Energy*, 2016, vol. 86, p. 87-96.

[6]Dr.David S . Ginley, Handbook of Transportent Conductors , Springer Science , 2010 .

الفصل الأول :

لمحة تاريخية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)

تمهيد:

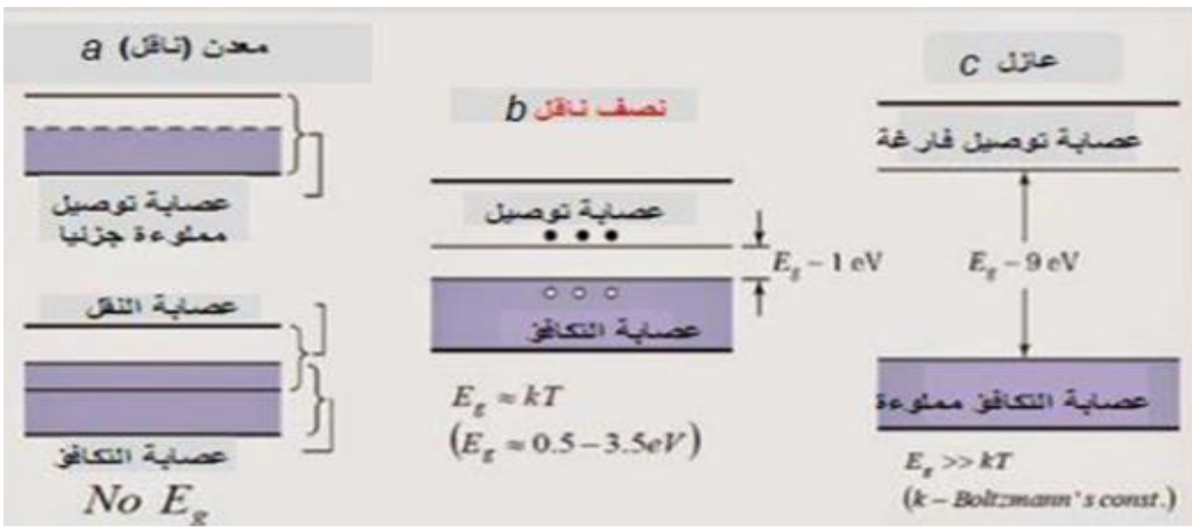
1-لمحة تاريخية عن الاكاسيد الناقلة الشفافة:

الإنطلاقة الأولى في تحضير الأغشية المعدنية الرقيقة على يد العالمين (Bunsen and Grove) عام 1852 بطريقة التفاعل الكيميائي (chemical Reactive)، ليتمكن بعدها العالم (Faraday) في عام 1857 وبإستخدام طريقة التبخير الحراري من الحصول على غشاء رقيق، كما توصل العالم Adams في 1876 على تحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على الزجاج، وفي عام 1887 استطاع العالم (Kentt) تبخير المعادن بإستخدام تقنية التبخير في الفراغ. كما ساهم كل من "Drude"، "Jamin"، "Qunik" و "Fizeau" بإثراء مجال الطبقات الرقيقة بالعديد من الدراسات. وفي القرن العشرين حققت البحوث تقدم سريع و ملحوظ في هذا المجال ولقد اكتشفت إزدواجية الناقلية الكهربائية والشفافية البصرية في المجال المرئي لأول مرة على أغشية الأكسيد عام1907 حيث لاحظ بعدها تعرض غشاء الأكسيد الكاديوم للضوء يصبح مظهرها شفاف مع الحفاظ على ناقليتها الكهربائية [1].

2- تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي نواقل مركبة متكونة من معدن متحد مع الاوكسجين أي أنها أشباه نواقل أوكسيدية، تكون حزمة التوصيل مليئة بالالكترونات الحرة بسبب فراغات الاوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الجزيئي كما تملك شفافية عالية في الاطوال الموجية المرئية $400nm < \lambda < 800nm$ و ناقلية كهربائية عالية تقارب ناقلية المعادن ترتبط هاتان الخاصيتان بسمك الطبقة المرسبة، تعتمد على حجم

الحبيبات، الذي يزداد عادة مع سمك الشريحة. أشهر الأكاسيد الناقلة الشفافة هي أكاسيد الانديوم و الزنك و الغاليوم. في ظل نظرية عصابات الطاقة نستطيع تصنيف المواد في الطبيعة إلى ثلاثة أصناف كبرى هي النواقل و أشباه النواقل و العوازل ، في حالة المعادن تكون عصابة النقل (BC) وعصابة التكافؤ (BV) متداخلتين، و هذا يسمح بحرية حركة الالكترونات، بينما في أشباه النواقل يوجد شريط مانع على الالكترونات يفصل عصابة النقل على عصابة التكافؤ يسمى بفجوة الطاقة أو الفاصل الطاقي و يرمز له Eg في حالة ما إذا فاقت فجوة الطاقة 5eV عندها تكون الأكاسيد عبارة عن عوازل.



الشكل 1:يمثل حزم الطاقة في درجة حرارة K°0 لكل من ناقل a ، شبه ناقل b ، عازلc.

3-أهم مميزات الاكاسيد الناقلة الشفافة:

نذكر في هذه الفقرة أهم مميزات الأكاسيد الناقلة الشفافة و التي نلخصها في الآتي:

- ناقليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وتعتبر هذه الصفة من الصفات التي تميزها عن باقي المواد الناقلة، وعند درجات الحرارة المنخفضة يصبح شبه عازل.

– لشبه الموصل حساسية شديدة قد تؤدي إلى زيادة توصيليته عند إحتوائه على شوائب أو عيوب، كما يمكن أن ينتج عنها نوع واحد من حاملات الشحنة وهذا يعني تناقص أو إختفاء النوع الأخر [2].

– لشفافية العالية في الأطوال الموجية المرئية nm(400 – 800).

– لطيف النفاذية امتداد في المجال (400–1500)nm

– يظهر حساسية للضوء عند تعرضها له، وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية .

– مقاومتها ذات معامل حراري سالب.

4– معايير اختيار الاكاسيد الناقلة الشفافة:

لتحديد أفضل الأكاسيد الناقلة الشفافة و التمييز بينها من ناحية المعايير إقترح العالم(Haache .G) معامل سماه بمعامل الجودة وذلك في سنة (1976) ويربط هذا المقدار بين الخصائص الضوئية والكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة. يعرف هذا المعامل على أنه النسبة بين النفاذية المتوسطة (T) في المجال المرئي nm(400-800) على المقاومة السطحية (تسمى بالمقاومة المربعة) لطبقة الأكسيد الناقل الشفاف ووحدته (Ω^{-1}) [3].

ويعطى بالعلاقة التالية:

$$F_{TC} = T^{10} / R_S$$

حيث:

F_{TC}: معامل الجودة.

T: النفاذية.

R_S: المقاومة السطحية.

الفصل الأول ـــ

5- الخصائص الكهربائية والضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

5-1- الخصائص الكهربائية:

منذ سنة 1970 بدأ الاهتمام بدراسة الخواص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة، وتصنف هذه للأكاسيد حسب خواصها الكهربائية على أنها أنصاف نواقل بفاصل طاقي كبير نسبيا، ومن هذه الخصائص نذكر: الفاصل الطاقي، الناقلية الكهربائية، المقاومة السطحية، الحركية الكهربائية.

5-2-الفاصل الطاقيEg:

تتميز TCOبفاصل طاقي عريض ويسمى أيضا بفجوة الطاقة يتغير عرض هذا الفاصل حسب تقنية المستعملة في الترسيب والشروط التجريبية كما يعتمد أيضا على المركب المستعمل.

الجدول1 : الفاصل الطاقي لمجموعة من الأكاسيد.

الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO	الفاصل الطاقي Eg(ev)
Snu2	4,2−3,6
NiO	4−3,6
Tiu2	3,2−3
ZnO	3,3−3,2
ZTO	أكبر من3

5-3- الفواصل الطاقوية لبعض الأكاسيد الناقلية:

وهي معيار لمدى قابلية الوسط لحركة الشحنة الكهربائية خلاله ويرمز للناقلية الكهربائية ب :

4-5- المقاومية السطحية:

تحضر الأكاسيد الناقلة الشفافة على شكل طبقات رقيقة، تعتبر المقاومية السطحية من أهم خصائصها الكهربائية، إذ يعبر عنها على أنها النسبة بين المقاومية الكهربائية ρ وسمك الطبقة الرقيقة d، ويرمز لها بالرمز (RS) ووحدتها (Ω) RS=P/d [4]

d = سمك الشريحة

P=المقاومة الكهربائية للمادة (cm.Ω)

ونكتب أيضا: RS=c.v/i

حيث:

C: معامل التصحيح ويساوي 4,532

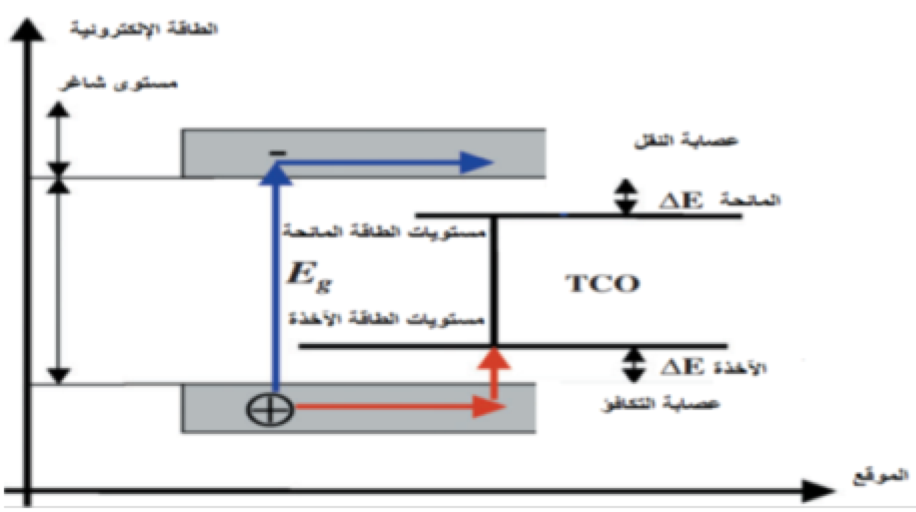
V: فرق الجهد I: شدة التيار

5-5- الحركية الكهربائية:

يرمز للحركة الكهربائية (μ).

هي تعبر بشكل أساسي عن حركية حاملات الشحنة في الشبكة البلورية للمادة.

وهو حركية حاملات الشحنة رمزها μ وتعبر عن كمية متغيرات القيمة وهذه القيمة بدورها لها تأثير على الناقلة الكهربائية وأي زيادة في هذه القيمة تساهم في تحسين الخصائص الكهربائية الناقلة الشفافة [5].



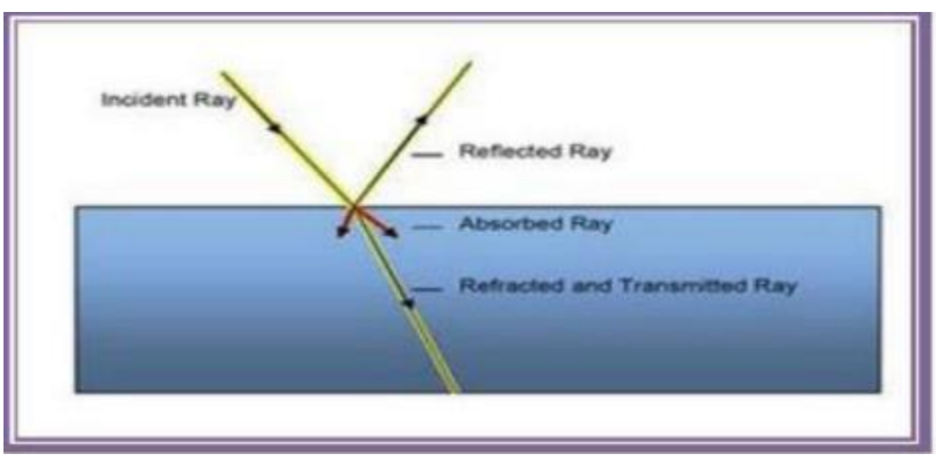
الشكل يوضح02: المستويات الطاقية للأكاسيد الناقلة الشفافيةTCO

5-6- ثابت العزل الكهربائي:

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، حيث تستجيب المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد عدد تخيلي وعند الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية إلكترونية هي السائدة فقط على بقية أنواع الاستقطاب الأخرى، وإن درجة الاستقطاب للمادة التي تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد أيضا على الخصائص الجزيئية للمادة التي تجعل منها مادة عازلة وعادة يوصف التفاعل بين الضوء .[6]

5-7- الخصائص الضوئية:

إن أهمية دراسة الخواص البصرية للأكاسيد الناقلة الشفافة تكمن في اتساع استغلالها في العديد من المجالات الصناعية والمخبرية، وتتمثل هذه الخصائص في ثالث ظواهر أساسية وهي النفاذية والانعكاسية والامتصاص، وهي: النفاذية T، الانعكاسية R، الامتصاصية A α ومعامل الامتصاص.



الشكل (3): الظواهر الثلاثة (الانعكاسية، النفاذية والامتصاصية) للمادة الصلبة.

◄النفاذيةT:

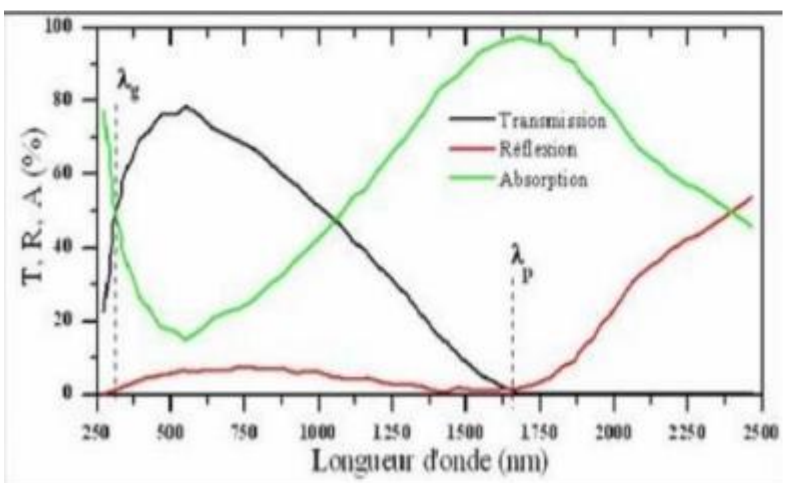
تعرف على أنها النسبة بين الشدة والاشعاع النافذ عبر الممتدة والشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة يرمز لها بT . للمادة، وكذلك يعتمد على عاملي السمك والتطعيم.

◄الانعكاسيةR:

تعرف بأنها النسبة بين شدة الضوء الذي ينعكس على سطح المادة وشدة الضوء الساقط عليه.

◄الامتصاصيةA:

وتعرف على أنها النسبة بين شدة الضوء الممتص من طرف مادة معينة بالنسبة لشدة الضوء الوارد.



الشكل 04 يوضح: طيف النفاذية والامتصاصية والانعكاسية لأكسيد الناقل الشفاف [7].

(n): معامل الانكسار

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر الى سرعته في الوسط وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد.

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها نوع المادة والتركيب البلوري لها اذ يعتبر تبعا لتغير القد حبيبي حتى لو كان التركيب البلوري نفسه المادة.

ان قياس النفاذية والانعكاسية والسمك للأكسيد الناقل الشفاف يسمح باستنتاج كل من معامل الاخماد، ومعامل الانكسار والفاصل الطاقي [8].

ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة التالية:

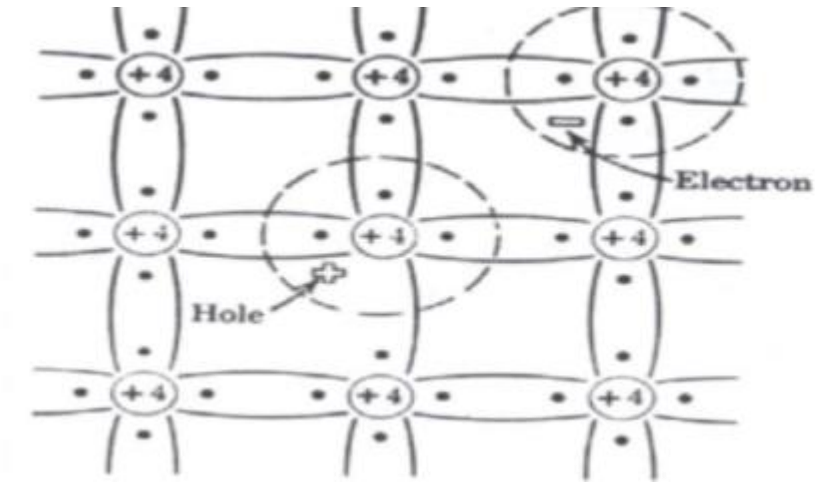
ومنه: $K= (\alpha.\lambda)/4\pi$ (4-II)

$n= [(1+R/1-R)^2-(K^2+1)]^{½}+1+R/1-R$

6- الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة النقية والمطعمة:

6-1- الأكاسيد الناقلة الشفافة النقية:

وهي عبارة عن أشباه نواقل خالية من الشوائب والعيوب وهي التي تمتلك أعداد متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الالكترونات والفجوات)، وهذه تمثل حالة توازن لشبه الناقل اي أن في هذه المواد تكون حزمة التكافؤ مملوءة كليا بالإلكترونيات في حين ستكون حزمة النقل فارغة كليا من الالكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق ولهذا تعد المواد الشبه ناقلة عازلة عند هذه الدرجة أما عند ارتفاع درجة حرارة شبه الناقل تكتسب بعض الكترونات التكافؤ طاقة حركية كافية تسمح لها بكسر رابطتها فتحرر وتترك في مكانها ما يسمى بالفجوة ، في هذه الحالة يصبح لدى شبه الناقل ناقلية كهربائية صغيرة جدا، لذلك أجريت العديد من التجارب لتحسين ناقلية شبه الناقل و ذلك برفع درجة حرارته أو تطعيمه ، حيث يزداد عدد حاملات الشحنة ففي حالة التطعيم مثلا بذرات مانحة أو اخذة نحصل على ناقلية على الترتيب من نوع nأوp. يقع سوي فيرمى في شبه الناقل الثاني في منتصف فاصل الممنوعة عند درجة الصفر المطلق [9].



الرسم التخطيطي05 يوضح: كيفية تحرير الالكترون وتكوين الفجوة.

6-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة المطعمة:

تدعى عملية اقحام الذرات في بنية شبه الناقل النقي بعملية التطعيم أو التشويب، وان هذه الشوائب تعمل على تكوين سويات طاقة جديدة تقع في الفاصل الممنوع بين حزمتي النقل والتكافؤ، يصنف شبه الناقل المطعم الى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة.

◄التطعيم من النوع N:

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع السالب كون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الالكترونات بينما حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة الى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل.

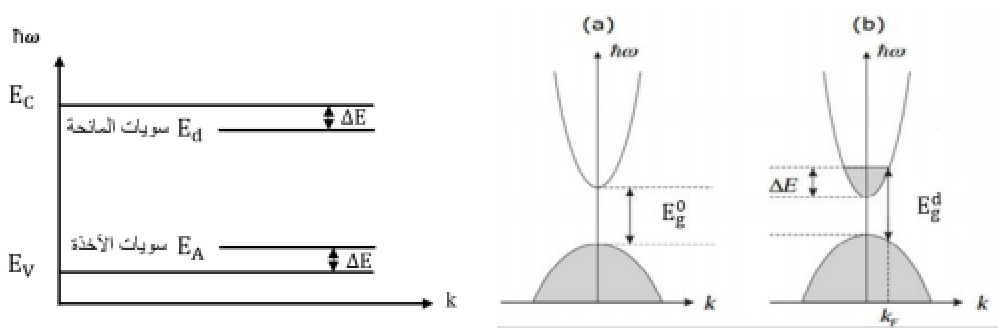
في حالة الاكاسيد الناقلة الشفافة يجرى هذا النوع من التطعيم باستبدال ذرة المعدن او الأكسجين اذ يرتبط هذا التطعيم بالخصائص الفيز وكيميائية للذرات الوافدة، مثل التطعيم بذرات النحاس أو الحديد أو الفلور، فهي تعزز الأكاسيد الناقلة الشفافة حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين مستوي في الفاصل الطاقي تحت عصابة النقل، وزيادة التطعيم تؤدي الى تطوير هذا المستوى بتداخله مع عصابة النقل أو بفارق طاقي

ضعيف وبالتاي فان عدد كبير من الالكترونات سوف تشارك في التوصيل، وعليه تزيد الناقلية بزيادة التطعيم [10].

◄التطعيم من النوع P:

هذا النوع من التطعيم يسمى بالنوع الموجب لكون حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات في حين حاملات الشحنة الأقلية هي الالكترونات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مستقبلة الى شبه الناقل حيث تقوم ذرات التطعيم بتكوين سوي في الفاصل الطاقي قريب جدا من عصابة التكافؤ.

في حالة الأكاسيد الناقلة الشفافة لا يزال موضوع التطعيم من هذا النوع قيد البحث، ففي السنوات الأخيرة أجريت عدة دراسات على هذا النوع من التطعيم لبعض الأكاسيد الناقلة الشفافة، حيث حضي أكسيد الزنك بالحظ الأوفر في هذا النوع من التطعيم، يجرى التطعيم عن طريق استبدال الأكسجين بالأزوت.



الرسم التخطيطي06: لبنية عصابة الطاقة في حالة نقية ومطعمة.

7- الانتقالات الالكترونية في أشباه النواقل:

7-1- الانتقالات الالكترونية المباشرة:

في أشباه النواقل ذات الفاصل الطاقي المباشرة عندما ينتقل الالكترون من قمة عصابة التكافؤ الى قمة عصابة النقل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص وانتقال الالكترون يكون عموديا من حزمة النقل وهناك نوعان من الانتقالات الالكترونية المباشرة. فعند حدوث انتقال بين أعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فانه يسمى الانتقال المباشر المسموح

أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والنقل على التوالي فانه يسمى الانتقال المباشر الممنوع [11].

7-2- الانتقالات الالكترونية الغير مباشرة:

تحدث هذه الانتقالات عندما تكون قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة النقل في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة أو في هذه الحالة يكون انتقال الالكترون غير عمودي من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل، وبمساعدة الفوتون الناتج عن تغير متجه الموجة للإلكترون تحدث هذه الانتقالات ويسمى بالانتقال غير المباشر المسموح عندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأدنى نقطة في حزمة النقل.

ويسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع عندما يكون الا الأنتيموان نتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأدنى نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة النقل على التوالي [12].

8- أهم تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة:

وهي عدة أنواع نذكر منها:

1-تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وكطلاء مانع للانعكاس.

2-الصمامات الباعثة للضوء.

3-متحسسات الضوء.

4-المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج نوافذ البنية لتأمين انبعاثيه المنخفضة للزجاج.

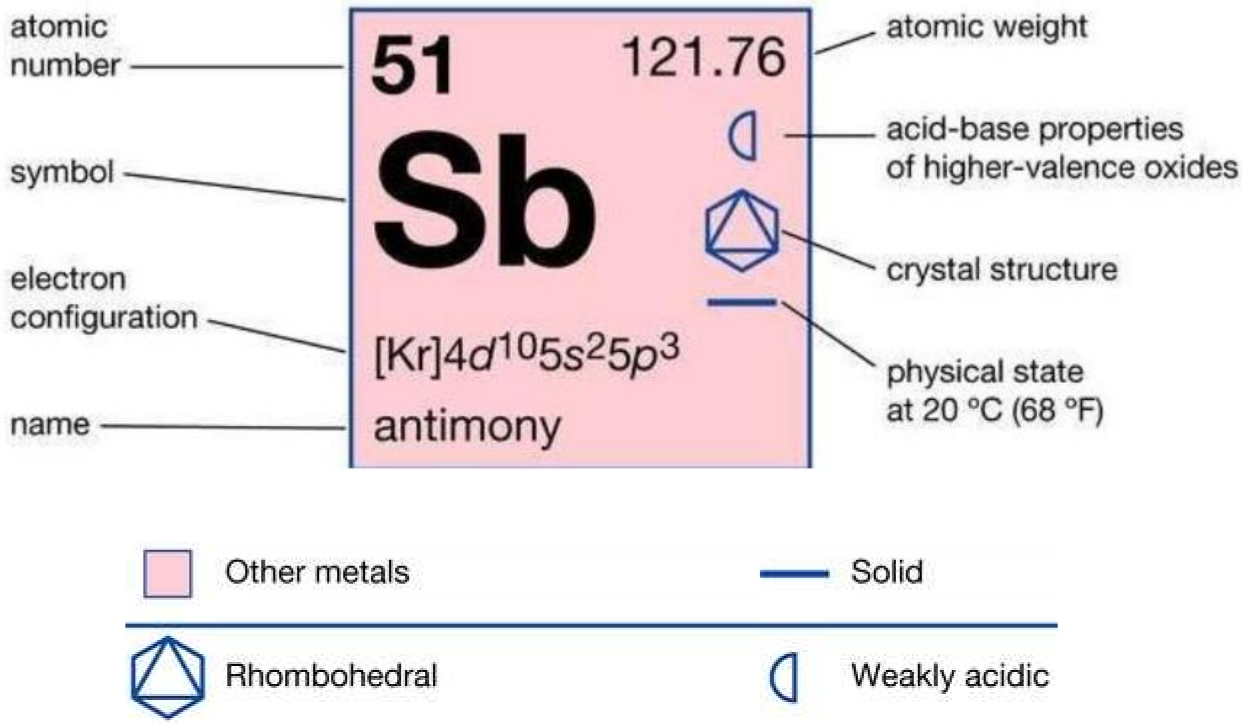
5-أجهزة الموجات السمعية السطحية.

6-سماعات الترددات فوق السمعية الخاصة بالتلفاز والحاسبات التي تستعمل في صناعة شاشات العرض المسطحة.

9- تعريف أكسيد الأنتيموان:

يوجد الأنتيموان في العديد من الأشكال المتأصلة لمجموعة 15 [Va] (من الجدول الدوري). للانتيموان (Sb)، عنصر فلزي ينتمي إلى مجموعة النيتروجين (ظروف مميزة جسديًا تنتج عن ترتيبات مختلفة لنفس

الذرات في الجزيئات أو (البلورات). الأنتيموان أبيض لامع، فضي، مزرق صلب هذا هش للغاية وله نسيج قشاري. يحدث بشكل رئيسي على شكل ستيبنيت معدني كبريتيد رمادي (3Sb).



المعدن الأساسي الذي يتم الحصول على الأنتيموان منه ؛ عينة من الأمير وليام ، نيو Stibine برونز ويك ، كندا [13].

وبذلك يطحن الحجر ويستخدم مسحوقه لتكحيل العيون، كان معروفا لدى الفراعنة وكانوا يستخدمونه فتظهر عيونهم واسعة وجميلة.

الإثمد من أشباه الفلزات ورمزه Sb ويدعى الأنتيموان ويوجد في الطبيعة بشكل حر ولكن على الأغلب يوجد بحالة سولفيد أو أكسيد أو أوكسي سولفيد وشكله بحالة سولفيد هو المصدر الرئيسي للمعدن، وهو معدن هشّ سريع التفتت، لامع ذو تركيب رقائقي بلون أبيض فضي.

إذا أخذت قطعة صغيرة منه وثبتت بمسامير صغيرة على قطعة خشبية ولف حول المسامير ملف سلك نحاسي يوصل طرفه إلى هوائي والطرف الآخر إلى دبوس وسماعة يمكن الحصول جهاز راديو بسيط.

1-9- أشهر تفاعلات الأنتيموان:

- تفاعل الأنتيموان مع الحمض النيتريك لإنتاج أكسيد الأنتيموان الذي يُستخدم في صناعة الزجاج والألواح البصرية.
- تفاعل الأنتيموان مع الكبريت لتكوين كبريتيد الأنتيموان الذي يُستخدم في صناعة مركبات مثل مبيدات الآفات.
- تفاعل الأنتيموان مع الحديد لإنتاج مركبات تُستخدم في صناعة الألواح الإلكترونية.

الجدول2: يوضح الجدول الدوري للانتيموان [14].

العدد الذري	51
الوزن الذري	121.76
نقطة الانصهار	630.5درجة مئوية (1166.9 درجة فهرنهايت)
نقطة الغليان	1،380درجة مئوية (2،516 درجة فهرنهايت)

الكثافة	6.691جم / سم3عند 20 درجة مئوية (68 درجة فهرنهايت)
الاكسدة	-3 ، +3 ، +5
التكوين الالكتروني	1س اثنيناثنين س اثنيناثنين ص 63 س اثنين3 ص 63 د 104 س اثنين4 ص 64 د 105 س اثنين5 ص

9-2- تاريخه:

كان القدماء على دراية بالأنتيمون كمعدن وفي شكل كبريتيد. تم تقدير شظايا مزهرية كلدانية مصنوعة من الأنتيمون حتى الآن منذ حوالي 4000 قبل الميلاد. ال العهد القديم تخبرنا الملكة إيزابل عن استخدام كبريتيد الأنتيمون الطبيعي لتجميل عينيها. بليني خلال القرن الأوللكتب عن سبع علاجات طبية مختلفة باستخدام stibium أو كبريتيد الأنتيمون. الكتابات المبكرة لديوسكوريدس التي يرجع تاريخها إلى نفس الوقت تقريبًا ، تذكر الأنتيمون المعدني. تظهر سجلات القرن الخامس عشر استخدام المادة في السبائك للنوع والأجراس والمرايا. في عام 1615 ، وصف الطبيب الألماني أندرياس ليبافيوس تحضير الأنتيمون المعدني بالاختزال المباشر للكبريتيد بالحديد. وكتاب كيمياء لاحق لليمري ، نُشر عام 1675 ، يصف أيضًا طرق تحضير العنصر. في نفس القرن ، كتاب يلخص المعارف المتاحة عن الأنتيمون و مجمعات سكنية يُزعم أنه كتب من قبل باسل فالنتين ، وهو راهب بندكتيني من القرن الخامس عشر ، يظهر اسمه في كتابات كيميائية على مدى قرنين من الزمان. يبدو أن اسم الأنتيمون مشتق من اللاتينية الأنتيمون ، في ترجمة عمل للكيميائي جابر لكن أصله الحقيقي غير مؤكد [15].

9-3- حدوثه وتوزيعه:

الأنتيمون هو حوالي خمس وفرة من الزرنيخ ، ويساهم في المتوسط بحوالي جرام واحد لكل طن من الأنتيمون. الأرض قشرة. تقدر وفرتها الكونية بحوالي ذرة واحدة لكل 5000.000 ذرة السيليكون . تم العثور على رواسب صغيرة من المعدن الأصلي ولكن معظم الأنتيمون يحدث في شكل أكثر من 100 معدن مختلف. أهمها stibnite، 3Sb. تم العثور على رواسب stibnite الصغيرة في الجزائر ، بوليفيا ،

الصين، المكسيك،بيرو، جنوب أفريقيا ، وفي أجزاء من شبه جزيرة البلقان. ترتبط بعض القيمة الاقتصادية أيضًا بالكرميسايت (2Sb2ص3·،2Sbأو3)،رباعي الأسطح الأرجنتيني [(النحاس، الحديد)] ، ليفينجستونيت (HgSb4 ص7) و jamesonite (Pb4FeSb6z). يمكن أيضًا استرداد كميات صغيرة من إنتاج نحاس وقيادة. يتم استخلاص ما يقرب من نصف الأنتيمون المنتج من سبائك الرصاص الخردة من البطاريات القديمة ، والتي تمت إضافة الأنتيمون إليها لتوفير الصلابة.

