



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة بابل/كلية العلوم للبنات  
قسم فيزياء الليزر

## تشخيص اطياف انبعاث البلازما لمركب $MnO_2/CdO$ المنتجة بالليزر ودراسة الخصائص البصرية و التركيبية لها

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية العلوم للبنات - جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في فيزياء الليزر

من قبل

بنين سليم حسن

( بكالوريوس علوم في فيزياء الليزر 2018 )

بإشراف

م. د. محمد جواد جادر النعيمي

2023 م

1444 هـ

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Babylon  
College of Science for Women  
Department of Laser Physics



**Diagnosing the emission spectra of laser-induced plasma and  
studying the structural and optical properties of MnO<sub>2</sub>/CdO  
compound  
A Thesis**

**A Thesis Submitted to Council of the College of Science for Women ,  
University of Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Science in Laser Physics**

**By**

**Baneen Saleem Hassan**

**( B.Sc. in Laser Physics 2018 )**

**Supervised by**

**Dr. Mohammed J. Jader**

**2023A. D.**

**1444 H. D.**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكُوتٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ  
الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ  
مُبْرَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ  
نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَلَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ  
بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمُ

سورة النور

الآية ( ٣٥ )

# الإهداء :

إلى ...

من تأنس روجي بقربكما ويستنير دربي بدعائكما وبإتسامة عينيكما ...

من أنار لي الدرب وهذا من أربي في السعي لطلب العلم ...

قدسي ومعدي وربيعي عمري وسر وجودي ... والدي العزيز والدي  
الغالية أرقاماً الله ذخراً لي .

سندي وعزّي وأسرجة الأمل في قلبي و النجوم المضيئة التي تضيء دربي ...  
زوجي وأولادي .

من أرفع بهم قدري واشد بهم ازري...أخوتي وأخواتي.

ينابيع العلم والمعرفة...أساتذتي الأفاضل

مأنس روجي والرفقة الطيبة والصدقة الصادقة والمحبة الدائمة ... صديقاتي .

بنين

## شكر وتقدير

الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحاً لذكره وسبباً للمزيد من فضله وحليلاً على آلائه وعظمته،  
وصلى الله على سيد الخلق محمد خاتم النبيين وعلى آله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر  
الميامين ومن وآله إلى يوم الدين.

يسرني وقد أنصبت إعداد رسالتي أن أقدم شكري وتقديري إلى أستاذي ومهربي  
الدكتور محمد جواد جادر لاقتراحه موضوع الرسالة وتوجيهاته القيمة أثناء مرحلة البحث، ولما  
قدمه لي من مساعدة ومتابعة من أجل إنجاز هذه الرسالة.

وأقدم فائق شكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم للبنات في جامعة بابل ورئاسة قسم  
علوم فيزياء الليزر ، وإلى أساتذة قسم علوم فيزياء الليزر جميعهم لما قدموه لي من مساعدة و  
أتقدم بالشكر والامتنان إلى السيد رافع طعمه الحسيني لما قدمه لي من مساعدة طوال مدة  
البحث. واتقدم بالشكر والامتنان إلى والدي ووالدتي العزيزين وزوجي حفظهم الله من كل  
مكروه فقد قدموا لي كل العون والمساعدة والتشجيع المستمر طيلة مدة البحث. أود أن  
أتوجه بالشكر والتقدير لجميع زملائي ، وإلى كل من مد يد العون والمساعدة لي لأكمال  
متطلبات البحث وبالأخص بالذكر ( هاله و فاطمه ) .

## **Abstract**

In this study, the focus was on the role of the plasma produced by laser ablation and its role in the production of nanomaterials by using the LIBS technology for a group of mixtures of MnO<sub>2</sub>/CdO composite with different weight ratios and concentrations.

From the results included in the measurement table for calculating the plasma parameters, we note the best percentage of the mixtures was at 50% for both, and this result is one of the important evidences in the knowledge and diagnosis of the plasma formed by laser pulses falling on the target, where the highest temperature was about 1.45 electron-volts and electron density  $1.02 \cdot 10^{12}$  (per cubic centimeter), which helps to obtain well-defined nanoparticles and films, especially when using more than one type of compound to produce a nanomaterial that can be deposited and thus obtaining good thin films.

Also, the plasma parameters were calculated by changing the laser power (150-250-350-450) mJ for the mixtures (50%Mno<sub>2</sub>/50%CdO, 65%Mno<sub>2</sub>/35%CdO).

Through the results, we conclude that the best parameters were at laser energies of 100 and 350 mJ and at a frequency of 1 hertz, so they will be selected in the work of thin films and the study of the parameters of the particles formed at this energy and the purpose of it is to diagnose the best plasma that can be selected in the work because it has a major role in producing Nanoparticles by laser ablation method and identification of their optical and structural properties after conducting tests FE-SEM Uv-Visible, X-RAY,

The results showed that two types of nanoparticles were obtained in the form of nanospheres and aggregated optical fibers.

## الخلاصة

في هذه الدراسة تم التركيز على دور البلازما الناتجة بفعل التشظية بالليزر ودورها في انتاج المواد النانوية عن طريق استخدام تقنية LIBS لمجموعة مزيجات من المركبات MnO<sub>2</sub>/CdO وبنسب وتراكيز وزنية مختلفة .

من النتائج المدرجة في جدول القياس لحساب معاملات البلازما نلاحظ افضل نسبة للمزيجات كانت عند نسبة تركيز 50% لكليهما وهذه النتيجة من الدلائل المهمة في معرفة وتشخيص البلازما المتكونة بفعل نبضات الليزر الساقطة على الهدف حيث كانت اعلى درجة حرارة بحدود 1.45eV وكثافة الكترونات  $1.02 \times 10^{16}$  لكل سنتمتر مكعب ممايساعد على الحصول اغشية وجسيمات نانوية واضحة المعالم وخاصة عند استخدام اكثر من نوع من المركبات لانتاج مادة نانوية يمكن ترسيبها وبالتالي الحصول على اغشية رقيقة جيدة .

وكذلك تم حساب معاملات البلازما بتغير طاقة الليزر (100,150,250,350,450) mJ للمزيجات (50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO , 65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO)

من خلال النتائج نستنتج ان افضل معاملات كانت عند طاقتي ليزر 350,100 mJ وعند تردد 1Hz لذلك سوف يتم اختيارها في عمل الاغشية الرقيقة ودراسة معاملات الجسيمات المتكونة عند هذه الطاقة والغاية منها تشخيص افضل بلازما ممكن اختيارها في العمل لما لها دور كبير في انتاج الجسيمات النانوية بطريقة التشظية بالليزر والتعرف على خصائصها البصرية والتركيبية بعد اجراء فحوصات FE-SEM

Uv-Visible, X-RAY, حيث اوضحت النتائج الحصول على نوعين من الجسيمات النانوية بشكل كرات نانوية واليااف بصرية متجمعة.

## قائمة المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
1-5	الفصل الأول - المقدمة	
1	مقدمة عامة	1-1
3	الدراسات السابقة	2-1
5	الهدف من البحث	3-1
6-34	الفصل الثاني - الجزء النظري	
6	المقدمة	1-2
6	تقنية مطيافية الانهيار المستحث بالليزر (LIBS)	2-2
7	المبدأ الاساسي لتقنية (LIBS)	3-2
10	الاجهزة المستخدمة في تقنية LIBS	4-2
10	ليزر Nd:YAG	5-2
11	البلازما المحتثة بالليزر	6-2
12	المواد المستخدمة بالبحث	7-2
12	اوكسيد الكاديوم	1-7-2
13	تطبيقات و استخدامات اوكسيد الكاديوم في الاغشية الرقيقة	2-7-2
14	ثنائي اوكسيد المنغنيز	3-7-2
14	البلازما	8-2
16	تمدد البلازما	1-8-2
17	تعريض الخط	9-2
17	التعريض الطبيعي	1-9-2
17	تعريض دويلر	2-9-2
18	تعريض ستارك	3-9-2
19	معلومات البلازما	10-2
19	درجة حرارة الالكترن	1-10-2
21	كثافة الالكترونات	2-10-2

22	الاستئصال الليزري في طور السائل	3-10-2
23	ميكانيكية الاستئصال او القشط الليزري في طور السائل	4-10-2
25	مزايا تقنية الاستئصال الليزري في طور السائل	5-10-2
25	المعلومات المؤثرة على عملية القشط الليزري في السائل	6-10-2
25	خواص المواد النانوية	11-2
26	الأغشية الرقيقة	12-2
27	طرق تحضير الاغشية الرقيقة	1-12-2
29	الخواص التركيبية	13-2
29	حيود الاشعة السينية	1-13-2
30	المجهر الالكتروني الماسح	2-13-2
31	الخواص البصرية	14-2
31	النفاذية	1-14-2
31	معامل الامتصاص	2-14-2
32	فجوة الطاقة البصرية	3-14-2
33	معامل الانكسار	4-14-2
33	معامل الاضمحلال	5-14-2
33	ثابت العزل الكهربائي	6-14-2
34	التوصيلية الضوئية	7-14-2
35-45	<b>الفصل الثالث - الجزء العملي</b>	
35	المقدمة	1-3
35	المواد المستخدمة	2-3
37	كبس العينات	3-3
38	الخطوات العملية لتشغيل تقنية LIBS	4-3
39	منظومة القشط بالليزر النبضي	5-3
40	منظومة الترسيب بالليزر النبضي	6-3
41	تحضير الاغشية الرقيقة لـ (MnO <sub>2</sub> /CdO) بطريقة الترسيب بالليزر النبضي	7-3
42	فحص الاغشية الرقيقة	8-2

42	فحص حيود الأشعة السينية	1-8-2
43	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	2-8-2
44	مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis)	3-8-2
46-71	الفصل الرابع - النتائج والمناقشة	
46	المقدمة	1-4
46	الخواص البصرية	2-4
46	طيف الانبعاث البصري وحساب معاملات البلازما	1-2-4
60	طيف الامتصاص البصري للمزيجات	2-2-4
63	(Structural Properties) الخصائص التركيبية	3-4
65	(XRD) فحوصات حيود الأشعة السينية	1-3-4
66	(FE- SEM) فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح	2-3-4
71	الاستنتاجات	4-4
71	التوصيات والدراسات المستقبلية	5-4
72-92	المصادر	

## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
7	آلية عمل تقنية LIBS	1-2
8	خطوات توليد بلازما تقنية (LIBS)	2-2
9	مبدأ تقنية LIBS	3-2
10	الأجهزة البصرية الملحقة والمستخدمة في تقنية LIBS	4-2
11	آلية عمل ليزر ال Nd:YAG	5-2
12	الهيكل المكاني للبلازما المستحثة بالليزر في البيئة المحيطة بالغاز	6-2
13	الشكل التركيبي البلوري لأوكسيد الكاديوم	7-2
16	عملية تمدد البلازما بواسطة تقنية (LIBS)	8-2
23	عمليات القشط الليزري في السوائل	9-2
24	تكوين البلازما بواسطة الليزر في السائل	10-2
28	مخطط تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	11-2
32	فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة	12-2
35	مسحوق أوكسيد المنغنيز النقي	1-3
36	مسحوق أوكسيد الكاديوم النقي	2-3
37	المعدن الفخاري	3-3
38	المكبس الهيدروليكي	4-3
39	التصميم الداخلي لمحلل الطيف البصري	5-3
40	المحاليل النانوية للمزيجات (CdO/MnO <sub>2</sub> ) بنسب وزنية	6-3
43	حيود الأشعة السينية	7-3
44	منظومة المجهر الإلكتروني الماسح	8-3
45	يمثل مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية	9-3
47	أطياف الانبعاث لمركب أوكسيد المنغنيز و أوكسيد الكاديوم النقي عند طاقة ليزر (E=100mJ)	1-4
49	أطياف الانبعاث لمزيجات مركب ثاني أوكسيد المنغنيز و أوكسيد الكاديوم (MnO <sub>2</sub> /CdO) بنسب وتراكيز وزنية مختلفة وطاقة لليزر	2-4