9- 4 - الانتاج والاستخدامات التجارية:

عالي الجودة أو المخصب مباشرة مع خردة الحديد في الحالة المنصهرة ، تحرير معدن الأنتيمون. يمكن أيضًا الحصول على المعدن بتحويل stibnite يتفاعل الستيبنيت إلى أكسيد ، متبوعًا بالاختزال بـ كربون محاليل كبريتيد الصوديوم هي عوامل ترشيح فعالة لتركيز الستبنيت من الخامات. ينتج التحليل الكهربائي لهذه المحاليل الأنتيمون. بعد مزيد من التنقية للأنتيمون الخام يتم صب المعدن ، المسمى Regulus ، في قوالب.

يستخدم حوالي نصف هذا الأنتيمون في المعادن ، وبشكل أساسي في السبائك. نظرًا لأن بعض سبائك الأنتيمون تتوسع عند التصلب (وهي خاصية نادرة تشترك فيها مع الماء) ، فهي ذات قيمة خاصة كمسبوكات وكتابة معادن ؛ يؤدي تمدد السبيكة إلى إجبار المعدن على ملء الشقوق الصغيرة لقوالب الصب. علاوة على ذلك ، فإن وجود الأنتيمون في النوع المعدني ، والذي يشمل أيضًا الرصاص وكميات صغيرة من القصدير ، يزيد من صلابة النوع ويعطيه تعريفًا حادًا. حتى عند إضافته بكميات قليلة ، يضفي الأنتيمون القوة والصلابة على معادن أخرى ، وخاصة الرصاص ، حيث يشكل سبائك تستخدم في ألواح بطاريات تخزين السيارات ، وفي الرصاص ، وفي أغطية الكابلات ، وفي المعدات الكيميائية مثل الخزانات والأنابيب ، والمضخات. إلى جانب القصدير والرصاص ، يشكل الأنتيمون سبائك مضادة للاحتكاك تسمى معادن babbitt التي تُستخدم كمكونات لمحامل الآلة. مع القصدير ، يشكل الأنتيمون سبائك مثل معدن بريتانيا والبيوتر المستخدمة في الأواني. يستخدم الأنتيمون أيضًا كسبيكة في اللحام. يستخدم الأنتيمون عالي النقاوة في أشباه الموصلات تكنولوجيا تحضير المركبات المعدنية الإنديوم ، الألومنيوم و

antimonide الغاليوم للثنائيات وأجهزة الكشف عن الأشعة تحت الحمراء و يستخدم مركبات الأنتيمون (خاصة ثلاثي أكسيد) على نطاق واسع كمثبطات للهب في الدهانات والبلاستيك والمطاط والمنسوجات. يتم استخدام العديد من مركبات الأنتيمون الأخرى كأصباغ طلاء ؛ يستخدم مقيئ الجير (ملح عضوي من الأنتيمون) في صناعة النسيج للمساعدة في ربط بعض الأصباغ بالأقمشة وفي الطب كمقشع ومسبب للغثيان.

. صناعة البطاريات

. السبائك قليلة الاحتكاك يدخل الأنتيمون مع بعض المعادن لتكوين سبائك خليطة متميّزة، فهو يُكْسبها مزيداً من القساوة والمقاومة، ويكوِّن مع الرصاص الكثير من السبائك الخليطة (الأشابات) المتعددة الاستعمال تبعاً لنسبته فيها، كصنع صفائح المدخرات أو حروف الطباعة (80 % رصاص و20 % أنتيمون)، والمواد المقاومة للائتكال والتحات [16].

. ويكوِّن مع القصدير سبيكة خليطة تُستعمل في صنع المواعين المنزلية (المعدن الإنكليزي 90 %قصدير و10% أنتيمون) و)المعدن الفضي 85% :قصدير و15% أنتيموان.

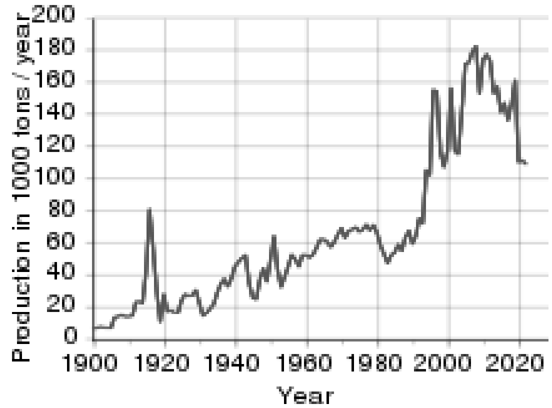
. ويستعمل الأنتيمون أيضاً في صنع مهابط الإصدار الضوئي photoemission المؤلفة من طبقة من أنتيمون السيزيوم SbCs3. ويدخل الأنتيمون في تركيب الخلايا الناقلة للضوءphotoconductor ، والمتكونة من بلورات أحادية من أنتيمون الأنديوم أو الغاليوم، للكشف عن الأشعة تحت الحمراء.

. وتستعمل بعض مشتقات الأنتيموان المعدنية في الطب مقشِّعةً. أما مشتقاته العضوية فتفيد في معالجة داء الليْشمانيات leishmaniasis وداء البلهَرْسيَة.bilharziasis [17]

. صناعة عيدان الكبريت. matches

. أغلفة الكابلات الكهربائية.

. المساند والدحرجات.



الشكل8: الانتاج العالمي للانتيموان

9-5- تواجده:

لا تتجاوز نسبة الأنتيموان في الطبيعة $10^{-5}\%$ ، ونادراً ما يوجد حراً كما في منطقة بيلان من لواء اسكندرون، وغالباً ما يكون متحداً بحالة كبريت الأنتيموانSb_2S_3 ، أو متحداً مع الأكسجين Sb_2O_3 كما في الجزائر .

ويتواجد الأنتيمون في الطبيعة على شكل مركبات معدنية، وعادةً ما يتم استخراجه من خام الأنتيمونيت، الذي يحتوي على الأنتيمون والكبريت. يتم استخدام الأنتيمون في مجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية بما في ذلك صناعة البطاريات والمواد النصفية .

الشكل9: حجر الأنتيموان

6-9- مخاطره:

الخطر الرئيسي للأنتيمون هو التسمم عن طريق الابتلاع أو الاستنشاق أو امتصاص الجلد. الجهاز التنفسي هو أهم طريق زللدخول حيث يتم مصادفة الأنتيمون في كثير من الأحيان كغبار ناعم محمول في الهواء. قد يحدث الابتلاع من خلال ابتلاع الغبار أو من خلال تلوث المشروبات أو الطعام أو التبغ. يعد امتصاص الجلد أقل شيوعًا ، ولكنه قد يحدث عندما يكون الأنتيمون على اتصال طويل الأمد بالجلد.

قد يحتوي الغبار الموجود في تعدين الأنتيمون على السيليكا الحرة وحالات التهاب الرئة (يطلق عليها *انتيمونيوم السيليكو* (بين عمال مناجم الأنتيمون. أثناء المعالجة ، يتم تحويل خام الأنتيمون وهو شديد الهشاشة ، إلى غبار ناعم بسرعة أكبر من الصخور المصاحبة ، مما يؤدي إلى تركيزات عالية من الغبار الناعم في الغلاف الجوي أثناء عمليات مثل الاختزال والغربلة. يعتبر الغبار الناتج أثناء التكسير خشنًا نسبيًا ، والعمليات المتبقية – التصنيف والطفو والترشيح وما إلى ذلك هي عمليات رطبة وبالتالي خالية من الغبار. يتعرض عمال الأفران الذين يقومون بتنقية الأنتيمون المعدني وينتجون سبيكة الأنتيمون والعاملين في صناعة الطباعة للغبار والأبخرة المعدنية من الأنتيمون ، وقد يظهرون عتامات مألوفة منتشرة في الرئة ، مع عدم وجود علامات سريرية أو وظيفية على ضعف في عدم وجود غبار السيليكا.

وقد ينتج عن استنشاق رذاذ الأنتيمون تفاعلات موضعية للغشاء المخاطي والجهاز التنفسي والرئتين. كشف فحص عمال المناجم والمكثفات وعمال الصهر المعرضين لغبار الأنتيمون والأبخرة عن التهاب الجلد والتهاب الأنف والتهاب الجهاز التنفسي العلوي والسفلي ، بما في ذلك التهاب الرئة وحتى التهاب المعدة والتهاب الملتحمة وانثقاب الحاجز الأنفي.

تم الإبلاغ عن التهاب الرئة ، في بعض الأحيان بالاشتراك مع تغيرات انسداد الرئة ، بعد التعرض طويل الأمد لدى البشر. على الرغم من أن داء الالتهاب الرئوي الأنتيمون يعتبر حميدة إلا أن الآثار التنفسية المزمنة المرتبطة بالتعرض الثقيل للأنتيمون لا تعتبر غير ضارة. بالإضافة إلى ذلك ، فقد ارتبطت التأثيرات على القلب ، حتى المميتة ، بالتعرض المهني طويل الأمد لثالث أكسيد الأنتيمون.

تُلاحظ أحيانًا التهابات الجلد البثرية لدى الأشخاص الذين يتعاملون مع أملاح الأنتيمون والأنتيمون. هذه الانفجارات عابرة وتؤثر بشكل أساسي على مناطق الجلد التي حدث فيها التعرض للحرارة أو التعرق [18].

9-7- انصهاره:

نصهر الأنتيمون إلى أشكال متغايرة الصفات allotropic متعددة، وأحد هذه الأشكال ثابت وهو الشكل المعدني القَصِف والمائل إلى الزرقة وذو البريق المعدني والذي يدعى الأنتيمون الفضي؛ أما الآخر فيدعى الأنتيمون الأصفر، وهو غير ثابت إلا تحت الدرجة −90. تبلغ كثافة الأنتيموان في حالته الصلبة 6.70، وهو ينصهر في الدرجة 630، ويغلي في الدرجة 1640. ويحضر بطرائق عدة، أهمها شيّ الستيبين في الهواء فيتحول إلى الأكسيد الثلاثي الذي يرجع بالكربون أو بالهيدروجين.

9-8- أعراضه:

تشمل أعراض التسمم الحاد تهيجًا عنيفًا في الفم والأنف والمعدة والأمعاء ؛ القيء والبراز الدموي. تنفس بطيء وضحل غيبوبة يتبعها أحيانًا الموت بسبب الإرهاق ومضاعفات الكبد والكلى. حالات التسمم المزمن هي: جفاف الحلق ، والغثيان ، والصداع ، والأرق ، وفقدان الشهية ، والدوخة. لاحظ بعض المؤلفين الفروق بين الجنسين في تأثيرات الأنتيمون ، لكن الاختلافات ليست مثبتة جيدً.

9-9- اجراءات السلامة والصحة:

يجب أن يكون جوهر أي برنامج أمان للوقاية من التسمم بالأنتيمون هو التحكم في تكون الغبار والأبخرة في جميع مراحل المعالجة.

في التعدين ، تتشابه تدابير منع الغبار مع تلك الخاصة بتعدين المعادن بشكل عام. أثناء التكسير ، يجب رش الخام أو غلق العملية بالكامل وتزويدها بتهوية عادم موضعي مع تهوية عامة كافية. في صهر

الأنتيمون ، يجب التخلص من مخاطر تحضير الشحن ، وتشغيل الفرن ، والتثبيت ، وتشغيل الخلايا الإلكتروليتية ، حيثما أمكن ، عن طريق العزل وأتمتة العمليات. يجب تزويد عمال الأفران برذاذ ماء وتهوية فعالة.

عندما يتعذر القضاء التام على التعرض ، يجب حماية أيدي العمال وأذرعهم ووجوههم بالقفازات والملابس الواقية من الغبار والنظارات الواقية ، وحيث يكون التعرض في الغلاف الجوي مرتفعًا ، يجب توفير أجهزة التنفس الصناعي. يجب أيضًا استخدام كريمات الحاجز ، خاصة عند التعامل مع مركبات الأنتيمون القابلة للذوبان ، وفي هذه الحالة يجب دمجها مع استخدام الملابس المقاومة للماء والقفازات المطاطية. يجب التقيد الصارم بتدابير النظافة الشخصية يجب عدم تناول أي طعام أو مشروبات في الورش ، ويجب توفير مرافق صحية مناسبة حتى يتمكن العمال من الاستحمام قبل الوجبات وقبل مغادرة العمل.

9-10- مركباته:

- خامس فلوريد الأنتيمون SbF_5
- ثالث أكسيد الأنتيمون Sb_2O_3
- (antimony trihydride SbH_3)Stibine
- أنتيمونيد الإنديوم(InSb)

يتحد الأنتيمون بالأكسجين والكبريت والهالوجينات بالتسخين، ويعطي المركبات الموافقة لحالة الأكسدة +3 في الغالب. ولما كان كمون الأكسدة والإرجاع النظامي E_0 للجملة Sb^{3+}/Sb يساوي +0.21 فلطاً، فالأنتيمون لا يتأثر بالحموض غير المؤكسدة، لكنه ينحل في حمض الكبريت المركز بالحرارة معطياً كبريتات الأنتيمونIII ، وينحل في حمض الآزوت معطياً أكسيد الأنتيمون Sb_2O_3 ، وينحل أيضاً في الماء الملكي معطياً الشاردة المعقدة $[SbCl_6]^{-}$ يتألف الماء الملكي من جزيء من حمض الآزوت و3 جزيئات من حمض كلور الماء .(*انظر أيضاً مركبات الأنتيمون*.

9-11- مشتقاته الرئيسية:

تميز الأنتيموان في معظم مركباته برقمي أكسدة +3 و+5 كما هي الحال في أكسيدَيْه: Sb_2O_3 وSb_2O_5 وفي هاليدَيْه halides: SbX_3 وSbX_5. أما هيدريدُهُ hydride فمقتصر على حالة الأكسدة +3 (SbH_3). ويعد ثلاثي اكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 من الأكاسيد المذبذبة amphoteric. والأنتيمون قليل الذوبان في الماء، لكنه ينحل في الحموض المركزة معطياً الأملاح الموافقة التي تتحلل بالماء hydrolyse بسهولة إلى مركبات الأنتيمونيل وينحل أيضاً في الأسس (معطياً مركبات الأنتيمونيت SbO_3^{-3})؛ ويتبلمر في الحالة البخارية إلى Sb_4O_6. وهو يُثَبِّتُ الأكسجين في الدرجات العالية من الحرارة (800) متحولاً إلى الأكسيد Sb_2O_4، ويعطي مع طرطرات البوتاسيوم مركباً يستعمل في الطب مقيئاً. أما خامس أكسيد الأنتيموان Sb_2O_5 فهو أكسيد حمضي، ينحل في الأسس وخاصة في هيدروكسيد البوتاسيوم معطياً أنتيمونات البوتاسيوم $K[Sb(OH)_6]$. ولم تعزل الحموض الموافقة للأكسيدين المذكورين مع أن أملاحهما معروفة [19].

يعرف من هاليدات الأنتيمون كلور الأنتيمون III باسم «زبدة الأنتيمون» وهو سهل التحلل بالماء إلى كلور الأنتيمونيل SbOCl. وكان يُعرف قديماً باسم «مسحوق ألگاروث» Algaroth (طبيب إيطالي عاش في القرن السادس عشر) وقد استعمله هذا الطبيب مادة مطهرة ومقيئة. أما هدريد الأنتيمون III(SbH_3) فغاز سام يتميز برائحة كريهة، ويحضر بفعل الهدْروجين الوليد في أكسيد الأنتيمون III. يتفكك هدريد الأنتيموان بسهولة بالحرارة (200) إلى مكوناته، ويصاحب تفككه هذا انفجار، ويقوم SbH_3 بدورٍ مرجعٍ لكثير من المركبات [20].

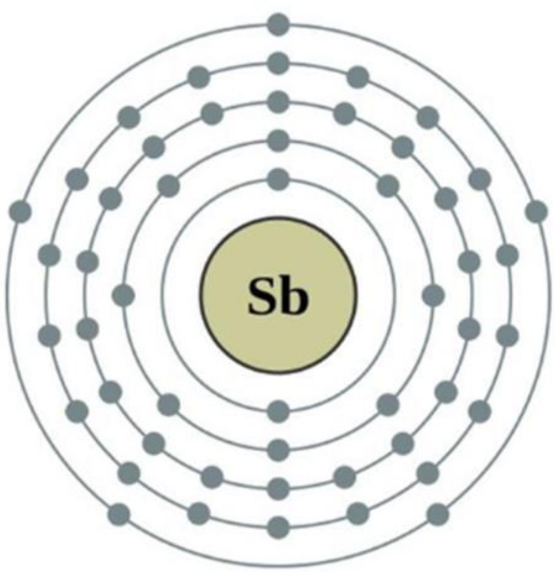
10- الخصائص الذرية للأنتيموان:

الجدول3 : معلومات عن ذرة الأنتيموان

البنية البلورية	Rhombohedral
حالة تأكسد	5، 3،-3
سالبية كهربائية	2.05 (مقياس باولنج)

طاقة التأين (المزيد)	1st: 834 kJ/mol
	2nd: 1594.9 kJ/mol
	3rd: 2440 kJ/mol
نصف القطر الذري	pm 145
نصف القطر الذري(حسابيا)	pm133
نصف القطر التساهمي	Pm138

11- التوزيع الالكتروني:



الشكل 10: يمثل التوزيع الالكتروني

12- الخصائص الفيزيائية:

•. يعد مركب ثلاثي أكسيد الأنتيموان من الأكاسيد المذبذبة (أمفوتيرية) حيث أنه ينحل في كل من الحموض المركزة والقلويات.

•يتغير لون ثلاثي أكسيد الأنتيموان

• لا ينحل مركب ثلاثي أكسيد الأنتيموان في الماء.

•بالتسخين إلى الأصفر، وبالتبريد يعود إلى لونه الأبيض بتسخينه إلى ما فوق 800°س ويضم جزيئة أكسجين أخرى متحولاً إلى *رباعي أكسيد الأنتيموان* والذي هو أكسيد مختلط من ثلاثي أكسيد الأنتيموان وخماسي أكسيد الأنتيموان.

•الأنتيموان المعدني هو أبيض فضي ، لامع للغاية ، قشاري بلوري . يسهل سحقه بسبب هشاشته الموصلية الكهربائية والحرارية المنخفضة [21].

الجدول4 :مميزات فيزيائية ل SbO

الطور	صلب
الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)	6.697غ·سم$^{-3}$
كثافة السائل عند نقطة الانصهار	6.53غ·سم$^{-3}$
نقطة الانصهار	903.78ك، ° 630.63 س، ° 1167.13ف
نقطة الغليان	1860ك، ° 1587 س، ° 2889 ف
حرارة الانصهار	19.79كيلوجول·مول$^{-1}$
حرارة التبخر	193.43كيلوجول·مول$^{-1}$
السعة الحرارية	25.23جول·مول$^{-1}$·كلفن$^{-1}$

13- البنية البلورية لأكسيد الأنتيموان:

في علم المعادن وعلم البلورات يطلق مصطلح البنية البلورية على ترتيب الفريد للذرات في البلورة . **(1)**(2)(3) تتكون البنية البلورية من مجموعة من الذرات مرتبة بطريقة معينة في الشبكة البلورية.من الممكن تخيل وحدات البنية البلورية على أنها مجموعات من الذرات على شكل صناديق صغيرة تدعى الخلايا (وحدة الخلية) ، وبتكرار هذه الخلايا في الفضاء الثلاثي الأبعاد تتشكل البلورة العينية.

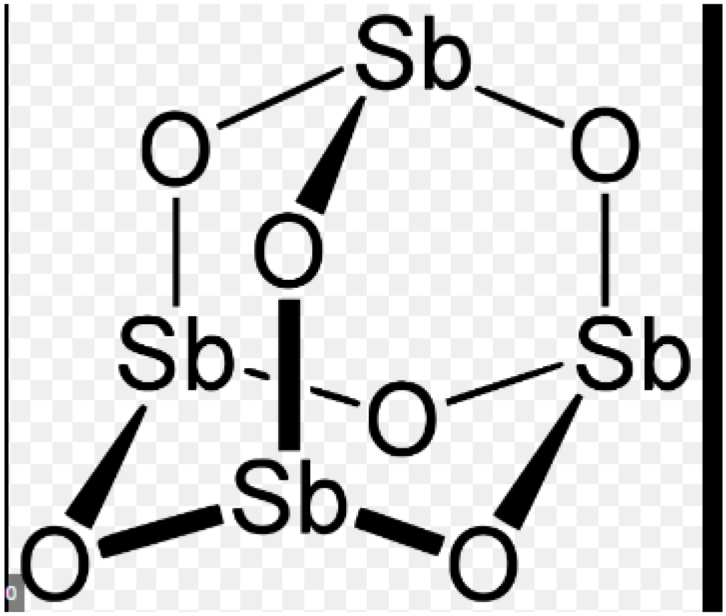
وتتكون البنية البلورية من ملح الطعام كلوريد الصوديوم، الذي له العدد التساندي6 [22].

من أهم خصائص البلورة هو طول أضلاع الخلية، تسمىa ;b; c والزوايا بين الأضلاع الخلية وتسمى ألفا،بيتا و غاما . وتلك الستة احداثيات تسمى احداثيات الشبكة البلورية .

تلعب البنية البلورية دورا هاما في تحديد خصائص البلورة مثل قابليتها على الانشقاق (الانفلاق البلوري)،التوصيل الكهربائي ، نطاق الطاقة ، خصائص بصرية وخصائص مغناطيسية [23].

تبدأ دراسة بناء المعدن من المستوى الذري فاذا كانت مادة معدن النحاس النقي ، كان توزيع ذرات النحاس في شبكة تبلور برافيه سهلا، نظرا لتماثل جميع الذرات المكونة للبلورة. واذا كان تركيب البلورة من مادتين مثل ملح الطعام يتكون من كلوريد الصوديوم أي من أيونات الكلور وأيونات الصوديوم .

ومن دراسة تركيب ملح الطعام عرفنا أن تركيبه يتخذ نظام المكعب . أي أنه يكون وحدات خلايا متساوية الأضلاع وتبلغ الزوايا بين الأضلاع 90 درجة [24] .



الشكل11: البنية البلورية للأكسيد الانتيموان

14- الخواص الكيميائية لاكسيد الانتيموان:

(1)التفاعل مع الهواء :

–عند التسخين، يتفاعل الأنتيمون مع الهواء ليعطي ثالث أكسيد الأنتيمون مع انطلاق شعلة مزرقة كما بالتفاعل التالي: $4Sb_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Sb_2O_{3(s}$

(2)التفاعل مع الماء :

–في درجة الحرارة المرتفعة يتفاعل الأنتيمون مع الماء لتشكيل ثالث أكسيد الأنتيمون كما بالتفاعل التالي:

[25] $2Sb_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow Sb_2O_{3(s)} + 3H_{2(g(3)}$

(3)التفاعل مع الهالوجينات:

يتفاعل الأنتيمون في الظروف القياسية مع الفلور، الكلور ، البروم، اليود ليشكل على التوالي: ثالث كلوريد الأنتيمون، ثالث فلوريد الأنتيمون، ثالث بروميد الأنتيمون، ثالث يوديد الأنتيمون، كما بالتفاعلات التالية:

أبيض $2Sb(s) + 3F_2(g) \rightarrow 2SbF_3(s)$

[أبيض] $Sb(s) + 3Cl_2(g) \rightarrow 2SbCl_3(s)2$

وفي حالة البروم واليود :

[أبيض] $Sb(s) + 3Br_2(g) \rightarrow 2SbBr_3(s)\ 2$

[أحمر] $Sb(s) + 3I_2(g) \rightarrow 2SbI_3(s2$ [26]

(4) التفاعل مع الأحماض:

– الأنتيمون ينحل في محاليل ساخنة ومركزة من حمض الكبريتيك أو حمض النيتريك لإعطاء محاليل بها شوارد Sb^{3+} . [27]

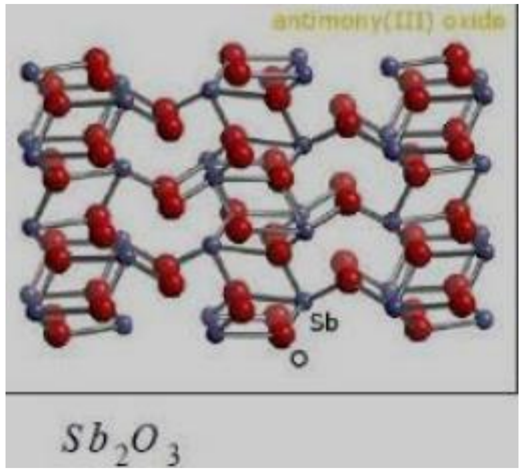
(5) التفاعل مع الهيدروجين:

–يتكون مركب الإستبين SbH_3 بتأثير الهيدروجين على سطح الأنتيمون.

–هو راسب في درجات الحرارة العادية ولا لون له سريع الانحلال بتأثير الحرارة.

–يتحول إلى سائل بالتبريد، ويغلي عند 17 م^{o}

–شديد السمية يحترق في الهواء مكوناً سحب بيضاء من أكاسيد الأنتيموان [28].



الشكل12: تأثير الهيدروجين على الأنتيموان

15- تطبيقات أكسيد الأنتيموان :

يستخدم في صناعة البطاريات السبائك قليلة الاحتكاك. يدخل الأنتيموان مع بعض المعادن لتكوين سبائك خليطة متميزة فهو يكسبها مزيدا من القساوة والمقاومة، ويكون مع الرصاص الكثير من السبائك الخليطة (الأشابات) المتعددة الاستعمال تبعا لنسبته فيها ، كصنع صفائح المدخرات أو حروف في الطباعة(80٪)رصاص و(20٪)أنتيموان ، و المواد المقاومة للائتكال والتحات.

ويكون مع قصدير السبيكة خليطة تستعمل في صنع المواعين المنزلية(المعدن الانجليزي:90٪ قصدير و10٪أنتيمون)و(المعدن الفضي:85٪قصدير و 15٪أنتيموان) [29].

ويستعمل الأنتيموان أيضا في صنع مهابط الاصدار الضوئي PHOTOEMISSIONالمؤلفة من طبقة من أنتيمون السيزيوم.

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على الخصائص العامة للأكاسيد الموصلة الشفافة، من حيث البنية والخصائص الكيميائية والفيزيائية عرفنا ايضا تعريف خصائص اكسيد الأنتيموان الذي هو محل دراستنا حيث عرفنا خصائصه البنيوية، اضافة الى ذلك ذكرنا بعض تطبيقات أكسيد الأنتيموان.

مراجع الفصل الاول

[1] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من النوع، CDS،CU2S مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد جامعة تكريت، العراق، .2011

[2] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد. ،30العدد..

[3] ع. عبد المحسن شهاب، ط، حمد محمود، دراسة تأثير التشويب بالقصدير في بعض الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الكادميوم CDالنقية، مجلة ابن الهيثم للعلوم، المجلد. ،25العدد..2012

[4] غ. حردان ذياب، ن، عايد، تأثير التطعيم بالحديد والقصدير على الخواص الفيزيائية لأغشية أوكسيد النيكل بطريقة الطلاء الدوراني، مجلة تكريت للعلوم.

[5] Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition, CRC pres

C.؛ Carlin, ،[6]J. F. (2003). "Mineral Commodity Profiles: Antimony" (PDF). United States Geological Survey. مؤرشف –في 2019–11 (PDF) من الأصل

[7] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي،2012

[8]ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية والكهربائية والضوئية لشرائح أكسيد القصدير SNO2مطعم بالأنتموان SBموضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي،جامعة الوادي،.2017

[9]M.I.B.BERNARDRI, L.E.SOLEDADE, I.A.SANTOS, E.R.LEITE, E.LONGO،
J.A.VARELA, INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF SB2O3 AND THE VISCOSITY.

[10]OF THE PRECURSOR SOLUTION ON THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIRS OF SNO2 THIN FILMS PRODUCED BY THE PECHINI METHOD, THIN SOLID FILMS، VOL 405, P228-233, 2002.

[11] نـ. محمد علي الكرخي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشيةZNO: SN المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير ، جامعة ديالى،العراق، .2012

[12]R. KAREEM ISMAIL AL-AGEEDIE ،STUDYING THE EFFECT OF THICKNESS AND ANNEALING ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF (ZNFE2O4) FILMS PREPARED BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS METHOD ،THESIS THE DEGREE OF M.SC ،DIYALA UNIVERSITY ،IRAQ ،2014

[13]A. AL-ASKARI, EFFECT OF AQUEOUS SOLUTION MOLARITY ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NICKEL- COBALT OXIDE THIN FILMSPREPARED BYCHEMICAL SPRAY PYROLYSIS METHOD,THESIS THE DEGREE OF M.SC،DIYALA UNIVERSIT ،IRAQ ، 2014.

[14]M.L. DJEDDOU, INFLUENCE DE TEMPÉRATURE DE PROPRIÉTÉS DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE NICKEL DOPÉ FER ET ÉLABORÉ PAR LA TECHNIQUE SPRAY PNEUMATIQUE, MÉMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITÉ MED KHIDER BISKRA،2017.

[15] L. D.L.S. VALLADARES ،A. LONESCU ،S. HOLMES ،S. HOLMES،C.H.W. BARNES A.B. DOMÍNGUEZ ،O.A. QUISPE ،C. GONZÁLEZ،S. MILANA ،M. BARBONE ،A.C. FERRARI ،H. RAMOSY.MAJIMA CHARACTERIZATION OF NI THIN FILMS FOLLOWING THERMAL OXIDATION IN AIR،

[16] ع، ح عمران، صـ، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال.،2 رقم.،2مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، .2010

[17] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، .2017

[18]BRAIM J.THOMPSON,OPTICAL SCIENCE AND ENGINEERING, THESE DOCTORAT, UNIV OF ROCHESTER, NEW YOERK, AMERICA, 1964

[19]HASTIE ،JOHN W. (1973). "MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF FLAME INHIBITION: ANALYSIS OF ANTIMONY TRIHALIDES IN FLAMES" COMBUSTION AND FLAME. 49 :21 .ج. DOI:10.1016/0010-2180(73)90006-

[20]GRUND, SABINA C.; HANUSCH, KUNIBERT; BREUNIG, HANS J.; WOLF, HANS UWE (2006) "ANTIMONY AND ANTIMONY COMPOUNDS" IN ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, WILEY-VCH, WEINHEIM.14356007/10.1002:دُوِي .A03_055.PUB2

[21] WEIL ،EDWARD D ؛.LEVCHIK ،SERGEI V .(2009 يونيو 4) .FLAME RETARDANTS FOR PLASTICS AND TEXTILES: PRACTICAL APPLICATIONS . مؤرشف من الأصل في ISBN:978-3-446-41652-9.11-01-2020 .ص. 15–16.

[22] KIEHNE ،HEINZ ALBERT (2003). "TYPES OF ALLOYS". BATTERY TECHNOLOGY HANDBOOK. CRC PRESS .61–60 .ص. ISBN:978-0-8247-4249-2.06-04-2020 مؤرشف من الأصل في .

WILLIAMS ،[23]ROBERT S. (2007). PRINCIPLES OF METALLOGRAPHY. READ BOOKS .47–46 .ص. ISBN:978-1-4067-4671-6 مؤرشف من الأصل في . .06-04-2020

[23] HOLMYARD ،E. J. (2008). INORGANIC CHEMISTRY – A TEXTBOOKS FOR COLLEGES AND SCHOOLS .400–399 .ص. ISBN:978-1-4437-2253-7 .