	(E=100mJ)	
53	حساب درجة الحرارة باستخدام طريقة Boltzmann Plot للمركبات النقية ومزيجاتها بتراكيز وزنية مختلفة	3-4
56	اطياف الانبعاث للمزيج (50% MnO <sub>2</sub> /50% CdO) بتغير طاقة الليزر (150 - 250 - 350 - 450 mJ)	4-4
57	اطياف الانبعاث للمزيج (65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO) بتغير طاقة الليزر (150 - 250 - 350 - 450 mJ)	5-4
59	توضيح حساب درجة الحرارة باستخدام طريقة مخطط بولتزمان للمزيج (65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO)	6-4
60	اطياف الامتصاص لمزيجات المركبات وبطاقات ليزر مختلفة وبعده نبضات (No. of pulse=600 , f=1Hz)	7-4
61	اطياف الامتصاص للمزيج (MnO <sub>2</sub> /CdO) عند قمم (197,213)	8-4
62	فجوة الطاقة للمزيجين (65:35) عند طاقتي ليزر (100,350)mJ وبتردد 1Hz وعدد نبضات P= 600	9-4
64	فحص XRD (A) لمزيجات المركبات 50% MnO <sub>2</sub> /50% CdO العملي، (B) المزيجات مع المطابقة لها وفق البطاقة الدولية.	10-4
65	فحص XRD لمزيجات المركبات 50% MnO <sub>2</sub> /50% CdO عند طاقة نبضة 350mJ، مزيجات 65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO عند طاقة 350mJ، مزيجات 100mJ، 65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO عند طاقة 350mJ	11-4
67	صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (50:50)% لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزر (100Mj) وتردد (1Hz)	12-4
68	صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (50:50)% لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزرية 350mJ وتردد 1Hz.	13-4
69	صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (65:35)% لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم	14-4
70	صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (65:35)% لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزرية 350mJ وتردد 1Hz.	15-4

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	رقم الجدول
	بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية لمادة اوكسيد الكاديوم	1-2
48	خطوط الطيف المنبعث لعنصر المنغنيز النقي (MnI), E=100mJ	1-4
48	خطوط الطيف المنبعث لعنصر الكاديوم النقي (CdI) E=100mJ	2-4
50	خطوط الطيف للمزيج (CdO 65 % MnO <sub>2</sub> 35%) E=100mJ	3-4
50	خطوط الطيف للمزيج (50% MnO <sub>2</sub> /50% CdO) E=100mJ	4-4
51	خطوط الطيف للمزيج (35% MnO <sub>2</sub> /65% CdO) E=100mJ	5-4
51	خطوط الطيف للمزيج (20% MnO <sub>2</sub> /80% CdO) E=100mJ	6-4
56	خطوط الطيف للمزيج (80% MnO <sub>2</sub> /20% CdO) E=100mJ	7-4
58	حساب بارامترات البلازما للمركبات MnO <sub>2</sub> و CdO النقية ومزيجاتهم عند طاقة ليزر 100 ملي جول وتردد واحد هيرتز مثل درجة الحرارة Te وكثافة الالكترونات ne و طول ديبياي $D\lambda$ و تردد البلازما و عدد الجسيمات Nd .	8-4
56	معلمات البلازما للمزيج (50% MnO <sub>2</sub> /50% CdO) بتغير طاقة الليزر	9-4
58	معلمات خطوط الطيف للمزيج (65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO) بتغير طاقة الليزر mJ (A-150 - B-250 -C-350 -D-450)	10-4
59	نتائج معلمات البلازما للمزيج (65% MnO <sub>2</sub> /35% CdO) بتغير طاقة الليزر	11-4

## قائمة الرموز والمصطلحات *List of symbols*

الترقيم	الرمز	تعريف الرمز والمصطلح
.١	LIBS	تضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المحفز للاشعاع
.٢	EDX	مطياف طاقة تشتت الاشعة السينية
.٣	XRD	حيود الاشعة السينية
.٤	SEM	فرق الطاقة بين مستويين متجاورين
.٥	$\Delta E$	العمر الزمني للانتقال بين مستويين
.٦	$\Delta t$	$(1.054717 \times 10^{-34})$ ثابت بلانك
.٧	H	درجة حرارة الالكترون
.٨	$T_e$	مستوى الطاقة السفلي
.٩	$E_1$	مستوى الطاقة العلوي
.١٠	$E_k$ او $E_2$	ثابت بولتزمان
.١١	$k$	الشدة
.١٢	$l$	الطول الموجي
.١٣	$\lambda$	احتمالية الانتقال
.١٤	A	الوزن الاحصائي
15.	g	سرعة الضوء
.١٦	c	عدد الذرات
.١٧	N(T)	الوزن الاحصائي العلوي
.١٨	g(k)	$(6.6260693 \times 10^{-34})$ ثابت بلانك
.١٩	h	كثافة الالكترونات
.٢٠	$n_e$	متوسط الحجم البلوري
.٢١	D	منتصف العرض عند اعظم شدة
.٢٢	B	زاوية سقوط الاشعة السينية
.٢٣	$\Theta$	ثابت الشبكة
.٢٤	A	المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية
.٢٥	$d_{hkl}$	معاملات ميلر

سماحية الفراغ	$h,k,l$	.٢٦
كثافة الانخلاعات	$E$	.٢٧
النفاذية	$\Delta$	.٢٨
سمك المادة	$T$	.٢٩
معامل الامتصاص	$T$	.٣٠
طاقة الفوتون	$A$	.٣١
ثابت التناسب	$H\nu$	.٣٢
ثابت يعتمد على نوع الانتقالات المسموحة او الممنوعة	$A$	.٣٣
معامل الانكسار	$M$	.٣٤
الانعكاسية	$N$	.٣٥
معامل الاضمحلال	$R$	.٣٦
ثابت العزل الكهربائي	$K$	.٣٧
الامتصاصية	$\varepsilon$	.٣٨
التوصيلية الضوئية	$A$	.٣٩
مطياف طاقة تشتت الاشعة السينية	$\sigma_{opt}$	.٤٠

**1-1 المقدمة Introduction**

البلازما تعرف بانها حالة وجود شحنات او تراكيز الشحنات السالبة و الموجبة لوحدة الحجم في حالة متساوية تقريبا ومتعادلة كهربائيا [1].

توجد المادة عادة بثلاث حالات وهي الحالة الصلبة والسائلة والغازية وعن طريق احداث تغيير في درجة حرارة المادة يمكن احداث تغيير في حالة المادة . عموما في جميع حالات المادة تكون ذرات وجزيئات المادة متعادلة كهربائيا اي ان صافي الشحنة يساوي صفر ، وهذه الصفة تكون متحققة حتى اثناء عملية تحول المادة من حالة الى اخرى [2] .

في حالة البلازما فان خاصية التعادل الكهربائي لذرات وجزيئات المادة تختل ، ويرتبط مفهوم البلازما عادة بحالة التأين للمادة التي تشكل 99% من المادة الكلية للكون لذا فان حالة البلازما تشكل اكثر حالات المادة شيوعا في الكون حيث ان الشمس و النجوم تعتبر كتل كبيرة من البلازما الساخنة ، وبعض الكواكب تشكل البلازما اغلب مادتها ، حيث يعتبر كوكب المشتري كتلة هائلة من البلازما ، حيث اننا نعيش ب 1% من الكون وهو الجزء الذي لا يتكون فيه حالة البلازما [3].

ان حالة البلازما تطلق على المادة اثناء وجودها بدرجة عالية من التأين اي عندما تكون نسبة عالية من ذرات المادة موجودة بشكل ايونات موجبة مع الكترولونات سالبة منفصلة عنها .

وان الصفة التي تميز الحالات واحدة عن الاخرى هي قوة ربط الاواصر بين الدقائق المكونة للمادة حيث تكون قوية جدا في الحالة الصلبة وضعيفة في الحالة السائلة وشبه معدومة تقريبا في حالة البلازما ، ومن الممكن ان تتحول المادة من حالتها الى حالة اخرى لذلك تعتبر طورية ، اما بالنسبة للبلازما تحدث تدريجيا بازياد درجة الحرارة للمادة الغازية وان تحولها من حالة غازية الى حالة البلازما هو تحول غير طوري [4].

ان عملية التحول تتم عن طريق اكساب الغاز طاقة (عن طريق تسخينه او عن طريق امرار تيار كهربائي مرتفع او ضوء ليزر كثيف من خلاله ) حيث ان بعض الذرات تكتسب طاقة كافية لتحرير الكترولون سالب الشحنة ليصبح ذو شحنة كهربائية موجبة [5].

ان الذرة في حالتها المستقرة لاتصدر اي شعاع ولكن عنداثرتها تبقى حالتها الاخيرة لمدة

sec(8-10) كما و يمكن ان تتحول الى ايون باقتلاع الكترون او اكثر من الكتروناتها . وبفقدان الذرة لجميع الكترونات فانها تستطيع ان تتحرك بحرية مع نوى الذرات دون اي ارتباط بها فعند هذه الحالة تكون المادة قد تحولت الى بلازما [6].

معظم المادة الكونية الموجودة في النجوم تكون في درجات حرارة عالية جدا الى الحد الذي تصبح فيه الطاقة الحركية لذرات المادة كافية لاحداث تأين لهذه الذرات عند عمليات التصادم المتكررة بالاضافة الى تجهيز طاقة حركية فائضة للايونات تكفي للتغلب على التنافر الكهروستاتيكي بين الايونات الموجبة مما يؤدي الى حدوث تفاعلات اندماج نووي تقوم بدورها بتوليد كميات كبيرة جدا من الطاقة وتعتبر هذه العملية هي الاساس في توليد الطاقة في الكون.

اما على سطح الارض فان عملية تأين جزيئات الهواء المحيط بالكرة الارضية و الناتج عن سقوط الاشعة فوق البنفسجية على الطبقة الهوائية المحيطة بالارض [7].

وفي الحالات الاعتيادية يجب توفير درجات حرارة عالية لاحداث التأين لذا يتم انتاج البلازما بمختبرات خاصة . فطاقة التأين تكون بحدود بضع وحدات الكترون فولت (eV) لذا تكون درجة الحرارة كافية لاحداث التأين اي مساوية لجهد التأين لذا فان درجة حرارة العتبة تقع بين  $k(10^3-10^5)$  وقد تصل الى عدة ملايين كلفن [8].

المصابيح الكهربائية المتفلورة و الزئبقية او الهالوجينية مثال على البلازما كغاز متأين لكنها تتضمن تأين جزئي لان البلازما هنا تتعرض لعملية تبريد مستمرة و سريعة من خلال اصطدام الالكترونات و الايونات بجدار المصباح البارد .