[24]مؤرشف من الأصل في 06-04-2020. {{استشهاد بكتاب}}: |عمل= تُجوهل (مساعدة).

[25] IPSER ،H ؛.FLANDORFER ،H ؛.LUEF ،CH ؛.SCHMETTERER ،C ؛. SAEED ،U. (2007). "THERMODYNAMICS AND PHASE DIAGRAMS OF LEAD-FREE SOLDER MATERIALS". JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS .17–3 :3–1 .ع 18 .ج. DOI:10.1007/S10854-006-9009-3.

[26] HULL ،CHARLES (1992). PEWTER. OSPREY PUBLISHING .5–1 .ص. ISBN:978-0-7478-0152-8 مؤرشف من الأصل في 5 أبريل 2020. اطلع عليه بتاريخ أغسطس 2020.

[27] DE JONG ،BERNARD H. W. S ؛.BEERKENS ،RUUD G. C ؛.VAN NIJNATTEN ،PETER A. (2000). "GLASS". ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. DOI:10.1002/14356007.A12_365. ISBN:3-527-30673-0.

[28] Yamashita ،H ؛.Yamaguchi ،S ؛.Nishimura ،R ؛.Maekawa ،T. (2001). "Voltammetric Studies of Antimony Ions in Soda-lime-silica Glass Melts up to 1873 K" (PDF). Analytical Sciences .ج . 17DOI:10.2116/analsci.17.45. PMID:11993676 ع. 1: 45–50. . مؤرشف من الأصلPDF.04-03-2016 في
[29] O'Mara ،William C.؛ Herring ،Robert B.؛ Hunt ،Lee Philip (1990). Handbook of semiconductor silicon technology. William Andrew. 473 .ص. ISBN:978-0-8155-1237-0. مؤرشف من الأصل في 31-03-2020.

الفصل الثاني

طرق الترسيب والمعاينة

I-مفهوم الأغشية الرقيقة:

تعتبر تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه النواقل والتي بدأ الاهتمام فيها بداية القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها ويعنى بالطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر المادة في بعدين (مستوي)، بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا لا يتعدى ميكر ومتر واحد أو عدة نانومترات، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وفي الغالب يكون تبعا للخواص الفيزيائية لهذه المواد. الفرق الجوهري بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور السطوح (الحدود) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح [1].

II-الخصائص الفيزيائية:

أما الميزة الثانية والأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث تترسب الطبقات الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها، ووفقا لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الطبقة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها. وهذا ما أثبته العالم يوستا (YUSTA) مع آخرين حول تأثير تشكل الركيزة على الخصائص الفيزيائية وجد أن أكسيد القصدير (SnO_2) النقي المرسب على الركيزة من نوع بيراكس لديه مقاومية ضعيفة بالمقارنة مع ركيزة السيلسيوم .

ومنه فإن الخصائص والمميزات التي تمتلكها الطبقة الرقيقة لا تكون متوفرة في تركيب المواد الأخرى فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها ميزات فيزيائية فريدة قد تضاهي ميزات البلورات الأحادية أحيانا وتفوقها أحيانا أخرى [2].

III- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

بهدف ترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يستلزم مرور جسيمات المادة المكونة لهذه الشريحة من خلال وسط ناقل حيث يجب أن يكون هذا الوسط متصل مباشرة مع الركيزة، جزء منها يتمسك بالسطح بتدخل قوى (VAN DE WALLS)، أو تتفاعل كيميائيا معها، ويمكن أن تكون هذه الجسيمات " ذرات، جزيئات، أو شوارد "، كما تنتقل المواد إلى الركيزة عن طريق المواد السائلة، الغازية، الفراغ أو الصلبة.

1- وسط النقل السائل:

تمتاز بتنوع طرق الترسيب وسهولة الاستخدام وكمثال: طريقة المحلول الهلامي "SOL –GEL".

2- وسط النقل الغازي أو الفراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر شيوعا واستخداما بين مختلف طرق الترسيب لاعتمادها على تقنية الترسيب بالأبخرة الكيميائية، كما أن هناك اختلاف بين الوسط الغازي أو الفراغ يكمن في متوسط المسار الحر للجزيئات.

3- وسط النقل الصلب:

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع الوسط الصلب، وتنتشر الجزيئات على الركيزة الصلبة لتشكيل أغشية رقيقة، وكمثال: انتشار الأكسجين على السيليكات لتشكيل طبقة SO2 رقيقة على ركيزة السيلكون .

4- معايير اختيار تقنيات الترسيب:

يوجد العديد من العوامل التي يستند إليها لتحديد أنسب تقنية ترسيب، من بينها:

- طبيعة المادة المراد ترسيبها.
- النسبة الجزيئية المطلوبة معدل الترسيب.
- سمك الطبقة المرغوبة.
- مدى التصاق الطبقة بالركيزة. -تكلفة التنفيذ[3].

V- طرق التوضع:

1- الطريقة الفيزيائية:

-الترسب الفيزيائي للطورالبخاريPVD :

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، تمتاز بأن الطبقات المترسبة تكون سهلة المراقبة وكثيفة، كما أنها تعد من التقنيات الغير ملوثة.

ومن بين أكثر طرق الترسيب الفيزيائي للطور البخاري نذكر:

طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي والاقتلاع "التفتيت" بأشعة الليزر [4].

2- طريقة التبخير تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من (PA) إلى المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف والتي تتشكل على سطحها طبقة رقيقة من هذه المادة بحيث تختلف طرق التسخين منها؛ التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة (KEV5 إلى KEV10)، حيث تستخدم الطريقة الأولى للمواد سهلة الذوبان أما الطريقة الثانية فهي تستخدم للمواد المقاومة للحرارة. عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فإن الترسيب يكون قليل التماسك. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار عموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المتبخرة والركيزة.

بالرغم من أنها التقنية الأفضل من حيث تطوير مواد عالية النقاوة إلا أن لها سلبيات، تتمثل في:

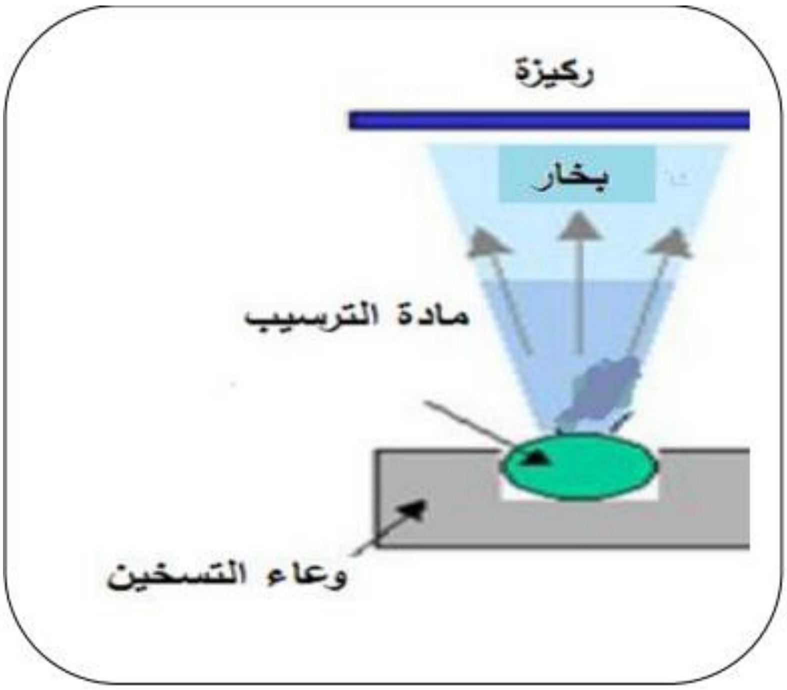
-الانفجارات الصغيرة المصاحبة للمواد المبخرة.

-التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها .

-تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير[5].

3- طريقة الرش الكيميائي:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين ناقلين بينها فراغ يحتوي على غاز خامل كغاز الأرغون (لأنه أكبر حجما ومتعادل كهربائيا) في ضغط منخفض، حيث تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا يتراوح بين (KV – 3KV5) بالنسبة للمصعد ويكون موازيا له وتفصل بينهما بضع سنتيمترات. تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج متجهة نحو المهبط عند ضغط يتراوح بين PA ، فتتصادم مع مادة الهدف ويتبادلان كمية الحركة فيما بينهما، ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائيا، هذه الأخيرة تترسب على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى المسند مشكلة شريحة تمثل الطبقة الرقيقة [7].



الشكل01 : يوضح طريقة الترسيب عن طريق الرش الكيميائي.

تعتمد عملية الترسيب على ثلاث مراحل مهمة وهي:

-محلول المادة يظهر محلول المادة كمعامل رئيسي مهم في انتاج الاغشية الرقيقة من المركبات المختلفة، في العادة تستخدم المحاليل المائية بسبب التكلفة المنخفضة وبساطة المعالجة ووجود نطاق واسع من الاملاح المعدنية القابلة لذوبان في المادة.

-انتقال محلول المادة في هذي المرحلة يتم تحويل محلول المادة المائي الى قطرات بواسطة فوهة الرش عن طريق الهواء المضغوط حيث تبخر المذيب ،تتحكم بخاخات الهواء في سرعة القطرة وحجمها ومعدل الانحلال.

4- الطرق الكيميائية:

-تقنية الترسيب الكيميائي بالأبخرةCVD :

أول استخدام لهذه التقنية كان سنة 1983 (لتوضع التنغستين من أجل المصابيح المتوهجة)، فتشير لنا تقنية CVD من خلال اسمها على أنها تشكيل طبقة على ركيزة انطلاقا من التفاعلات الكيميائية بين المكونات المستخدمة في أشكالها الغازية وذلك عن طريق طاقة التنشيط. هذا التفاعل الكيميائي يتطلب توريد حرارة من الركيزة سواء بفعل جول، الإشعاع الحراري أو الليزر [8].

ويتكون نظام CVD من ثلاثة أجزاء رئيسية وهي :

-جهاز تغذية المكونات الغازية بشكل عام.

-مفاعل الترسيب (وهو نوعان مفاعلات الجدار البارد ومفاعلات الجدار الساخن).

-جهاز الاسترجاع/إعادة تدوير الغاز.

وهناك عدة طرق لتقنية(CVD) من بينها:

- تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض:(LPCVD)

التوضع يتم تحت ضغط منخفض كما أنه هناك نوعان من المفاعلات:

مفاعل الجدار الساخن:

في هذه الحالة الحاوية كلها ساخنة مما يسمح لنا بإجراء التوضع عند ضغط منخفض يقدر حوالي 9.99 PAكما أن التوضع على الركيزة يكون جيد.

مفاعل الجدار البارد:

الركيزة فقط تكون ساخنة بحيث يكون التفاعل غير فعال على مستوى الركيزة كما أن التوضع يجرى في الضغط الجوي.

- **تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما(PECVD) :**

تستخدم هذه الطريقة البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي، يتم هذا التفاعل في درجة الحرارة المنخفضة، لأن درجات الحرارة العالية تؤدي إلى ظهور شوائب على مستوى الطبقة المتواضعة غير أن لتحسين جودة الطبقات المتوضعة فمن الضروري تسخين الركائز قليلا (بعض المئات إن وجدت) .

- **تقنية التوضع الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر:[19] (LCVD)**

يتم استخدام أشعة الليزر إما لتفعيل المواد الغازية وإما لتسخين الركيزة لزيادة التفاعل على سطحها. من إيجابيات تقنية (CVD) أن تنفيذها سهل، كما تسمح بالحصول على ترسبات في سرعة عالية تكوين طبقة رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة الى الالتصاق الجيد. ولهذه التقنية سلبيات أيضا تتمثل في درجة حرارة التفاعل عالية جدا في كثير من الأحيان، تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضرات الغازية [9].

- **تقنية الهلام:**

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 152 عاما وذلك بفضل أعمال العالم EPELMEN وهي عبارة عن تقنية كيميائية تسمح بتحضير المواد من طبيعة أكسيد معدن مثل السيراميك والزجاج، وتعتمد أولا على وضع محلول مستقر (SOL) انطلاقا من مركبات كيميائية في المحلول، هذا المحلول (SOL) سيتطور إلى مرحة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول والمذيب، من أجل توليد شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد توسعت خلال وسط سائل.

النظام في هذه الحالة يدعى جل (GEL) هذه المادة الهلامية الرطبة يتم تحويلها الى مواد جافة

غير متبلورة عن طريق إزالة المذيبات (نتحصل على هلام هوائي) أو عن طريق التبخير البسيط تحت الضغط الجوي (هلام جاف)[10].

5- أليات نمو الاغشية الرقيقة :

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة حيث تخضع بمجمل الطرق وينقسم تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

-إنتاج الانواع الايونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.

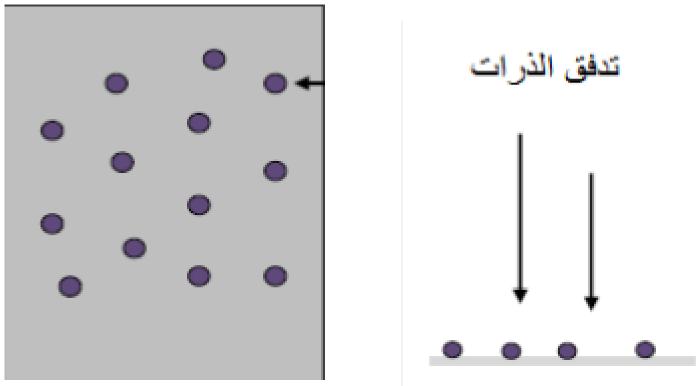
-نقل هذه الايونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.

-يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة.

وغالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل ثلاث الاتية وهي: الانوية المنشأة، الالتحام والنمو[11].

-مرحلة توضع الذرات:

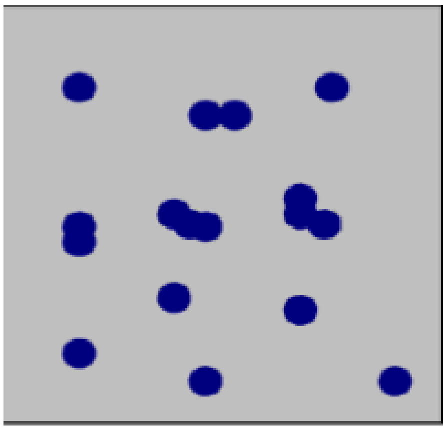
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة الى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة. تحول هذه المواد الى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى ايضا بالأنوية المنشأة.



الشكل2: يوضح مرحلة توضع الذرات لطبقات الرقيقة (A) تدفق الذرات على الركيزةB تشكل الذرات على الركيزة.

-مرحلة الالتحام:

تمتاز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة.



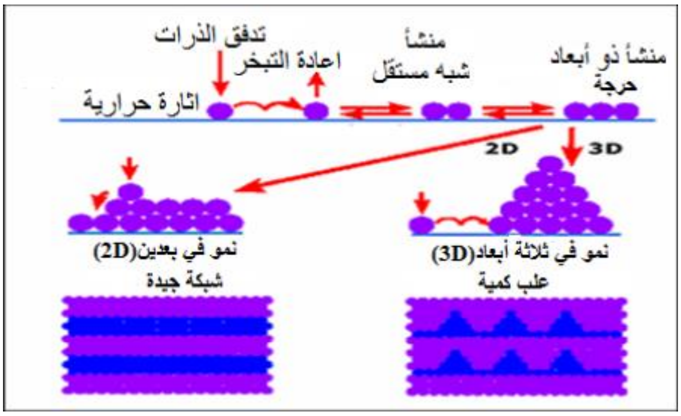
الشكل03: رسم تخطيطي يوضح مرحلة الالتحام

-مرحلة النمو:

تعد مرحلة النمو المرحلة الاخيرة في عملية تركيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الضاهرة بمثابة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفراغات) وذلك بزيادة درجة حرارة الركيزة .

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي االابعاد D2 وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (MERWE DER VAN–FRANK) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الابعاد.

(D3) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (VOLMER–WEBER) وأخيرا نمط المختلط ويسمى عادة نمط (KRASTANOV–STRANSKI) وهو عبارة عن مزيج بين النمطُين السابقُين وتوضح كل هذه الانماط في الشكل[12].



الشكل 4: يوضح أنماط النمو الطبقات الرقيقة

6- مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR :

تعد تقنية التحليل باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أكثر الطرق المتبعة حاليا وأكثرها أهمية حيث تستعمل في التعرف على المجاميع الوظيفية في المركبات المراد دراستها، كما تستخدم في التحليل الكيميائي بشكل واسع، ويمكن من التمييز بين المركبات، كما تدرس أطياف الأشعة تحت

الحمراء حركة الروابط (اهتزاز – دوران) في الذرات و الجزيئات عند مرور الأشعة تحت الحمراء حيث تستخدم الموجات الكهرومغناطيسية ذات الأطوال الموجية في الحدود المرئية للضوء عند أطوال الموجة تتراوح بينμM (2.5 إلى 25)، يوافق هذا المجال طاقة اهتزاز المادة.

وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

1-الأشعة تحت الحمراء القريبة (14000-4000).

2-الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (4000-650).

3-الأشعة تحت الحمراء البعيدة (650-20).

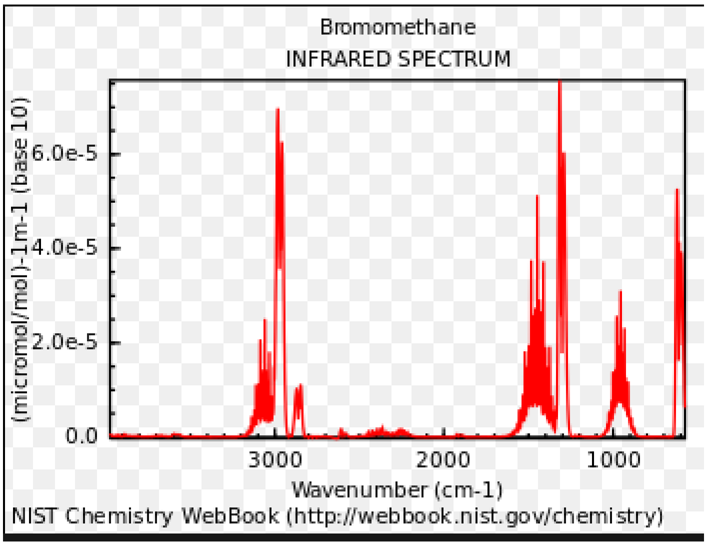
حيث أن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة.

تهتز الجزيئات بصورة طبيعية على شكل أنماط اهتزاز ولكن بسعات ضعيفة جدا، إذا كان تواتر الفوتون الوارد يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء فإن الجزيء سيتجاوب معه بصورة مباشرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة اللازمة للجزيء حتى يمرمن حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز كما يوضحه الشكل الفوتون ذو الطاقة المساوية لطاقة الانتقال (E2-E1) هو الوحيد الذي يمتص، وبالتالي فإن الفوتون الممتص يحدث خلال في الشعاع المنبعث. كما يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل منط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزئ يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء.

– جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

يكون مصدر الضوء متعدد الأطوال الموجية، حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى، أي وجود فرق في مسير حزمة ضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف عادة يكون حراري يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء.

الشكل5: يوضح جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء



الشكل6: يمثل المخطط مطايفة الاشعة تحت الحمراء

الخلاصة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى مفهوم و آليات نمو الأغشية الرقيقة بالإضافة إلى طرق الترسيب المختلفة، حيث أن استخدام تقنية معينة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل، بما في ذلك نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية الرقيقة.

بالإضافة إلى ذكر طرق معاينة الأغشية الرقيقة بالأشعة السينية (XRD) ، وكذلك (UV-VIS)، (IR)، (MEB) التي مكنتنا من معرفة عدة خصائص للأغشية الرقيقة المحضرة.

المراجع الفصل الثاني

[1] ح. شهاب عبد، تصنيع ودراسة الخواص الكهربائية لخلايا الأغشية الرقيقة الشمسية من نوعCu2s CdS، مجلة التكريت للعلوم الصرفة ، مجلد، جامعة تكريت،العراق2011.

[2] م.بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية الأغشية للكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ،مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد30، العدد6، 2012.

[3] ع. دقة وا. مصباحي، تحديد بعض خصائص اغشية اكسيد الانتيموانSbO المطعم بالحديد ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[4] ع.ح عمران ، ص. حسونة عبود، بناء منظومة الرش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال2،رقم2 ، مجلة كلية العلوم،جامعة الكوفة، العراق2010.

[5] م.حريز بالقاسم، دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية لاكسيد الانتيموان المطعم بالFTO المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية، مذكرى ماستر اكاديمي،جامعة الوادي2012.

YIN, Shasha, ZHANG, Yapei, TIAN, Wenxi, et al. Simulation of the [6] small modular reactor reactor severe accident scenario response to SBO

[7] using MELCOR code.

[8] Progress in Nuclea Energy, 2016, vol. 86, p. 87-96.

EZHENG, Guolu, YAN, Liang Z., VEDERAS, John C., et al. Genes of the sbo-alb locus of Bacillus subtilis are required for production of the antilisterial bacteriocin subtilosin. Journal of

[9] Bacteriology, 1999, vol. 181, no 23, p. 7346-7355

HU, Liang, ZHANG, Yapei, LI, Longze, et al. Investigation of severe [10]
accident scenario of PWR response to LOCA along with SBO. Progress
[11] in Nuclear Energy, 2015, vol. 83, p. 159.166

STEIN, Torsten, DU¨STERHUS, Stefanie, STROH, Anke, et [12]
al. Subtilosin production by two Bacillus subtilis subspecies and variance
[13] of the sbo-alb cluster. Applied and environmental
.microbiology, 2004, vol. 70, no 4, p. 2349-2353

ZHOU, Xiaosi, LIU, Xia, XU, Yan, et al. An SbO x/reduced graphene [14]
oxide composite as a high-rate anode material for sodium-ion
[15] batteries. The Journal of Physical Chemistry C
vol. 118, no 41, p. 23527-23534 ،2014

LI, Xintong, GU, Yuchen, CHEN, Yue, et al. Giant magnetic in-plane [16]
anisotropy and competing instabilities in Na 3 Co 2 SbO 6. Physical
،Review X, 2022, vol. 12, no 4

الفـصــل الثالث

تقنية ترسيب الأغشية وطرق معاينتها

تمهيد:

في هذا الفصل نقوم بدراسة وتحليل ومعاينة الأغشية الرقيقة لأكسيد الأنتيموان SBO على صفيحة زجاجية المطلية ب FTO بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، مع مناقشة النتائج المتحصلة عليها من التجارب وتفسيرها ، الغاية من هذا العمل هو التطرق لكيفية تحضير الأغشية الرقيقة ومعاينتها لتحديد خصائصها البنيوية ، الضوئية والكهربائية [1].

1- ترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري:

تم ترسيب أغشية رقيقة من اكسيد الأنتيموان SBOعلى قواعد زجاجية مكونة من طبقة باستخدام تقنية تارش الكيميائي الحراري.

طريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرق الاكثر شيوعا لتحضير الأغشية الرقيقة حيث تتمثل هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا على قاعدة ساخنة و بدرجة حرارة تعتمد على نوع محلول المادة المستخدم ، كما أن هذه التقنية تعتمد على عدة عوامل نذكر منها:

-أنواع المواد الأولية.

-نوع الركيزة أو القاعدة الزجاجية.

-معدل الترسيب.

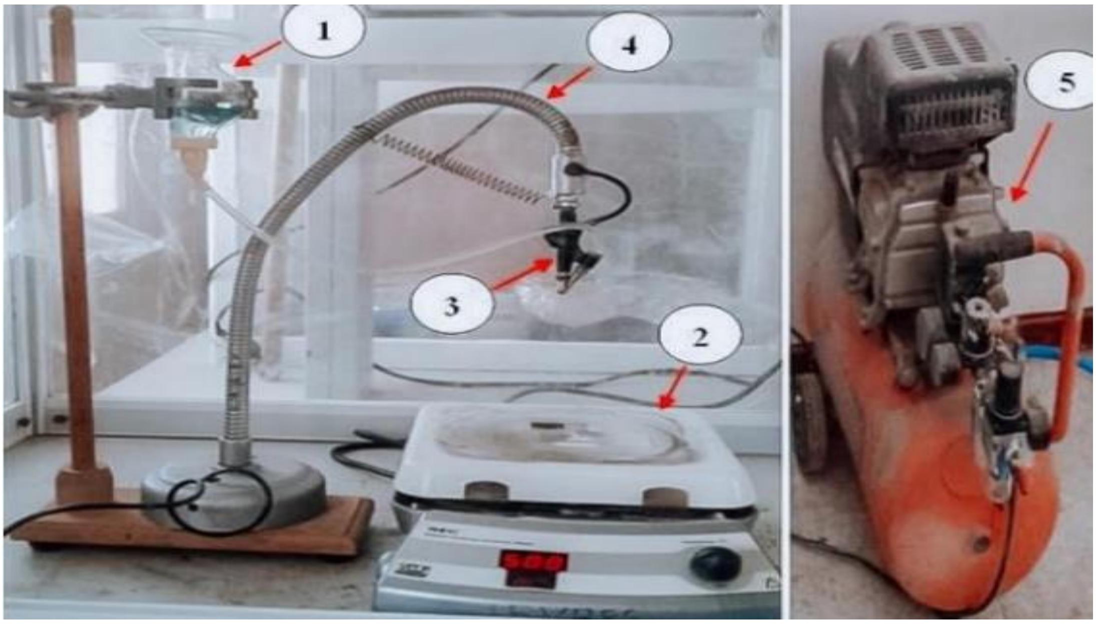
-درجة حرارة الركيزة او القاعدة.

-بعد الركيزة عن جهاز الرش [2].

2- التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري:

الشكل 3-1 يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي الحراري المستعمل ، حيث تستخدم فيه وسائل وأدوات بسيطة [3].

ان العمل على ترسيب اغشية اكسيد الانتيموان SBO على ركائز زجاجية الموضوع عليها طبقة من ال FTO مسبقا حيث قمنا بانجاز هذا العمل على مستوى مخبر تثمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية VTRS في جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي.



الشكل 3-1 : يوضح التركيب التجريبي للرش الكيميائي

3- التعريف بالعناصر الرئيسية للتركيب التجريبي :

1-خزان المحلول :يحوي محلول المادة المراد ترسيبها على الركيزة .

2-السخان الكهربائي : يتم استخدامه بغرض رفع درجة حرارة الركيزة الى درجة حريارية معينة.

3-جهاز الرش :يتم من خلاله رش المحلول على الركيزة.

4- **حامل جهاز الرش** :هو عبارة عن ساق معدني قابل للثني يثبت عليه جهاز الرش.

5-الضاغط الهوائي :يعمل على تحويل المحلول لرذاذ [4].

4- تحضير الأغشية الرقيقة :

5- الشروط التجريبية لتحضير طبقة FTO /SBO:

في هذا العمل التجريبي قمنا باستخدام محلول أكسيد الانتيموان على ركائز زجاجية موضوع عليها طبقة من ال FTO مسبقا وتراكيز مختلفة كما أن هماك شروط تجريبية يجب ضبطها من اجل الحصول على طبقة رقيقة نذكر منها : درجة الحرارة الركيزة ومدة الترسيب ،المسافة الفاصلة بين جهاز الرش و العينة تقريبا والضغط.

6- اختيار الركيزة وتحضيرها :

تعتبر جودة الركيزة من العوامل التي الى نجاح عملية الترسيب ، كما يعود السبب في اختيار الركيزة الى عدة أسباب نذكر منها :

1-اختيار الشرائح الزجاجية تسمح لنا بالحصول على خصائص بصرية جيدة للطبقات المتحصل عليها .

2-الزيادة في درجة حرارة الركائز تؤدي الى زيادة الاجهادات .

3-استعمال الطبقات الرقيقة للعينات المتكونة بعد الترسيب .

7- تحضير الركائز الزجاجية :

الشكل 3-3 يوضح الركائز الزجاجية المستعملة حيث ان القاوعد الزجاجية المستعملة في هذا العمل من نوع (CITOPLUS REF 0302-0004) وقبل القيام بعملية الترسيب من الضروري القيام بعملية المعالجة السطحية للركائز ، حيث تتم عملية التنظيف بالمراحل التالية :

1-تغسل بالماء العادي (مسحوق تنظيف) لازالة الأوساخ التقليدية ،ثم تغسل بالماء المقطر .

2-تغمر في كأس يحتوي على الأسيتون ثم الكحول الايثيل لازالة أي أثار دهنية عالقة.

3-تجفف اما بتيار هوائي ساخن أو بالمجفف الهوائي.

الشكل 3-3 : يوضح الركائز الزجاجية المستعملة.

نقوم بإضافة كتلة M من كلور الأنتيموان SBCL3 إلى حجم V من الماء النقي للحصول على محلول كلور الأنتيموان. و بالمقابل قمنا بالتسخين إلى الدرجة الحرارة 490-485^{o}C صفيحة الزجاج الموضوع عليها طبقة من الـ FTO ، ثم نقوم برش المحلول المحضر ذهابا و إيابا على الصفيحة 12-10 مرة تقريبا.

الكتلة المولية كلور الأنتيموان $SBCL_3$ هي: 228 G/MOL.

نأخذ 5 عينات متساوية من الماء النقي قدرها 10 ML، و نضيف لها على الترتيب كتل M من كلور الأنتيموان للحصول على تراكيز مختلفة حيث:

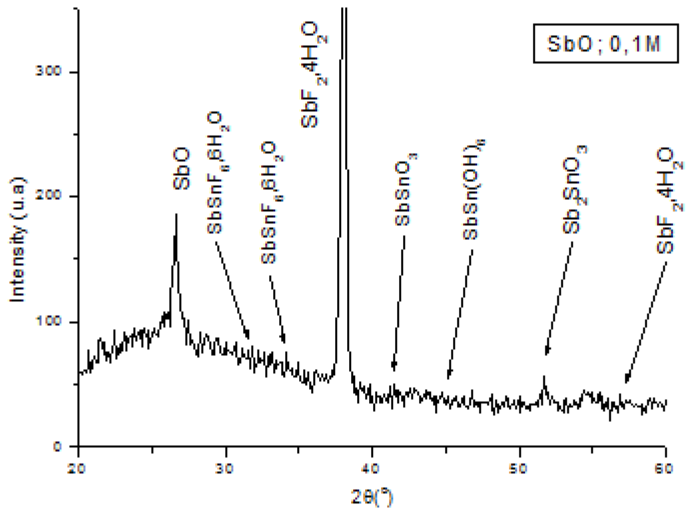
$M_I = M.C_I.V$ $\quad$ $M_I = 228.10.10^{-3}.C_I$ $\quad$ $M_I = 2.28.C_I$

C(mol)	0.1M	0.2M	0.3M
m (g)	0.228	0.456	0.684

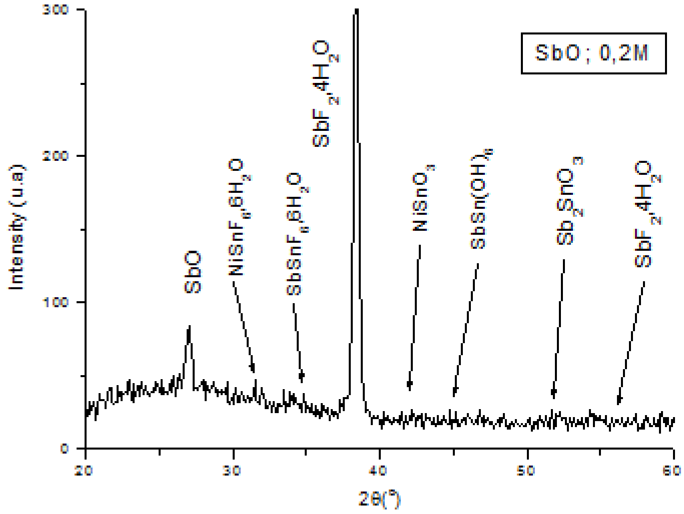
8- دراسة خصائص الطبقات الرقيقة FTO\SBO:

تمت دراسة الخصائص الضوئية والكهربائية لطبقات أكسيد الأنتيموان الموضع على طبقة من ال FTO. وذلك باستخدام تقنية الاشعة السينية وجهاز المجهر الالكتروني (MEB) .