ان وجود البلازما في درجات حرارية عالية يضع قيودا على مسألة احتواء البلازما فلا يوجد وعاء مادي يحتمل درجات حرارة البلازما ، لكن تحفظ البلازما ضمن مجالات مغناطيسية بحيث لا يسمح للبلازما ان تلامس الجدران المادية للوعاء [9].

**2-1 الدراسات السابقة historical review**

- قام الباحثان (Mangalaraj and Gurmurugan) في عام (1996) [10] بدراسة الخواص البصرية والكهربائية والتركيبية لأغشية اوكسيد الكاديوم (CdO) التي حضرت بطريقة الترذيد ، وبينت النتائج ان الخواص التركيبية للأغشية المحضرة تركيب متعدد التبلور ومكعب الشكل ، ومقدار فجوة الطاقة بين (2.5-2.68eV) .

- قام الباحث (Yan) وجماعته في عام (2001) [11] بتحضير اغشية رقيقة لاوكسيد الكاديوم (CdO) ، نقية ومشوبة بالقصدير على قواعد اوكسيد المغنيسيوم (MgO)، اذ تم استخدام طريقة الترسيب بالليزر ، وقد لوحظ من خلال الدراسة فجوة الطاقة البصرية قيمتها (2.4eV) وبزيادة التشويب بالقصدير تزداد فجوة الطاقة وتصبح (2.7eV) .

- قام الباحث Malek D.Tabbal في عام (2009) [12] بعمل محاولات محدودة لتنمية أغشية MnO<sub>2</sub> الرقيقة عالية الجودة حيث يتم استهداف الضغط العالي ودرجة حرارة الركيزة المنخفضة لتعزيز تكتين هذه المرحلة واستخدام ترسيب الليزر النبضي (PLD) من أجل تصنيع أغشية رقيقة من MnO<sub>2</sub> على ركائز Si عن طريق الاستئصال بالليزر لهدف MnO<sub>2</sub> في محيط غاز الأوكسجين . تفاوتت درجة حرارة الركيزة من 25 الى 800 درجة مئوية بهدف انتاج أغشية ذات جودة بلورية جيدة اثناء فحص نطاق درجة الحرارة .

- قام الباحث (Dr.C.Vedder) وجماعته في عام (2010) [13] بتحضير أغشية رقيقة ل (CdO,ZnO) واذ تم مزجها بنسب وزنية مختلفة وحضرت بطريقة الرش الكيميائي الحراري . تم دراسة الخواص البصرية والتركيبية للأغشية المحضرة ، وبينت الدراسة للخواص التركيبية ان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ، وكذلك تم حساب الحجم الحبيبي للبلورة والمسافات البينية، ومن خلال دراسة الخواص البصرية تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات المباشرة وغير المباشرة بنوعها الممنوع والمسموح والثابت البصرية .

- قام الباحث (Khaled Yahya) في عام (2011) [14] بتحضير اغشية رقيقة لأوكسيد الكاديوم ، ودراسة الخواص البصرية والتركيبية المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي ، وبينت النتائج ان بزيادة درجة الحرارة القاعدة تزداد شدة قمم حيود الاشعة السينية، وهذا يعني زيادة تبلور الغشاء عند درجات الحرارة العالية وزيادة كل الحجم الحبيبي (12,18,138.4)nm وكذلك قيمة خشونة السطح (63.3 , 98.8 , 138.4)nm للأغشية المحضرة بدرجات حرارة القاعدة C(100,200,300) على التوالي . وبينت قياسات مطياف الاشعة المرئية وال فوق

البنفسجة امتلاك غشاء اوكسيد الكاديوم نفاذية عالية تصل الى (88%) عند الطول الموجي (900-500)nm وقيمة فجوة طاقة الانتقال المباشر المسموح تقع عند المدى (2.81-3.7)eV .

- قام الباحثان (Ali Yousif and Mazin Hasan) في عام (2015) [15] بدراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة ل اوكسيد الكاديوم مشوبة بالانديوم (CdO-In) ، حضرت بطريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD)، على قواعد زجاجية عند درجة حرارة C(400) وبسمك (100)nm ، وعند ظهور نتائج (XRD) و(AFM) لوحظ ان الاتجاه السائد لحيود الاشعة السينية هو (111) والبلورات تكون ذات تركيب نانوي ، وكذلك تم الحصول على حجم حبيبي صغير هو (16.52nm) عند نسبة تشويب (7%) ، لوحظ ايضا ان الانديوم لا يؤثر على تضاريس سطح الغشاء بشكل كبير عند وجوده في تركيب اوكسيد الكاديوم .

- قام الباحث (Velusamy) في عام (2016) [16] بدراسة الخواص التركيبية والبصرية للأغشية اوكسيد الكاديوم (CdO) المشوبة بالليثيوم (Li) باستخدام (Uv-Vis) و (SEM) و (XRD) ، بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، وقد لوحظ من خلال نتائج الخواص التركيبية ان كل الاغشية مكعبة الشكل و متعددة التبلور ، بينما بينت نتائج الخواص البصرية ان بتغير نسبة التشويب تتغير فجوة الطاقة البصرية من (2.38-2.44)eV .

- قام الباحثان (Saif Muslim and Ahmed KAbbas) في عام (2017) [17] بدراسة اطياف الانبعاث البصري لبلازما اوكسيد الكاديوم (CdO) التي انتجت عند الطول عند الطول الموجي الأساسي (1064nm) لليزر Nd:YAG في نطاق (800-200)nm ، من معلمات البلازما تم استخلاص درجة حرارة الألكترون وكثافة عدد الالكترن باستخدام طريقة Boltzmann plot و Stark على التوالي ، الخطوط عند (347.354nm,361.757nm,468.467nm,480.469nm,509.274nm,644.79nm) تمت دراسة التغير في درجة حرارة الالكترن وطول ديبياي وعدد الجسيمات في كرة ديبياي كدالة لطاقة الليزر .

- قام الباحث Muniba Rahmat في عام (2019)[18] باعتماد تقنية PLAL أحادية الخطوة وتم استخدام شعاع الليزر (1064nm) لتحضير MnO<sub>2</sub> NCs تميزت MnO<sub>2</sub> NCs بتقنيات XRD و SEM و EDX و UV-VIS . تم ايضا تقييم الخواص الكهربائية ل MnO<sub>2</sub> NC عند مستويات طاقة مختلفة والتغيرات في التوصيل والسعة النوعية كانت كبيرة عند التردد المنخفض (>200 HZ) . أثر الوسط ( الماء والميثانول ) بشكل كبير على الخصائص البصرية .

تم فحص النشاط المضاد للميكروبات مقابل مجموعة من السلالات البكتيرية وأظهرت  $MnO_2$  NCS نشاطا مضادا للبكتريا واعدت مقارنة بالمضاد الحيوي ريفاميسين القياسي . تم تنشيط  $Pseudomonas aeruginosa$  و  $Escherichia coli$  و  $Salmonella trphi$  بواسطة  $MnO_2$ NCS تشير هذه النتائج الى أنه يمكن تحضير  $MnO_2$ NCS باستخدام تقنية PLAL وقد يكون لها تطبيق كعامل مضاد للجراثيم .

- قام الباحثان(Kadhim A. Aadim and Maryam Shehab) في عام(2021) [19] باستخدام تقنية مطياف الانبعاث البصري الذي يعمل على التقاط الطيف الناتج من البلازما ( $CdO:CoO$ ) المنتجة باستخدام ليزر (Nd:YAG) ذو الطول الموجي (1064) نانومتر، والمدة الزمنية (10) نانوثانية ، وطول بؤري (10) سانتيمتر ، في نطاق الطاقة الطاقة (-500 200) ملي جول ، تم حساب معلمات البلازما مثل درجة الحرارة ( $T_e$ ) باستخدام طريقة بولتزمان بلوت . بينما تم حساب كثافة الالكترن ( $n_e$ )، طول كرة ديبياي ( $\lambda_D$ ) وتردد البلازما ( $f_p$ ) وكذلك عدد الجسيمات في كرة ديبياي ( $N_D$ ) باستخدام طريقة شدة نسبة خطين طيفيين تم تسجيل الطيف الناتج من البلازما مع قيم مختلفة من الطاقة باستخدام مزيج من اوكسيد الكاديوم المشوب بأوكسيد الكوبالت بنسبة مئوية عند ( $x=0.5$ ) . حيث اظهرت النتائج معلمات البلازما الناتجة عن الليزر ان قيم ( $n_e$ )( $T_e$ )( $f_p$ ) قد زادت مع زيادة الطاقة بينما انخفضت قيمة ( $\lambda_D$ ) مع زيادة الطاقة ، وكانت قيمة حساب درجة الحرارة الالكترن الناتجة تتراوح ما بين (-0.619 0.449)الكترن فولت عند نسبة ( $x=0.5$ ).

### 3-1 الهدف من البحث

- 1- التعرف على طيف الانبعاث الناتج لمزيج  $MnO_2/ CdO$  ودراسة المعلمات الفيزيائية مثل درجة حرارة الالكترونات وكثافة الجسيمات وطول ديبياي وعوامل اخرى.
- 2- التعرف على الخواص الفيزيائية للخليط من خلال تشخيص كل من طيف الانبعاث والامتصاص لها ودورها في تحضير اغشية ذات مواصفات عالية للاستفادة منها في التطبيقات العلمية.

**1-2 المقدمة Introduction**

هذا الفصل يشمل الجانب النظري من البحث ، حيث ان المفاهيم والنظريات الواردة به سواء كانت ايضاحات علمية او مخططات بيانية او علاقات رياضية تسهم بصورة أو بأخرى بتوضيح الجانب العلمي من البحث .

**2-2 تقنية مطيافية الانهيار المستحث بالليزر (LIBS)**

ان تقنية مطيافية الانهيار المستحث بالليزر (LIBS) Laser Induced Breakdown Spectroscopy تستعمل لتحليل العناصر التي تعتمد على اكتشاف الذرات او الانبعاث الأيوني الناتج عن البلازما الناتجة بعد عملية الاستئصال ضمن عينة سواء كانت غازية أم سائلة أم صلبة . اذا تعمل طاقة البلازما على تبخير الجزيئات وتفككها إلى ذرات ، بعدها يتم تأينها وتحفيزها حتى تصل الى الاسترخاء من خلال انبعاث الفوتونات ويمكن الكشف عنها وتحليل طيف الانبعاث الصادر منها [20,21] .

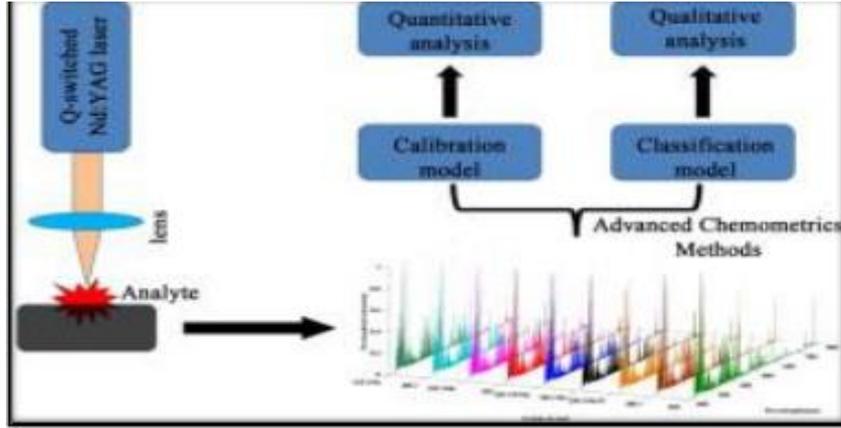
عند تسليط اشعة الليزر على سطح العينة بكثافة طاقه محدده ( $1-10\text{MW}/\text{cm}^2$ ) فتتولد البلازما على سطح العينة فتبعث الذرات المثارة باطوال موجية وبعدها يتم التحليل الاولي للضوء الناتج من العينة وتسجل طيف بعد مدة من انتهاء نبضة الليزر لتعطي معلومات عن ما تحويها العينة من مكونات العناصر وبعض المعلمات الفيزيائية ونسبها.

طاقة نبضة الليزر التي تم تسليطها على عينة الدراسة لتوليد البلازما المستحثة بالليزر يجب ان تكون اكبر من حد العتبة ، لتهيج العينة تم استخدام نبضة ليزر عالية الطاقة وعرض نبضة ضيق ونتيجة التفاعل بين العينة ونبضات الليزر التي تم تبئيرها يؤدي ذلك الى انتاج بلازما لحضية.

البلازما تنشأ عند اقتران الطاقة الاشعاعية بالمادة أنيا وتبدأ بالتبخر ، وهذا يؤدي الى تهيجها وحدوث الانبعاث التلقائي [22] .

الالكترونات المتهيجة تعود الى مستويات طاقة اقل عندما تضمحل البلازما وتتمدد وهذا يؤدي الى انبعاث فوتونات ذات اطوال موجية تتناسب عكسيا مع فرق الطاقة بين المستويات السفلية والمستويات العلوية المتهيجة ، انبعاث الاطوال الموجية المختلفة يحدث بسبب وجود مستويات متهيجة متعددة . الالكترونات والذرات تعود من المستوى الالكتروني المتهيج الى المستوى الأرضي المتعادل بعد انتهاء نبضة الليزر وانخفاض درجة حرارة البلازما [23] .

فنتج قمم الانبعاث الطيفية المحددة كما في الشكل كما في الشكل (1-2) ، الطيف المنبعث من البلازما يتم تجميعه من خلال عدسة لامة ونقلها الى محلل طيفي لتحليلها ، ويتم ربط كل عنصر في الجدول الدوري بطيف انبعاث خاص ويتم تمييز القمم المختلفة للعينات المفحوصة ومعرفة التركيب الكيميائي بسهولة وبسرعة ويمكن الاستفادة من المعلومات وشدة القمم التي قدمتها هذه التقنية في تحديد كمية التركيز الكثير او القليل للعناصر الموجودة في النموذج [24].



الشكل (1-2) يوضح الية عمل تقنية LIBS [25]

### 3-2 المبدأ الاساسي لتقنية (LIBS) Basic Principles of

مطيافية الانبعاث الناجم عن الليزر (LIBS) هي تقنية طيفية تعتمد على اكتشاف وتحليل الانبعاث الذري ، مما يؤدي إلى تأين العينة فوراً بعد امتصاص طاقة الفوتون من الليزر [26].

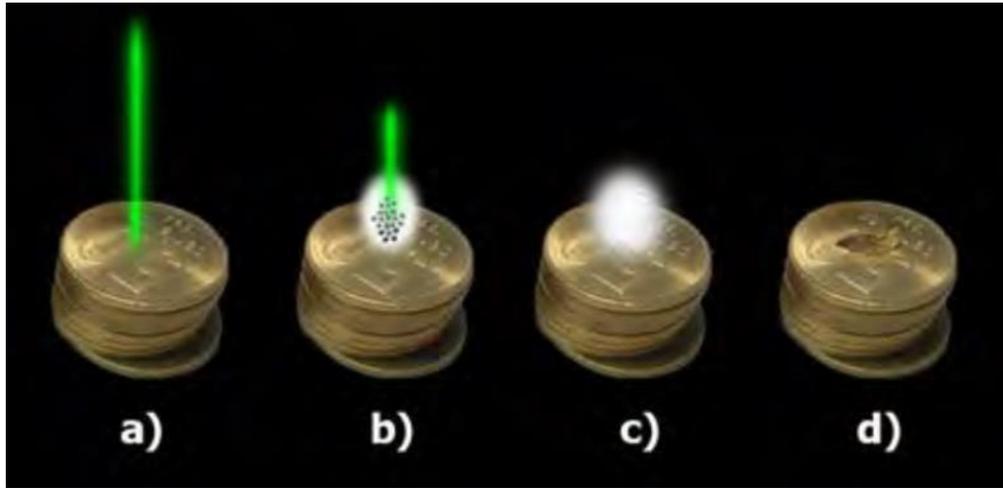
تستخدم تقنية (LIBS) نبضات ليزر عالية الطاقة لتحديد التركيب الأولي للعينة والتركيزات النسبية للمكونات المستهدفة. تبخير كميات صغيرة من المواد المستهدفة. تحتوي البلازما الناتجة على ذرات وأيونات مثارة موجودة وأحياناً جزيئات تتشكل عن طريق إعادة توصيل هذه الذرات مع تحلل البلازما.

تفقد الذرات والجزيئات الطاقة عن طريق إصدار فوتونات ذات أطوال موجية ضوئية تلقائياً ، وبالتالي فإن طيف الضوء البلازموني سيؤدي إلى تحديد العناصر في المادة المستهدفة ، حيث أن الخطوط في طيف الانبعاث هي عناصر مميزة طيفية فريدة [27].

تتكون تقنية (LIBS) النموذجية من ليزر نبضي (أي ليزر نانو ثانية أو ليزر فيمتو ثانية) مثل ليزر الحالة الصلبة Nd:YAG ذو مفتاح عامل نوعية سلبي يعمل بالنانو ثانية بطول موجي عند 1064nm [28].

. يمكن تلخيص العمليات الإجمالية التي تحدث في أثناء نانو ثانية لتقنية (LIBS) في الخطوات الأساسية الآتية :

١. استعمال نبضة ليزر قصير الامد مركزة على المادة المستهدفة.
  ٢. تمتص العينة طاقة نبضات الليزر الساقطة ونتيجة لذلك سوف تتبخر كمية صغيرة من العينة.
  ٣. تستعمل أدوات بصرية (عدسة وألياف بصرية) لتجميع الضوء ويستعمل عنصر تفريق (مطياف) لتفريق الضوء، ينشأ الضوء من الانبعاث التلقائي للذرات والأيونات الساخنة في البلازما.
  ٤. تُحلل قمم الانبعاث الذري الناتجة لتحديد المكونات الأولية للعينة وتراكيزها النسبية.
- الشكل (2-2) العمليات المتسلسلة لتكوين البلازما للحضية بتقنية (LIBS) لنموذج معين .

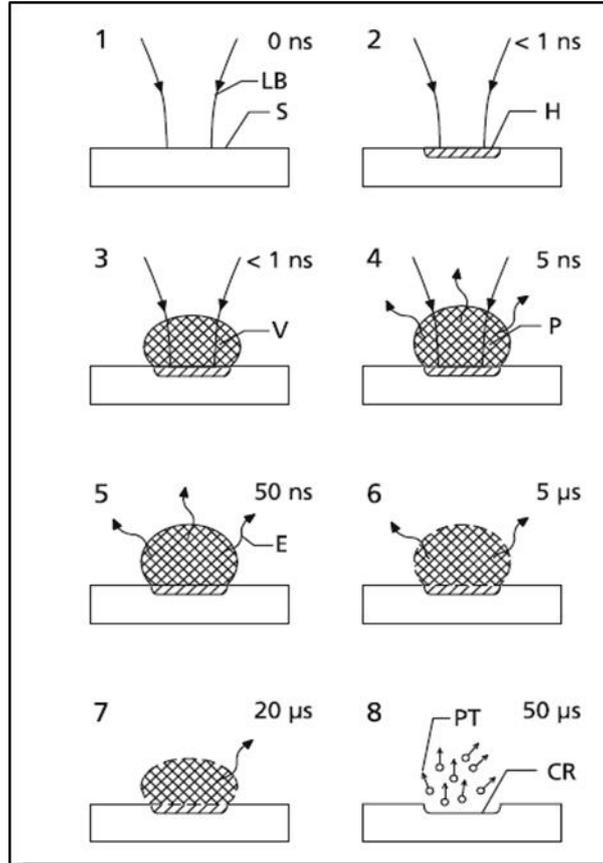


الشكل (2-2) يوضح خطوات توليد بلازما في تقنية (LIBS) [27]

يعتمد استخدام LIBS لتحليل العناصر على بعض الافتراضات الأساسية التي يجب اختبارها. تعتبر ظروف البلازما الرقيقة بصرياً والتوازن الديناميكي الحراري المحلي

(LTE) مفتاحاً لدراسة البلازما التي يسببها الليزر عن طريق التحليل الطيفي للانبعثات. في تقنية LIBS ، تعتبر منطقة بقعة شعاع الليزر وطاقة نبضة الليزر مهمة جداً لنقل الطاقة الكافية إلى سطح المادة المستهدفة (العينة) [29].

تستعمل تقنية (LIBS) نبضة ليزر عالية الطاقة بما يكفي لتوليد بلازما مايكروية بدرجات حرارة عالية لفصل المادة المستهدفة وتبخيرها إلى ذرات وأيونات اذ تُنتج تصادمات الإلكترونات والأيونات سلسلة طيفية متصلة واسعة، في المراحل الأولى اي في غضون بضع مئات من النانو ثانية بعد تكوين البلازما تسيطر الانبعثات من الأيونات العنصرية على أطياف الانبعثات، وفي المراحل الأخيرة من عمر البلازما تصبح الانبعثات من الذرات المتعادلة المتهيجة والجزيئات الصغيرة هي السائدة. يوضح الشكل (2-3) التطور الزمني لبلازما تقنية (LIBS) الناتجة عن ليزر نانو ثانية، التحليل الطيفي الذي قيس أنياً للانبعثات الذري أو الأيوني إلى جانب المعايرة المناسبة يجعل من الممكن تحديد نوعية وكمية العناصر [30].



الشكل (2-3) يوضح مبدأ تقنية LIBS في مجموعة مراحل والمعرفة كالآتي LB = حزمة الليزر الوارد ، تساوي العينة ، H تساوي منطقة ترسيب الطاقة ، P تساوي بلازما ، V تساوي بخار المواد ، E تساوي انبعثات خاص بالعنصر ، CR تساوي فوهة ، PT تساوي الجسيمات [31].