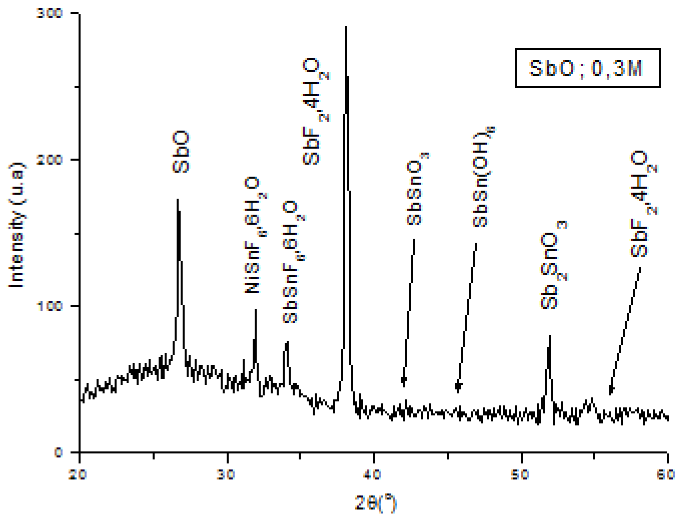
أ-الخصائص البنيوية :



الشكل3-1: يمثل انعراج الأشعة السينية عند االتركيز 0.1



الشكل3-2: يمثل انعراج الأشعة السينية عند التركيز 0.2



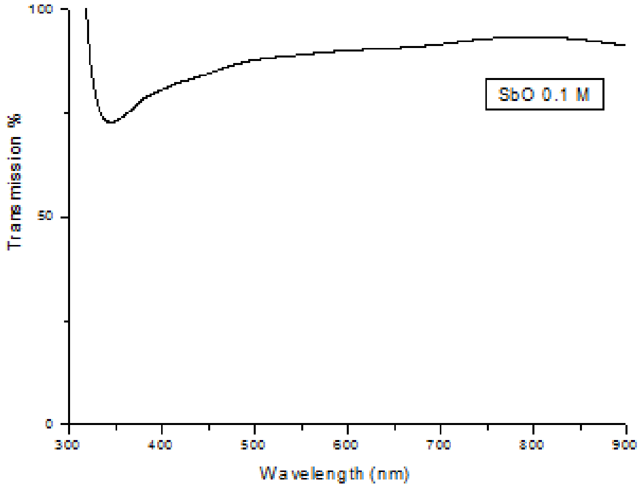
الشكل 3−3: يمثل انعراج الأشعة السينية عند التركيز 0.3

تمثل الأشكال (3−1) و (3−2) و (3−3) منحنيات انعراج الأشعة السينية للطبقة SbO والتي تم الحصول عليها بعد تجربة الأشعة السينية وذلك في تراكيز مختلفة حيث نلاحظ ظهور أكسيد الأنتيموان عند الزاوية 26.65° وهذا ما يتوافق مع الأبحاث الأخرى.

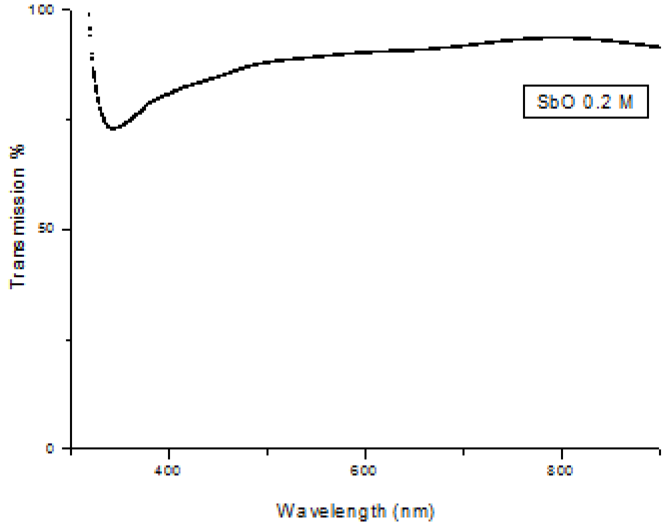
ب− الخصائص الضوئية :

تسمح لنا الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة والتي تعتمد على على التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية والاشعة المرئية بدراسة تأثير التركيز ومن بين هذه الخصائص نذكر : الخصائص النفاذية والامتصاصية والفاصل الطاقي.

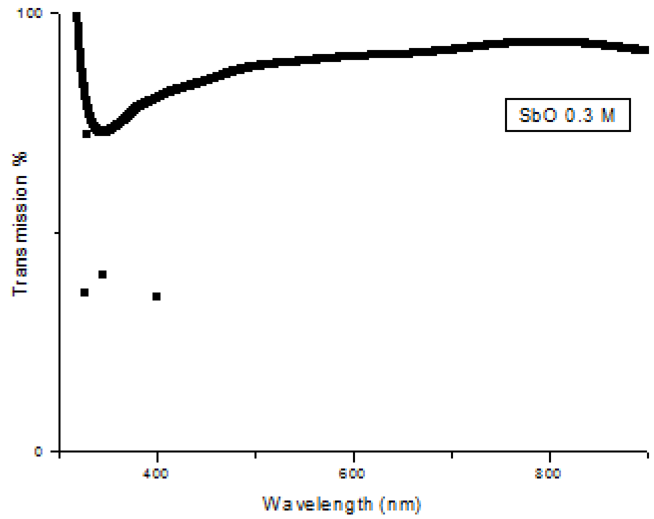
ب-1-النفاذية T:



الشكل4-1: يمثل النفاذية عند التركيز (M0.1)



الشكل4-2: يمثل النفاذية عند التركيز (M0.2)

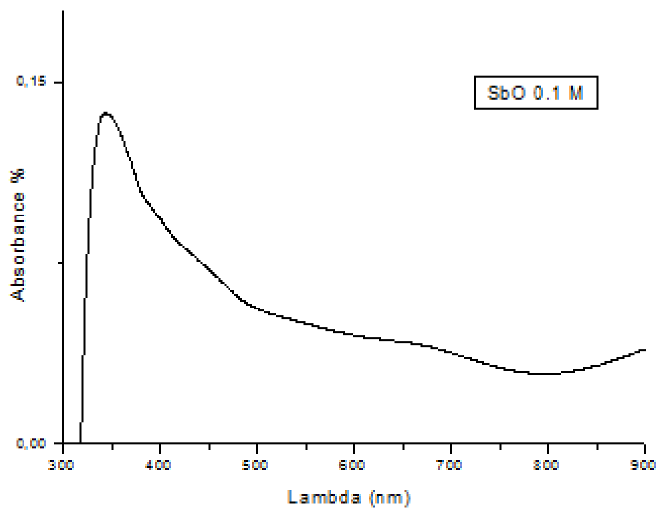


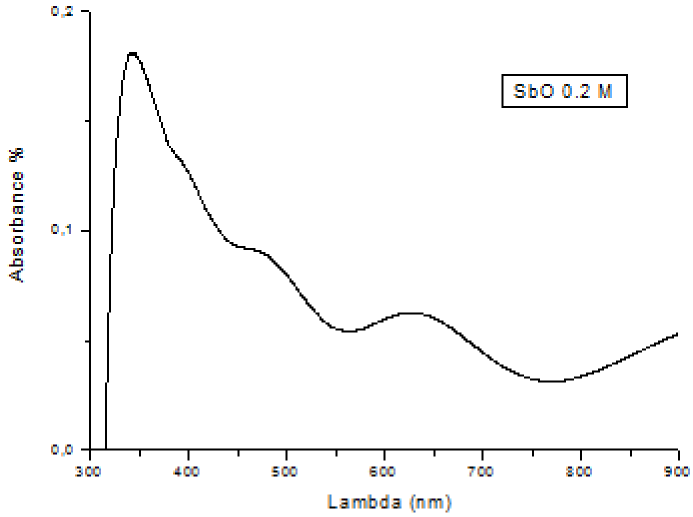
الشكل4-3: يمثل النفاذية عند التركيز (M0.3)

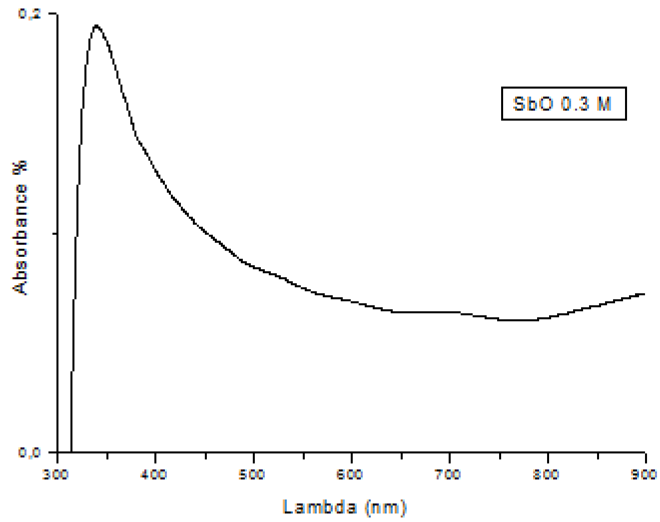
تمت دراسة قياسات النفاذية ضمن الأطوال الموجية من 300الى 900 لجميع أغشية أكسيد الأنتيموان SBOعلى القاعدة الزجاجية FTO ذات التراكيز الثلاث 0.1M و 0.2M و 0.3M .
حيث تمثل الأشكال العلاقة بين الطول الموجي بالتراكيز الثلاث على التوالي

نلاحظ أن النفاذية تتناقص مع زيادة التركيز هذا ما يتماشى مع عديد الأبحاث [5] حيث زيادة التركيز معناه زيادة عدد الشوارد فتزداد حركيتها مما يؤدي إلى زيادة الامتصاص فتتناقص النفاذية [6] التي تأخذ القيم التالية: 93.5، 93.1، 92.9 في المجال المرئي فمتوسط النفاذية يأخذ القيمة 93.17، و النفاذية العظمي في هذه الحالة تكون عند التركيز 0.1 M.

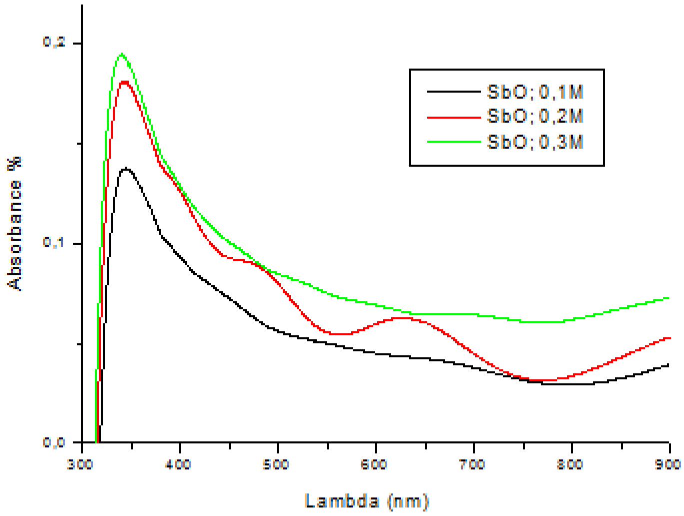
ب-2- الامتصاصية A:







الشكل5: يمثل الامتصاصية عند التركيز الثلاث



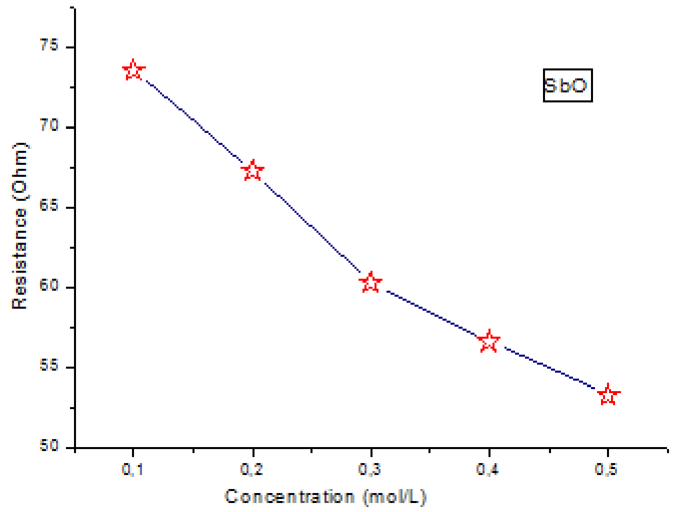
الشكل6: يمثل أطياف الامتصاصية معا

توضح الأشكال الثلاثة منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي أغشية SBO/FTO المحضرة بتراكيز مختلفة.

نلاحظ أن الامتصاصية تتزايد مع زيادة التراكيز عكس النفاذية [7]، كما نلاحظ أن البيانات الثلاث تأخذ تقريبا نفس الشكل بإختلاف المقادير، تأخذ قيم عظمى في المجال فوق البنفسجية، مع زيادة الطول الموجي تتناقص بشكل مفاجئ في المجال المرئي.

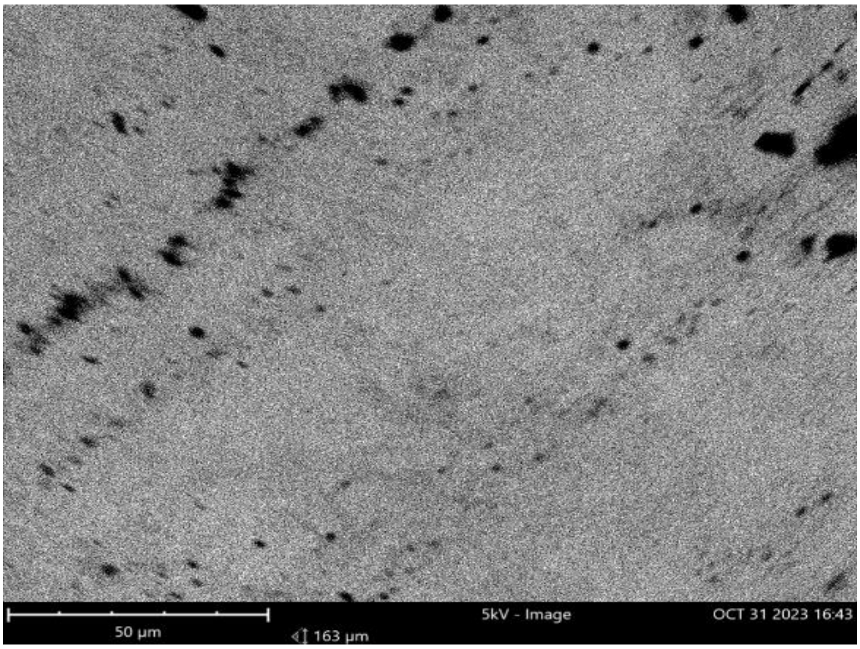
ج- الخصائص الكهربائية (المقاومة الكهربائية) :

من خلال الشكل أسفله نلاحظ أنه كلما زاد التركيز تنقص المقاومة R هذا يعني وجود علاقة عكسية بينهما أي كلما تزداد الشحنات الكهربائية تزداد الحركية فتنقص قيمة المقاومة الكهربائية R [8].