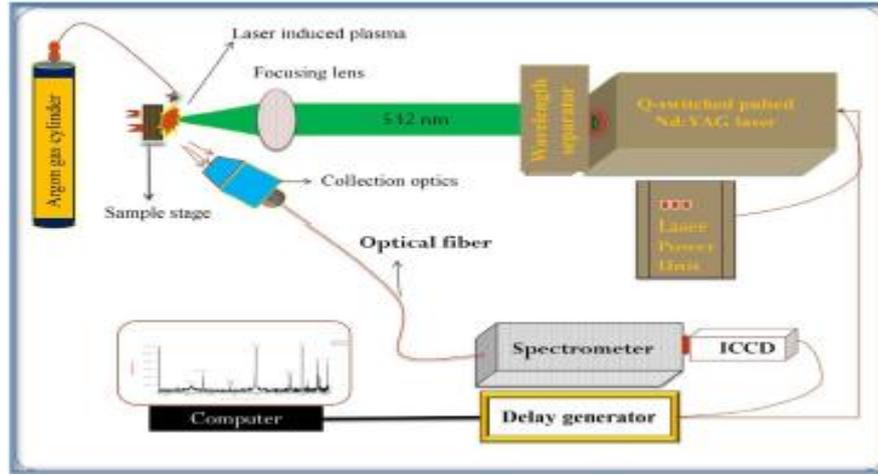
## 4-2 الاجهزة المستخدمة في تقنية LIBS

- مصدر الليزر Laser Source

- الليف البصري Optical Fiber

- الكاشف والمطياف Detector and Spectrometer

الاجهزة المستخدمة والملحقة في تقنية LIBS موضحة بالشكل (4-2)

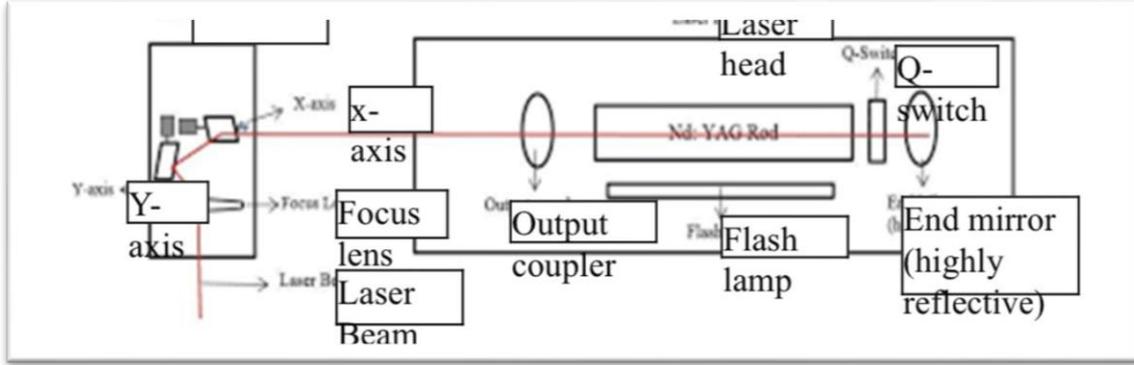


الشكل (4-2) يوضح الاجهزة البصرية الملحقة والمستخدمه في تقنية LIBS [32]

## 5-2 ليزر Nd:YAG Nd:YAG Laser

هو من الليزرات الاكثر شيوعا في الوقت الحاضر وذلك بسبب الحجم المناسب وسهولة الصيانة اذ يعمل بطول موجي رئيسي [33] (1064nm) يمكن مضاعفة التردد مرتين او ثلاث او اربع مرات بسهولة من اجل الحصول على اطوال موجية (266,355,532,) nm ، وهذا يؤدي الى زيادة تنوع استعمالات الليزر [34] فمن الشائع ضخ ليزر الفموتو ثمانية بواسطة ليزرات الموجة المستمرة الاخرى مثال على ذلك ليزر Nd:YVO4 و هذا ينتج ليزر بالقرب من 800nm ان العديد من التطبيقات في تفاعل الليزر مع المادة تؤدي الى تحقق شدة الليزر ذات ذروة عالية مع طاقات نبضة منخفضة بسهولة ، بسبب قصر النبضة وعرض نبضة الليزر تتناقص [35]. ان كمية طاقه الليزر اللازمة التي تنتج بلازما محفزة بالليزر تعتمد على العديد من العوامل ، احدها

خصائص نبضة الليزر ( الطاقة و مدة النبضة و طول الموجة ) والاخرى بصريات التبييض وتعتمد على نوع العينة [36] .



الشكل (5-2) آلية عمل ليزر ال Nd:YAG [40]

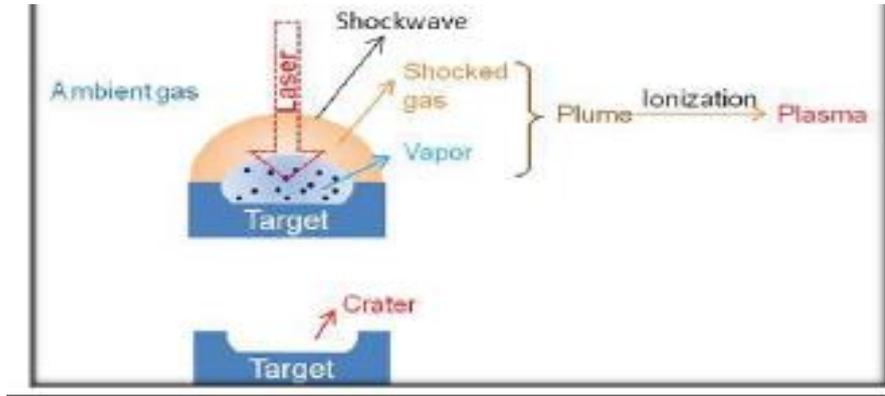
## 6-2 البلازما المحتثة بالليزر laser-induced plasma

الانهيار الناجم عن الليزر يعد ظاهرة معروفة جدا تؤدي الى تأين شديد يسمى البلازما المستحثة بالليزر . عند استخدام نبضة ليزر نانو ثانية بحدود 10 جول / سم<sup>2</sup> وتقابلها شدة بحدود 10 كيكوا واط / سم<sup>2</sup> وتكون كثافة الالكتران الأولية ودرجة الحرارة الأولية للبلازما المستحثة بالليزر نموذجيا بين (10<sup>4</sup> - 10<sup>5</sup>) كلفن و (10<sup>17</sup> - 10<sup>19</sup>) سم<sup>-3</sup> على التوالي [37].

طاقة التهييج عادة ما تكون بحدود عشرات الكتران فولت لمجموعة كبيرة ومتنوعة من العمليات لمكونات البلازما ، الأيونات ، والذرات وكذلك الجزيئات . هذه العمليات تشمل الامتصاص ، الانبعاث ، الأيونات ، الذرات ، التقاط الألكتران والتفكك ، إعادة التركيب وتشكيل الجزيئات ، والجسيمات النانوية .

عملية وصف البلازما المستحثة بالليزر تتطلب مجموعة من المصطلحات الاساسية تم تحديدها أولا . أول عملية تبدأ مع تأثير نبضة الليزر على سطح الهدف . نبضة الليزر يتم ارسالها الى سطح الهدف المستهدف للاستئصالها على طول الاتجاه العمودي . الغاز المحيط يملأ البيئة التي تم فيها الاستئصال بالليزر . الشكل (5-2) يوضح وصف البنية المكانية النموذجية للبلازما المستحثة بالليزر في الغاز المحيط [38] .

وصف البخار هنا هو مادة الطور الغازي الذي تم ازالته من الهدف ، اذا يكون مجموعة من الالكترونات والايونات والذرات وأشكال أخرى من المواد مثل القطرات والشظايا الصلبة . موجة الصدمة shockwave تحدث وتنتشر بالغاز المحيط عندما يتم اخراج المادة المستأصلة من السطح المستهدف اذ تكون سرعة أكبر من سرعة الصوت في الغاز المحيط . بسبب مرور موجة الصدمة تتغير الخاصية الديناميكية الحرارية ، والبصرية للغاز المصدوم Shocked gas بشكل كبير بسبب مرور موجة الصدمة وعندما يشار الى الغاز والبخار المصدوم الى العمود . وهذا يؤكد حقيقة العمود يتوافق مع غاز ذي مستوى أعلى بكثير من الغاز المحيط [39,40] .



الشكل (6-2) يوضح الهيكل المكاني للبلازما المستحثة بالليزر في البيئة المحيطة بالغاز [38] .

## 7-2 المواد المستخدمة بالبحث

### 1-7-2 اوكسيد الكاديوم Cadmium Oxide

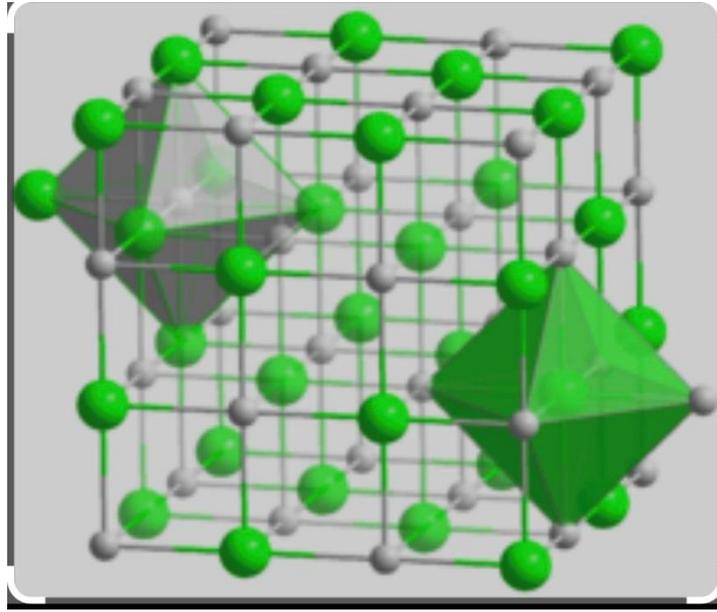
تعتبر مادة اوكسيد الكاديوم من اكاسيد المعادن وتنتمي الى صنف اشباه الموصلات وتكون موجودة في القشرة الارضية بشكل مركب يحمل صفات اشباه الموصلات [41].

ان مادة اوكسيد الكاديوم ماله لا تذوب بالقلويات ولكنها تذوب بالحوامض [42] . ان اوكسيد الكاديوم ذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجة fcc ، مشابهة لتركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl ، من ناحية التركيب البلوري . ويتميز اوكسيد الكاديوم بتوصيلة العالي نتيجة وجود ذرات الكاديوم في مواضع تعويضية Interstitial او فراغات بسبب الاوكسجين Oxygen vacancies ، وهي تعمل كمراكز واهبة في التركيب البلوري ، ان اوكسيد الكاديوم يستخدم في المنظومات الشمسية لزيادة كفاءتها في الخلايا الضوئية لانه يمتلك معامل امتصاص عالي [43,44]. الجدول (1-2) يبين بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب

CdO

الجدول رقم (1-2) يوضح بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية لمادة اوكسيد الكاديوم [44]

الاسم	الصيغة	اللون	الوزن الجزيئي gm	درجة الانصهار °C	الكثافة gm/cm <sup>3</sup>	ثابت الشبكة A <sup>0</sup>
أوكسيد الكاديوم	CdO	بني غامق	128.4	>1500	8.15	4.695



الشكل (7-2) يوضح الشكل التركيبي البلوري لأوكسيد الكاديوم [45]

### 2-7-2 تطبيقات واستخدامات اوكسيد الكاديوم في الاغشية الرقيقة

يعتبر الكاديوم النقي فلز لين ذو درجة انصهار واطنة نسبيا تساوي 321C ، وهذه الخصائص تساعد على استعمال المكون في السبائك سهلة الانصهار ، وتستخدم في عمليات اللحام ، والحصول على مصبوبات رقيقة ومعقدة ولسبائك الكاديوم خاصية المقاومة الجيدة للاحتكاك ، وهذا يعتبر السبب في استخدامها لصنع المحامل التي تزود بها محركات السيارات والبواخر والطائرات [46] .

يستخدم أوكسيد الكاديوم كمادة شفافة حرارية لشبائيك الطائرات والمركبات ومركبات ماصة انتقالية في المجمعات الشمسية الحرارية ومتحسس للغازات و يعمل كمرايا عاكسة حراريا للنوافذ الزجاجية وذلك بسبب ما يتمتع به اوكسيد الكاديوم من خصائص فيزيائية مختلفة [47].

### 3-7-2 ثنائي اوكسيد المنغنيز $MnO_2$

أوكسيد المنغنيز (IV) هو أحد أكثر المواد غير العضوية جاذبية والتي يمكن استخدامها كقطب كهربائي قابل للانعكاس في بطاريات الليثيوم غير المائية [48]. الفائدة في هذا المركب يرجع إلى خصائصه الفيزيائية والكيميائية الممتازة مثل توافقه النشط في نظام كهروكيميائي قابل للعكس ، ملائمة البيئة ذات تكلفة منخفضة؛ ومع ذلك ، لا تزال هناك تحديات للوصول إلى المستويات كثافة الطاقة قريبة من النظرية وتحقق العملية قدرة إعادة الشحن. من المعروف جيدًا أن  $MnO_2$  يمكن أن يتشكل مراحل بلورية مختلفة ، عندما يكون الهيكل الأساسي  $MnO_6$  ترتبط الوحدات بطرق مختلفة وتشكل أنفاق (9nm). تنوع الأشكال والأنفاق هيكل  $MnO_2$  قد وهبته تطبيقات واسعة ، مثل الجزيئات / المناخل الأيونية ، محفزات الأكسدة والاختزال ، والمواد المغناطيسية . على وجه الخصوص [49].

تم تحضير مواد  $MnO_2$  بنجاح بواسطة عدة طرق ، مثل [50] sol – gel ، التحلل الحراري ، تفاعل الحالة الصلبة ، sol – gel ، refluxing ، و الحرارية المائية. بالإضافة إلى ذلك ، الكهروكيميائية تعتمد خصائص مواد  $MnO_2$  بشدة على معالم خصائصها الهيكلية ، مثل تشكل الجسيمات وحجم الجسيمات والمرحلة والكثافة الظاهرية [51]. ومن ثم ، فإن توليف مواد  $MnO_2$  ذات الحجم النانوي مع من المحتمل أن تكون الأشكال الخاضعة للرقابة مهمة لكليهما في البحوث الأساسية والتطبيقات التكنولوجية الواعدة.

### 8-2 البلازما Plasma

هي حالة من حالات المادة تتصف بالتأين تحتوي على الكاتيونات وذرات متعادلة وأيونات ، عندما نقوم بتسخين المادة الصلبة الى حد معين فإن الحركة الحرارية لذرات تؤدي الى تكسير بنية الشبكة البلورية و هذا يؤدي الى تكوين السائل وعند تسخين السائل الى حد معين مما يؤدي الى تبخر الذرات من السطح بشكل اسرع وبتجميع هذه الذرات يتشكل الغاز وعند تسخين الغاز

الى درجة معينة تتصادم الذرات مع بعضها وتحرر الكتروناتها وبذلك تتشكل البلازما وتعرف بالحالة الرابعة للمادة [52] .

يتميز الغاز المتأين في بعض المواد بخصائصه المميز من خلال القوة بين المناطق القريبة من المادة تصبح الحركة الديناميكية محددة في البلازما ، وأن ظهور المجالات الكهربائية نتيجة فصل الشحنة بين الايونات والالكترونات ، وان توليد تيارات ومجالات مغناطيسية نتيجة تدفق الجسيمات المشحونة [53]

ليس بالضروري كل الذرات مؤينة لان البلازما الباردة تتأين بنسبة 1% الى 10% فقط ، وان الغاز المتبقي يكون بشكل ذرات أو جزيئات متعادلة تصبح البلازما متأينة كلياً في درجات الحرارة العالية ومثال على ذلك البلازما المتأينة الموجودة في ابحاث الاندماج النووي وهذا يعني أن النواة لم تجرد من جميع الكتروناتها وانما جميع الجسيمات مشحونة [53] .

عند توفر الشروط الثلاثة الاساسية، يطلق على الغاز المتأين اسم البلازما [54]

- ١- طول البلازما اطول بكثير من طول ديبياي
- ٢- تردد البلازما اكثر بكثير من تردد التصادمي للجسيمات
- ٣- عدد الجسيمات اكثر من واحد في كرة ديبياي
- ٤- يتم قياس البلازما بتقنية (LIBS) بعد تكوينها بمرور بضع مايكرو ثانية هذا الامر مسموح به لان البلازما في ظرف التوازن الديناميكي الحراري الموضعي (LTE) ، في ظروف اعادة التركيب تخضع البلازما لهذه الظروف ، في هذه العملية يمكن ان تتراوح درجات الحرارة بين (0.5eV-2.0) و الكثافة بين  $10^{15}$ - $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [55]

للانواع المختلفة ( الكترونات والايونات والمتعادلات ) في البلازما من الممكن ان تكون درجات حرارة مختلفة : Ti و Te و Tn . باستطاعة هذه الانواع الثلاثة ان تتحرك من خلال بعضها البعض وانها لاتصطدم مع بعضها البعض غالباً وهذا يكفي لموازنة درجات الحرارة ، وعند تصادم كل نوع مع نفسه بما يكفي يتحقق توزيع ماكسويل ، في نهاية التوزيع تكون الالكترونات السريعة نشطة بما يكفي لتأين الذرات المصطدمة بها غالباً بما يكفي لتغلب على اعادة دمج الالكترونات والايونات الى المتعادلة .

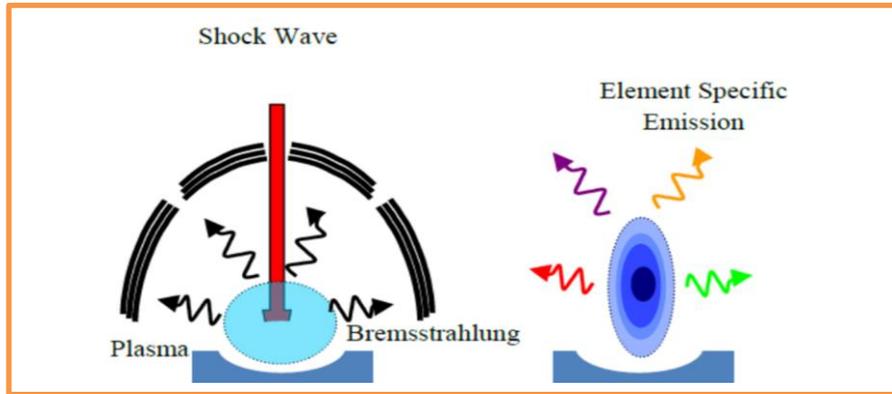
اعطيت تسمية علم البلازما من العالم المشهور Irving Langmuir في عشرينات القرن الماضي ، كل شي في الفضاء الخارجي في حالة بلازما تقريبا مثل البرق و الشفق القطبي حيث

تمثل ٩٩% من المواد في الكون ، ولان البلازما ينبعث منها الضوء فالذي نراها في السماء مرئي فقط ، وأفضل مثال لعلم البلازما هو علوم الفضاء والفيزياء الفلكية [53]

ويمكن انتاج البلازما عن طريق رفع درجة حرارة المادة في المختبر [54]

## 1-8-2 تمدد البلازما Expansion Plasma

بعد التبخير في الفراغ او تحت الضغط الجوي قد يحدث تمدد البلازما ، ان أبسط مثال على ذلك هو ظروف التفريغ او مع ضغط قليل من الغاز المحيط ، يوضح الشكل (2-8) عملية تمدد البلازما بواسطة تقنية (LIBS) ، ان البلازما ستتوسع وتبتعد عن العينة في جميع الاتجاهات بعد انهيار المادة ، ان السبب الذي جعل معدل التوسع اكبر نحو عدسة تركيز الليزر هو ان الطاقة الضوئية دخلت من هذا الاتجاه ، ان السبب الذي يجعل عمر بلازما الليزر قليل هو ان اثناء تمدد البلازما بواسطة تقنية (LIBS) مما يؤدي الى فقد الطاقة في الجو المحيط ، اما في حالة خفض الضغط على جزيئات الغاز يزيد من عمر بلازما الليزر [55]



الشكل (2-8) يوضح عملية تمدد البلازما بواسطة تقنية (LIBS) [55]

في هذه الفترة من الزمن ( $1 \mu\text{s} - 1 \text{ns}$ ) يحدث بعد النبضة الاولى لليزر ان الكثافة العالية سوف تنتج تصادمات بين الجسيمات في المراحل الاولى من التوسع ، بعد تمدد البلازما تبرد البلازما والتي تحدث من ( $1 \mu\text{s} - 1 \text{ms}$ ) ، ان تبريد المواد المشعة يسبب انبعاث هذه المواد لأنواع الأيونية أو الذرية بالإضافة الى الانتقالات الجزيئية ، بواسطة المطياف يتم الكشف عن هذا الانبعاث طيفا [56]

**9-2 تعريض الخط Line Broadening**

خط الانبعاث من البلازما وشدة الخطوط الطيفية و مواصفاتها تلعب دور مهم لانها تحتوي على المعلومات التي تتعلق بالباعث و البيئة المحيطة بالبلازما ، وتم ملاحظة عدة انواع مختلفة من توسيع خط الانبعاث في البلازما [57] .

**1-9-2 التعريض الطبيعي Natural Brodening**

الالكترونات المثيجة اثناء تكوين البلازما وتمدها تعود الى حالتها الأولية من أجل الحصول على التوازن ، الطاقة و الوقت التي تم اكتسابها يمكنون في حالة التهيج لها تعريض ولكن لسيت حادة ، كما في المعادلة الاتية [57] :

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2 \dots \dots \dots (1.2)$$

اذ  $\Delta E$  عرض المستوى

و  $\Delta t$  العمر الزمني للانتقال بين مستويين مع عمر زمني طبيعي يقارب (10nm)

على وفق مبدأ اللادقة لهايزنبرغ لا يمكن أن يكون ناتج الاثنين أقل من ثابت بلانك. ومع ذلك فإن هذا التعريض بسبب عدم اليقين ليس عريضاً بما يكفي لاكتشاف المطياف بدقة لذا تستعمل تجارب تقنية (LIBS). عند درجات حرارية منخفضة نسبياً وكثافات عالية ، في بلازما تقنية LIBS يمكن اهمال التعريض الطبيعي وتعريض دوبلر بخلاف توسيع ستارك الذي يمكن استعماله لتحديد كثافة الالكترونات في البلازما [58] .

**2-9-2 تعريض دوبلر Doppler Broadening**

تعريض دوبلر هو توسيع الخطوط الطيفية الناتجة عن الحركات الحرارية للجزيئات والذرات في البلازما ( البعض منها يتحرك باتجاه الكاشف والبعض الاخر بعيداً عنه ) .تزداد حركة الجسام كلما ارتفعت درجة الحرارة والضغط داخل البلازما وهذا يزيد من فرص الاصطدام ، الجسام المتحركة التي لها توزيع سرعة ماكسويل تؤدي الى تعريف تعريض الطيف الكاوسي [59].

ان توسيع خط التحولات الذرية الناجمة عن الحركات العشوائية لذرات هو توسيع دوبلر ، توسيع دوبلر من المفترض ان يكون اكبر بكثير من عرض الخط الطبيعي ،

وهو حال الذرات في الغازات ، توسيع دوبلر يمكنه وضع قيود شديدة على قياسات مطيافية دقيقة [60] .