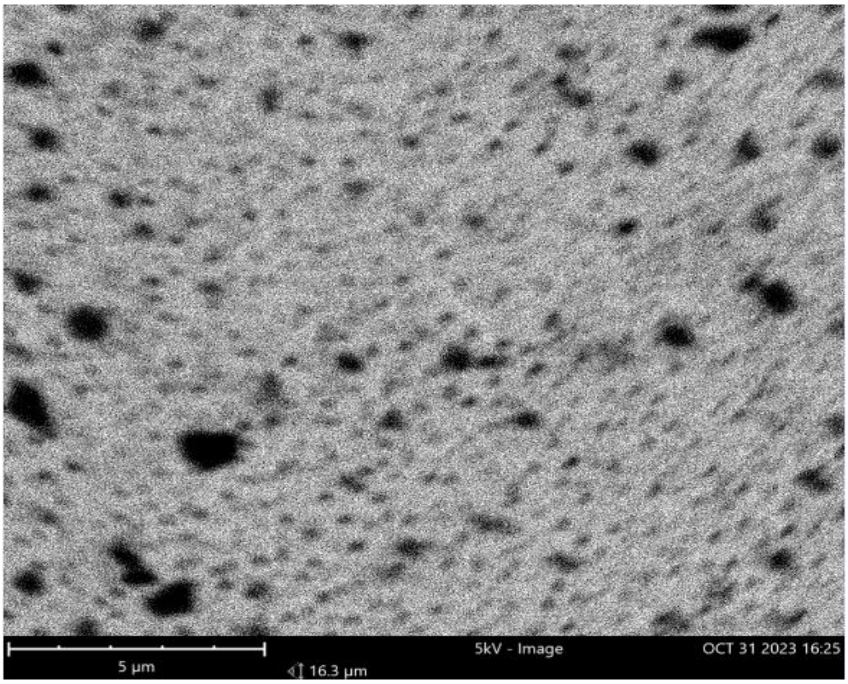


الشكل 7: يوضح منحنى تغيرات المقاومة الكهربائية Rبدلالة التركيز C(0.1 و0.2 و 0.3) على التوالي.

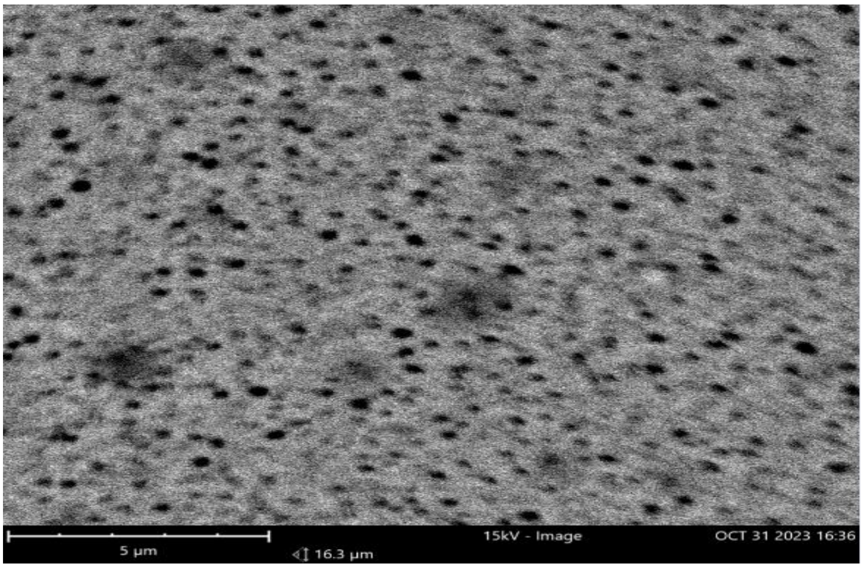
د- نتائج الفحص بال MEB:



الشكل8-1: يوضح صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.1M



الشكل8−2: يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.2M



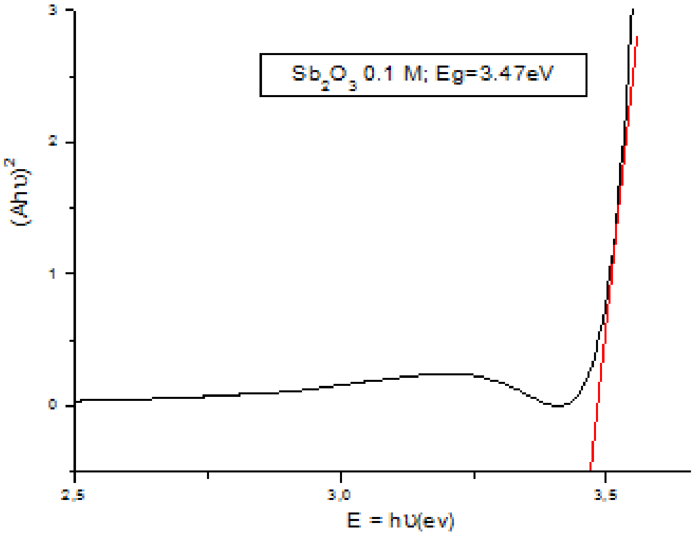
الشكل8−3: يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح عند التركيز 0.3M

تمثل الأشكال الثلاث صور بالمجهر الالكتروني الماسح عند التراكيز (0.3,0.2,0.1) على التوالي،حيث نلاحظ وجود بقع سوداء وبيضاء وهذا يؤكد وجود الأنتيموان [9] وهذا يعني بأن

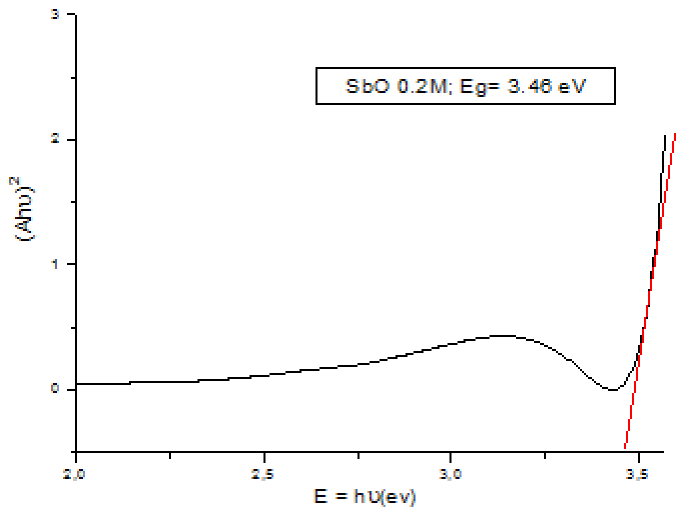
التجربة ناجحة وجود الضبابية في الصور راجع الى أن عدم قدرة الماسح على اعطاء صورة عالية الدقة وهذا راجع بسبب الجهاز.

هـ- الفاصل الطاقي :

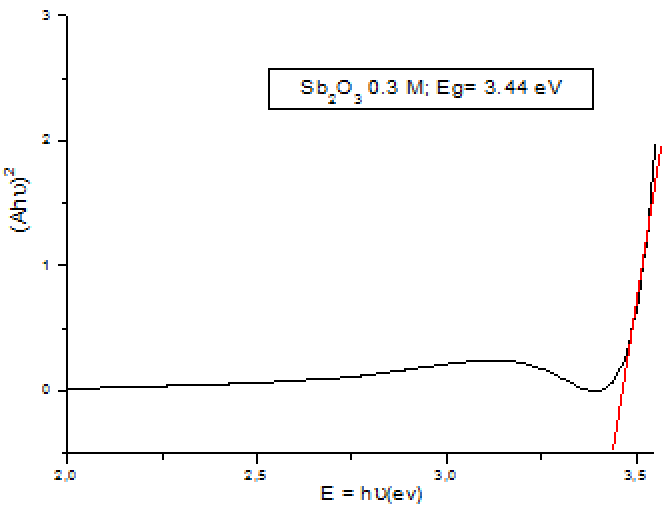
الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة (TAUC) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(AHV)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (HV) كما هو موضح في الاشكال أسفله لأغشية أكسيد الانتيموان، حيث أن الفاصل الطاقي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفاف للإشعاع التي تكون طاقته اقل من الفاصل الطاقي (EG< HV) وماصا للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها (HV> EG).



الشكل9-1: يمثل تغيرات (AHU) بدلالة (HU)عند التركيز (M0.1).



الشكل 9-2:يمثل تغيرات (AHU) بدلالة (HU)عند التركيز (0.2M)



الشكل9-3: يمثل تغيرات(AHU) بدلالة (HU)عند التركيز (0.3M)

الأشكال الثلاث التالية تمثل تغيرات(AHU) بدلالة (HU) عن التراكيز الثلاث على التوالي (0.1M ،0.2M ،0.3 M).

C(MOl)	0.1M	0.2M	0.3M
EG(EV)	3.47	3.46	3.44

نلاحظ أنه كلما زاد التركيز زادت الحركية مما يؤدي إلى تناقص في الفاصل الطاقي و هذا ما يتماشى مع عديد الأبحاث.

الخلاصة:

من خلال هذا الفصل تعرفنا على التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية FTO/SBO فقد قمنا باستخدام تقنية الرش الكيميائي هذه الطبقة حيث لاحظنا بأن التركيز يؤثر على الخصائص البنيوية والبصرية والكهربائية و من خلال هذه النتائج تأكدنا من وجود أكسيد الأنتيموان في التراكيز الثلاث كما لاحظنا عند زيادة التركيز تزاداد الامتصاصية و النفاذية تتناقص كما أن الفاصل الطاقي تناقص.

من هذه النتائج نلاحظ أن أكسيد الانتيموان يمكن استعماله في مجال الطاقات المتجددة لأنه يحوي فاصل طاقي مقبول و من خلال دراستنا هذه يمكن الاهتمام أكثر بأكسيد الانتيموان ذي التركيز M0.3 لأنه يحوي فاصل طاقي أقل.

المراجـــــع:

- [1] HULL ،CHARLES (1992). PEWTER. OSPREY PUBLISHING .ص. . مؤرشف من الأصل في 5 أبريل 2020. اطلع 8-0152-7478-0-978:ISBN1-5. عليه بتاريخ أغسطس 2020.
- [2]GRUND, SABINA C.; HANUSCH, KUNIBERT; BREUNIG, HANS J.; WOLF, HANS UWE (2006) "ANTIMONY AND ANTIMONY COMPOUNDS" IN ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, WILEY-VCH, WEINHEIM . دُوِي:10.1002/14356007.A03_055.PUB2.
- **[3]** WEIL ،EDWARD D ؛.LEVCHIK ،SERGEI V .(4 يونيو 2009). FLAME RETARDANTS FOR PLASTICS AND TEXTILES: PRACTICAL APPLICATIONS .15–16 .ص. ISBN:978-3-446-41652-9. مؤرشف من الأصل في 2020-01-11.
- **[4]** HOLMYARD ،E. J. (2008). INORGANIC CHEMISTRY – A TEXTBOOKS FOR COLLEGES AND SCHOOLS .399–400 .ص. ISBN:978-1-4437-2253-7 .[24]مؤرشف من الأصل في 2020-04-06. {{استشهاد بكتاب}}: إعمل= تُجوهل (مساعدة).
- **[5]** IPSER ،H ؛.FLANDORFER ،H ؛.LUEF ،CH ؛.SCHMETTERER ،C ؛. SAEED ،U. (2007). "THERMODYNAMICS AND PHASE DIAGRAMS OF LEAD-FREE SOLDER MATERIALS". JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS .ج. 18 ع. 1-3: 3-17. DOI:10.1007/S10854-006-9009-3.
- **[6]** YAMASHITA ،H ؛.YAMAGUCHI ،S ؛.NISHIMURA ،R ؛.MAEKAWA ، T. (2001). "VOLTAMMETRIC STUDIES OF ANTIMONY IONS IN

SODA–LIME–SILICA GLASS MELTS UP TO 1873 K" (PDF). ANALYTICAL SCIENCES .50–45 :1 .ع 17 .ج . DOI:10.2116/ANALSCI.17.45. PMID:11993676 مؤرشف من الأصل .PDF في 2016–03–04.

- **[7]** O'MARA ،WILLIAM C ؛.HERRING ،ROBERT B ؛.HUNT ،LEE PHILIP (1990). HANDBOOK OF SEMICONDUCTOR SILICON TECHNOLOGY. WILLIAM ANDREW .473 .ص .ISBN:978–0–8155–1237–03–03–2020 مؤرشف من الأصل في .
- **[8]** M.I.B.BERNARDRI, L.E.SOLEDADE, I.A.SANTOS, E.R.LEITE, E.LONGO،
- **[9]**J.A.VARELA, INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF SB2O3 AND THE VISCOSITY.
- **[10]** OF THE PRECURSOR SOLUTION ON THE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIRS OF SNO2 THIN FILMS PRODUCED BY THE PECHINI METHOD, THIN SOLID FILMS, VOL 405, P228–233, 2002.

خاتمـــــة

الخاتمـــــــة

تعد الأكاسيد الناقلة الشفافة إحدى أهم أشباه النواقل، وذلك لما لها من تطبيقات واسعة وخاصة في مجال الإلكترونيات البصرية لامتيازها بعدة خصائص أهمها ناقليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية العاليتين مما أدى إلى زيادة اهتمام الباحثين بها، هناك عدة تقنيات مستعملة لترسيب الأكاسيد الناقلة الشفافة ومن بينها تقنية الترسيب بالانحلال الكيميائي الحراري المستعملة في عملنا.

ملخص

هذه الدراسة مهمة جدا في مجال النانو تقنية والتطبيقات الإلكترونية، حيث تم تحضير ودراسة أغشية رقيقة من أكسيد الانتيموان بتراكيز مختلفة. وتم استخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على قواعد زجاجية بها طبقة من الـ FTO . كما تم دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة.

أظهرت نتائج الدراسة وجود أكسيد الانتيموان في التراكيز الثلاثة المستخدمة، أوضحت الدراسة أن الزيادة في تراكيز أكسيد الانتيموان تؤدي إلى تناقص في النافذية وزيادة في الامتصاصية، وذلك في مجال الطيف المرئي، ولاحظنا تناقصاً في الفاصل الطاقي.

استنتجنا أن التركيز 0.3 M هو الأفضل في الجوانب التطبيقية، مثل الخلايا الشمسية وغيرها. وهذا يشير إلى أنه يمكن استخدام الأغشية الرقيقة المحضرة في تطبيقات مختلفة، وبخاصة في مجال الطاقات المتجددة.

من الممكن أن تساعد هذه الدراسة على تطوير تقنيات جديدة لتحضير ودراسة الأغشية الرقيقة من أكسيد الانتيموان، وتحسين خصائصها الضوئية والكهربائية، وتحسين كفاءة استخدامها في التطبيقات المختلفة.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، أكسيد الانتيموان ، طبقة FTO، الرش الكيميائي الحراري، الأشعة السينية DRX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB.

Abstract:

This study is very important in the field of nanotechnology and electronic applications, where thin films of sbo oxide at different concentrations were prepared and studied. The technique spray pyrolysis was

used to deposit the thin films onto glass substrates with an FTO layerThe and electrical properties of the thin films were also studied. The results of the study showed the presence of sbo oxide at the three concentrations used. The study revealed that increasing the concentration of sbo oxide leads to a decrease in transmittance and an increase in absorption in the visible range, with a decrease in the bandgap and an increase. It was concluded that the concentration of 0.3 M is the best for practical applications, such as solar cells and others.

particularly in the field of renewable energies This study could help in the development of new techniques for the preparation and study of thin films of sbo oxide, to improve their optical and electrical properties and their efficiency in different Applications.

Keywords: thin films, sbo oxide, FTO, spray pyrolysis, X-ray diffraction, SEM