### 3-9-2 تعريض ستارك Stark Broadening

خطوط الانبعاث التي تتناسب مع الكثافة الالكترونية للبلازما تكون بسبب تأثير ستارك ، اذ كلما زاد توسيع ستارك زادت كثافة الاكترون ، وهذا القياس الدقيق يحدد كثافة الاكترونات في البلازما لهذا التوسيع ، ويمكن استغلاله بحساب كثافة الاكترون بالبلازما هذا الاستعمال محدد لتشخيص بلازما تقنية LIBS كدقة لمطياف تقنية LIBS النموذجية لقياس التحول الصغير بدقة بشكل عام وعريض للغاية.

التوسيع الناجم عن التصادم يسمى توسيع الضغط ، الذي يحصل نتيجة تشوه الذرات او الجزيئات عندما ترتد عن بعضها البعض ، اذ لا تكون متناظرة كما كانت قبل الاصطدام ، تشوه مستويات الطاقة الميكانيكية الكمومية للذرة أو للجزيء بسبب هذه التشوهات ، وهذا يؤدي الى تغيير طفيف في تردد خطوط الامتصاص أو الانبعاث ، اذ يتم توسيع الخطوط الطيفية مثل توسيع دوبلر ، وهذا يعتمد على تأثير كل من درجة الحرارة الغاز و الضغط .

تتفاعل الذرات مع الجسيمات المجاورة المشحونة في تعريض ستارك الذي هو حالة خاصة من توسيع الضغط ، مثل الاكترونات والأيونات . على وفق ميكانيكا الكم ، توسيع الخط الطيفي في اثناء الانتقال يؤدي الى التفاعل الذي يعمل على تعديل طفيف لمستويات الطاقة . تعريف لورنتز يتوافق مع التوسيع المتجانس [61] .

لا يذكر التعريض الطبيعي وتعريض دوبلر في البلازما الكثيفة ، اذ الايونات والذرات المشعة بشكل فعال لا تتفاعل مع المناطق المحيطة . تجارب تقنية LIBS خلال مراحل مبكرة من تكوين البلازما ، آلية التوسيع السائدة تعريض ستارك لمدة طويلة. عرض خط ستارك الموسع يعتمد بشكل أساسي على كثافة الاكترونات [62] .

**10-2 معلمات البلازما Plasma Parameters**

من خلال قياس كثافة الإلكترونات في البلازما ( $n_e$ ) ودرجة حرارة الإلكترون ( $T_e$ ) يمكن تشخيص البلازما ، من خلال كثافة الإلكترون يحدد حالة التوازن الديناميكي الحراري للبلازما ، أما درجة حرارة الإلكترون تقوم بتحديد قوة وظائف التوزيع المختلفة التي تصف حالة البلازما ، يتم قياس كثافة الإلكترونات باستخدام خط ستارك الخالي من الامتصاص الذاتي ، يحدث الامتصاص الذاتي في اي نظام قادر على بث الاشعاع مثال على ذلك البلازما المتجانسة ، وكذلك ظهور تشكيل البلازما في تجارب تقنية (LIBS) في الهواء بشكل عام تدرجا قويا في درجة الحرارة بسبب تأثير تبريد الهواء المحيط [63].

أن ما يميز البلازما ثلاث معلمات اساسية :

- ١- درجة حرارة (تقاس بوحدة eV اذ كل  $1eV = 11600k$ )
- ٢- كثافة الجسيمات ( تقاس بالجسيمات لكل متر مكعب )
- ٣- المجالات الكهرومغناطيسية مثل الحالة المستقرة للمجال الكهربائي والحالة المستقرة للمجال المغناطيسي (يقاس بوحدة تسلا).

إذا يمكن من هذه المعلمات الثلاثة الاساسية اشتقاق مجموعة من المعلمات الفرعية (مثل ، طول ديبياي والسرعة الحرارية و تردد البلازما ) [64].

**1-10-2 درجة حرارة الإلكترون Temperature of Electron**

تعتبر درجة حرارة البلازما احدى المعلمات المهمة في دراسة خواص المادة. ان حالة التوازن الحراري تكون فيها درجة حرارة البلازما تساوي درجة حرارة الإلكترونات وتساوي درجة حرارة الأيونات ، وقليل ما يتحقق التوازن الديناميكي الحراري الكامل ، في حالة التوازن الحراري الديناميكي الموضعية ( Local Thermodynamics Equilibrium ) اذا من الممكن افتراض التوازن في منطقة صغيرة جدا ويتم اخذ القياس حولها وهناك احتمال ان يتغير هذا التوازن من منطقة الى أخرى . ان السبب في تسخين البلازما هو حدوث كمية كبيرة من التصادمات في هذا النطاق الصغير ، لايتحقق لجميع الجسيمات التوازن الحراري في الوقت نفسه ، دائما ما تميل جزيئات الكتل المتماثلة

(الايونات والذرات ) الى مشاركة الطاقة بشكل متساوي غالبا . عندما يزداد التفاعل بين الجسيمات يؤدي ذلك الى وصول الى حالة التوازن وقتا أكثر [65].

يجب ان تكون البلازما رقيقة بصريا عند استعمال مخطط بولتزمان لحساب درجة حرارة الالكترن لكي تستطيع الفوتونات المنبعثة من الهروب من البلازما ، من اجل معرفة اذا كانت البلازما رقيقة بصريا المتعلقة بعنصر معين من الضروري معرفة احتمالات الانتقال والاوزان الاحصائية ل أعلى مستوى أن البلازما المعتمة تدمر طيف الفوتونات المنبعثة والسبب يعود الى الامتصاص الذاتي واعتماد هذا التأثير على الطول الموجي عند الطول الموجي المركزي بالأمكان انبعاث الفوتونات ، وخلال انتقالها الى الجدار الخارجي للبلازما يعاد امتصاص الفوتونات بواسطة جزيئات البلازما [66].

نستطيع تحديد درجة حرارة الالكترن بواسطة قياس نسبة الكثافة في حالتين ، الحالة الاولى : نسبة كثافة زوج من الخطوط الطيفية الناشئة في المستويات العليا المختلفة نفس مرحلة التأين ونفس العنصر

الحالة الثانية : بأستخدام معادلة بولتزمان للحصول على مخطط بولتزمان ، في الحالة الاولى يتم دمج شدة الخط مع معادلة بولتزمان ، لكي نحدد درجة حرارة التهيج الالكتروني ، وتعطى بهذه المعادلة الرياضية الاتية [67] :

$$T_e = \frac{-(E_1 - E_2)}{k \ln \left( \frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1} \right)} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

الرمز (1,2) يشيران الى المستويين الطيفيين المختلفين لنفس العنصر شدة الخط ( I ) الطول الموجي (λ) الوزن الاحصائي (g) احتمالية الانتقال (A) ثابت بولتزمان (K) مستوي الطاقة العلوي (E).

نستطيع تحسين كفاءة نتائج المعادلة اعلاه من خلال قياس الكثير من ازواج الخطوط المختلفة ويؤخذ المتوسط تستخدم هذه المعادلة في حالة واحدة هي أفترض ان البلازما في حالة (LTE) ويمكن استخدام في هذه الطريقة عدة خطوط انبعاث من نوع واحد مثل الكربون أو الحديد أو النيكل..... الخ من أجل الحصول على درجة حرارة الالكترن ، على أن يكون

هنالك قدر كافي من الاختلاف في الطاقة بين المستويات العليا ، وعند استخدام خطوط الانبعاث أكثر سيقدم توزيع بولتزمان تقديرا أكثر دقة لدرجة حرارة الإلكترون [36].

في الحالة الثانية يستعمل معادلة بولتزمان لتوليد مخطط بولتزمان وهذه طريقة ثانية من خلالها يمكن الحصول على درجة حرارة الإلكترون ويعطى كثافة (I) خط طيفي مقابل الانتقال بين المستويات  $E_I$  و  $E_K$  للأنواع الذرية كما في المعادلة التالية [68,69] :

$$I = \frac{hc}{4\pi\lambda} \cdot N(T) \frac{A_{ki}g_k}{U(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{KT_e}\right) \dots\dots\dots(3-2)$$

ثابت بلانك (h) والطول الموجي ( $\lambda$ ) و سرعة الضوء (c) عدد الذرات (N(T)) و احتمالية الانتقال ( $A_{ki}$ ) و الوزن الاحصائي للمتسوى العلوي (gk) و مستوى الطاقة المتهيج ( $E_k$ ) و درجة حرارة الإلكترون ( $T_e$ ) و ثابت بولتزمان (k) و دالة التقسيم (U(T)) .

كذلك يمكن قياس درجة الإلكترون لطيف انبعاث واحد من خلال المعادلة التالية [70]:

$$T_e = \frac{E_k}{K \ln\left(\frac{I\lambda}{A_{ki}g_k}\right)} \dots\dots\dots(4-2)$$

### 2-10-2 كثافة الإلكترونات Electron Density

ان كثافة عدد الإلكترون معلمة ضرورية لوصف بيئة البلازما التي تعتبر قاطعة لتحديد حالة التوازن ويتم قياس كثافة عدد الإلكترونات عند تعريض ستارك وبالإمكان اهمال مشاركة الاليات الاخرى كتأثيرات كل من تعريض دوبلر وتعريض فان دير فالز وتعريض الرنين يؤدي الى انتاج بلازما ذات درجة حرارة منخفضة وكثافة عالية وذلك لان تدريع البلازما سبب رئيسي للخطا التجريبي [71].

يتم استخدام طريقتين مطيافيتين لقياس كثافة الإلكترونات في البلازما الطريقة الاولى يتوجب قياس توسيع خطوط البلازما والثانية يتوجب قياس نسبة التوزيع لكلا حالتي التاين المتتاليتين للعنصر نفسه.

ان توزيع المستويات المتهيجة للعناصر في البلازما ويعتبر سبب حدوثها الاصطدام بالالكترونات وليس العمليات الاشعاعية وهذا يتطلب الحد الأدنى من كثافة الالكترونات لضمان

هذه التصادمات وتسمى كثافة الالكترن الدنيا بمعيار Mc Whirter كما في المعادلة التالية [72]:

$$n_e \geq 1.6 * 10^{12} . T_e^{1/2} . (\Delta E)^3 \dots\dots\dots(5-2)$$

(Te) درجة حرارة الالكترونات

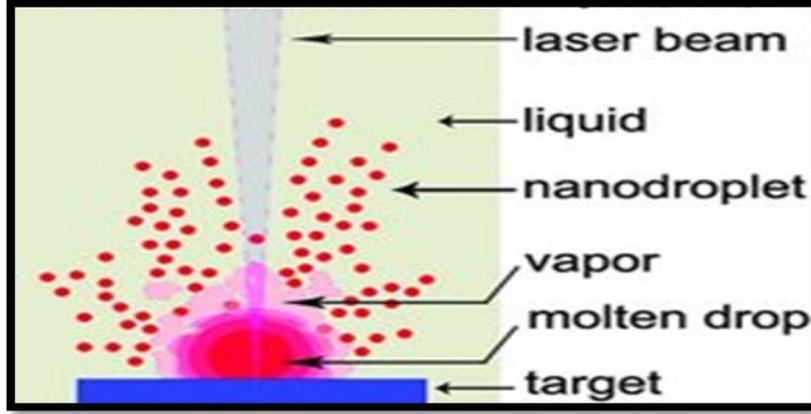
وفجوة الطاقة بين مستويين متجاورين في البلازما البصرية الرقيقة والثابتة  
( $\Delta E$ (ev)) والمتجانسة

(ne) كثافة الالكترونات .

### 3-10-2 الاستئصال الليزري في طور السائل Laser Ablation in Liquid phase

ان عملية القشط بالليزر النبضي او الاستئصال في السوائل ،تتطلب تركيز قدرة عالية لشعاع الليزر على سطح الهدف الصلب المغمور في السائل، فيؤدي ذلك الى حدوث تفاعل الليزر مع الهدف ،مما يسبب رذاذ على شكل سحابة بلازما (Plasma plume) التي تحتوي على أيونات أو ذرات أو تجمعات مصاحبة انتقال لطاقة الحركية بصور عالية عندئذ ستعكس معظم الطاقة بواسطة السطح وسنلاحظ الانعكاسية تعتمد على المادة والطول الموجي لليزر المستخدم ، يتم تحويل الطاقة الممتصة بواسطة العينة من الفوتونات الى الالكترونات ، بعدها الى الشبيكة وبالنهاية ستنتشر خلال المادة [73].

ان سبب التفاعل الكيميائي الضوئي هو نبضة الليزر ذات الطاقة العالية ، الذي يعمل على انتزاع الذرات والجزيئات من السطح ان سبب ارتفاع درجة حرارة سطح المادة هو سقوط نبضة الليزر وامتصاصها من قبل المادة ، ان اقتراب درجة حرارة السطح المسخن من درجة الحرارة الحرجة يؤدي الى عملية تبخير سريع ، وهذه العملية تؤدي الى تكوين البلازما المقيدة بالسائل التي تتكون من الذرات والالكترونات المتبخرة المؤينة ،يمكن لسحابة البلازما امتصاص طاقة الليزر الساقطة ، وهذا لا يسمح الا لجزء صغير من طاقة الليزر الوصول الى سطح المادة ، ثم يبرد البخار وتتشكل جسيمات الهباء ، وتنتشر الطاقة المتبقية خلال المادة عن طريق انتقال الحرارة كما في الشكل (7-2) [74].



الشكل (9-2) يوضح عمليات القشط الليزري في السوائل [75]

#### 4-10-2 ميكانيكية الاستئصال او القشط الليزري في طور السائل في (Liquid-Phase laser ablation)

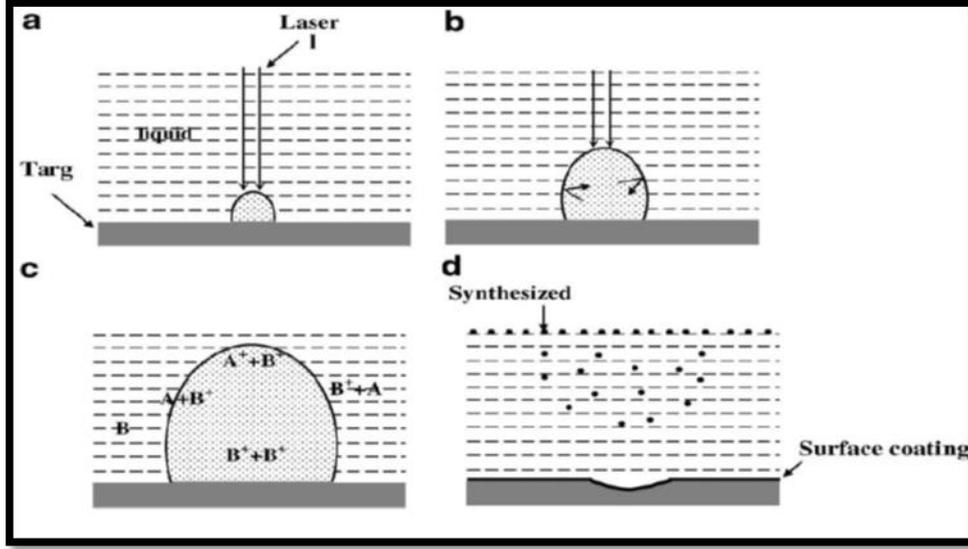
عندما تتفاعل حزمة الليزر مع سطح الهدف الصلب يؤدي ذلك الى تبخير الهدف وكمية صغيرة من السائل المحيط به، يؤدي الى حدوث تفاعل بين الاجزاء المزاله والجزيئات في السائل كسظايا متناثرة منهيجة الكترولونيا او انتقالنا، وهذا التفاعل يؤدي الى تكوين جسيمات نانوية من ذرات الهدف والسائل المحيط وما يتعلق به، وهذه الجسيمات المتراكمة في السائل المحيط يؤدي الى تكوين محلول معلق، وان استمرار التفاعل بين شعاع الليزر والهدف يؤدي الى تغيرات أخرى، في تركيب الجسيمات النانوية وحجمها وشكلها، وهي عملية رئيسية للقشط او الاستئصال الليزري في طور السائل [76].

وقد اثبت العالم بارذر واصحابه [77] ان للاجزاء المزاله من سطح الهدف تمتلك طاقة حركية ابتدائية عالية في بداية المراحل من تفاعل طاقة الليزر العالية مع السطح البيني بين السائل والصلب، وتكون الاجزاء المتناثرة طبقة كثيفة بجوار السطح البيني بين السائل و الصلب بسبب ذلك الحصر للسائل، ان هذا الطور مشابه جدا لطور الحاصل في الفراغ او في الغاز قليل الضغط، وبذلك فان الليزر يكون غيمة بلازما (plume of Plasma).

تكون البلازما محصورة بواسطة السائل في الاستئصال الليزري في طور السائل وينتج من ذلك موجة الصدمة، وهذا الهدف يمتص جزء من نبضة الليزر وهذا يسبب مواصلة الازدياد لتبخير اجزاء من الهدف الصلب. سينتج ضغطاً اضافياً في البلازما بسبب موجة الصدمة التي سببها الليزر كما في الشكل (a-10-2).

البلازما التي تنتج من الليزر عند درجة حرارة عالية وضغط عالي وكثافة عالية التي تنتج عند السطح البيني لسطح السائل عندما يتم تشيع السطح الصلب بنبضة الليزر والشكل (b-10-2) يبين هذه العملية [78].

ان البلازما المتولدة من الليزر والتفاعل بين السائل والبلازما يؤدي الى حدوث هذه تفاعل كيميائي حيث هنا تكون كثافة البلازما عالية عند ارتفاع درجة الحرارة و الضغط ، ويتم حدوث طور جديد شبة مستقر بسبب درجة حرارة العالية التفاعلات الكيميائية



الشكل (10-2) يوضح تكوين البلازما بواسطة الليزر في السائل [79]

حيث ان تهيج وتبخير جزيئات السائل في الحد الفاصل بين البلازما والسائل ناتج عن الضغط ودرجة الحرارة العاليين للبلازما ، وهذا يؤدي الى انتاج بلازما جديدة لجزيئات السائل عند الحد الفاصل ، وهذه البلازما الجديدة يكون اندماجها سريع خلال البلازما الناتجة من الليزر ، وتحدث التفاعلات الكيميائية في البلازما المتولدة من الليزر بين الاجزاء المستتصلة من الهدف والاجزاء من جزيئات السائل المتهيجة .

اما التفاعلات الكيميائية الثالثة فتحدث عند السطح البيني بين البلازما المتولدة من الليزر والسائل [80].

وان التفاعل الكيميائي على تصنيع مواد جديدة عن طريق مزج عناصر الهدف والسائل ، وعندما نقارن بلازما الاستئصال الليزر المتكونة في السائل والغازات والفراغ نجد ان السائل يمتلك بلازما اكثر كثافة لان الاستئصال في السوائل يولد ضغطا عاليا وحراره عالية وكثافة عالية ، ان سبب تكون فقاعة داخل السائل هي درجة الحرارة العالية (تمدد فقاعة التجويف الى أعظم حجم ثم تنكمش وتتهار) وذلك بسبب تبخر جزء صغير من السائل المحيط شكل (C-10-2) [80].

## 5-10-2 مزايا تقنية الاستئصال الليزري في طور السائل ( Advantages of Laser Ablation in Phase Liquid Technique )

ان الاستئصال الليزري للهدف الصلب في السائل يعتبر السبب الاساسي في تصنيع بلورات نانوية وتكوين التراكيب النانوية ، بسبب المميزات الاتية:

١- ان الاستئصال الليزري للاهداف الصلبة في السائل اكثر من الاستئصال في الفراغ ، ان سبب الحصول على معدل استئصال عالي للاهداف الصلبة هو السائل [81].

٢- حيث يكون المعدل الذاتي لتوليد الجسيمات النانوية اكبر ب (100) مرة في السائل مقارنة بالهواء [82,83].

## 4-10-2 المعلمات المؤثرة على عملية القشط الليزري في السائل ( Affected Parameters on Phase Laser Ablation in Liquid Process )

من العوامل المؤثرة على الاستئصال الليزري او عملية القشط في السائل هي ما يأتي [84]:

1 - الطول الموجي لليزر

2- زمن النبضة

3- طاقة الليزر

4- عمق المسار البصري لحزمة الليزر داخل السائل

5- نوع وسط السائل

6- زمن الاستئصال

7- عدد النبضات

8- نوع مادة الهدف

9- كمية السائل

## 11-2 خواص المواد النانوية:

يمكن القول أن المواد النانوية هي تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث

تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر و 100 نانومتر وقد أدى صغر

هذه المواد أن تختلف صفاتها عن المواد الأكبر حجماً (أكبر من 100 نانومتر) .

وتعد هذه المواد هي مواد البناء للقرن الحادي والعشرين وركن مهم من أركان تكنولوجيات هذا

القرن. وتتنوع المواد النانوية من حيث المصدر, وتختلف باختلاف نسبها, كأن تكون مواد عضوية أو غير عضوية – طبيعية أو مخلقة (مصنعة). خواصها هي:

**1- الخواص الميكانيكية:** تترفع قيم الصلابة للمواد الفلزية وسبائكها وكذلك تزيد مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها وذلك من خلال تصغير مقاييس حبيبات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها, فمثلاً إذا قمنا بتصغير حبيبات المواد السيليكونية إلى إكسابها المزيد من المتانة وهي صفة لا توجد في مواد السيراميك العادية.

**2- درجة الانصهار:** تتأثر قيم درجات حرارة انصهار المادة بتصغير أبعاد مقاييس حبيباتها فمثلاً درجة انصهار الذهب هي 1064 درجة مئوية, وإذا قمنا بإنقاص أقطار حبيبات الذهب فإن درجة الانصهار تنقص حوالي 500 درجة مئوية.

**3- الخواص المغناطيسية:** تعتمد قوة المغناطيس اعتماداً كلياً على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس, وكلما صغر حجم الجسيمات النانوية وتزايدت مساحة أسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الأسطح كلما زادت قوة المغناطيس وشدته.

**4- الخواص الكهربائية:** إن صغر أحجام حبيبات المواد النانوية يؤثر إيجاباً على خواصها الكهربائية حيث تزداد قدرة المواد على توصيل التيار الكهربائي, حيث تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الإلكترونية في الأجهزة الحديثة وهي ذات مواصفات تقنية عالية.

**5- الخواص الكيميائية:** إذا كانت الجسيمات النانوية متجانسة وبنفس الحجم فإن تفاعلها

يزداد. [85]

## 12-2 الأغشية الرقيقة (Thin Films)

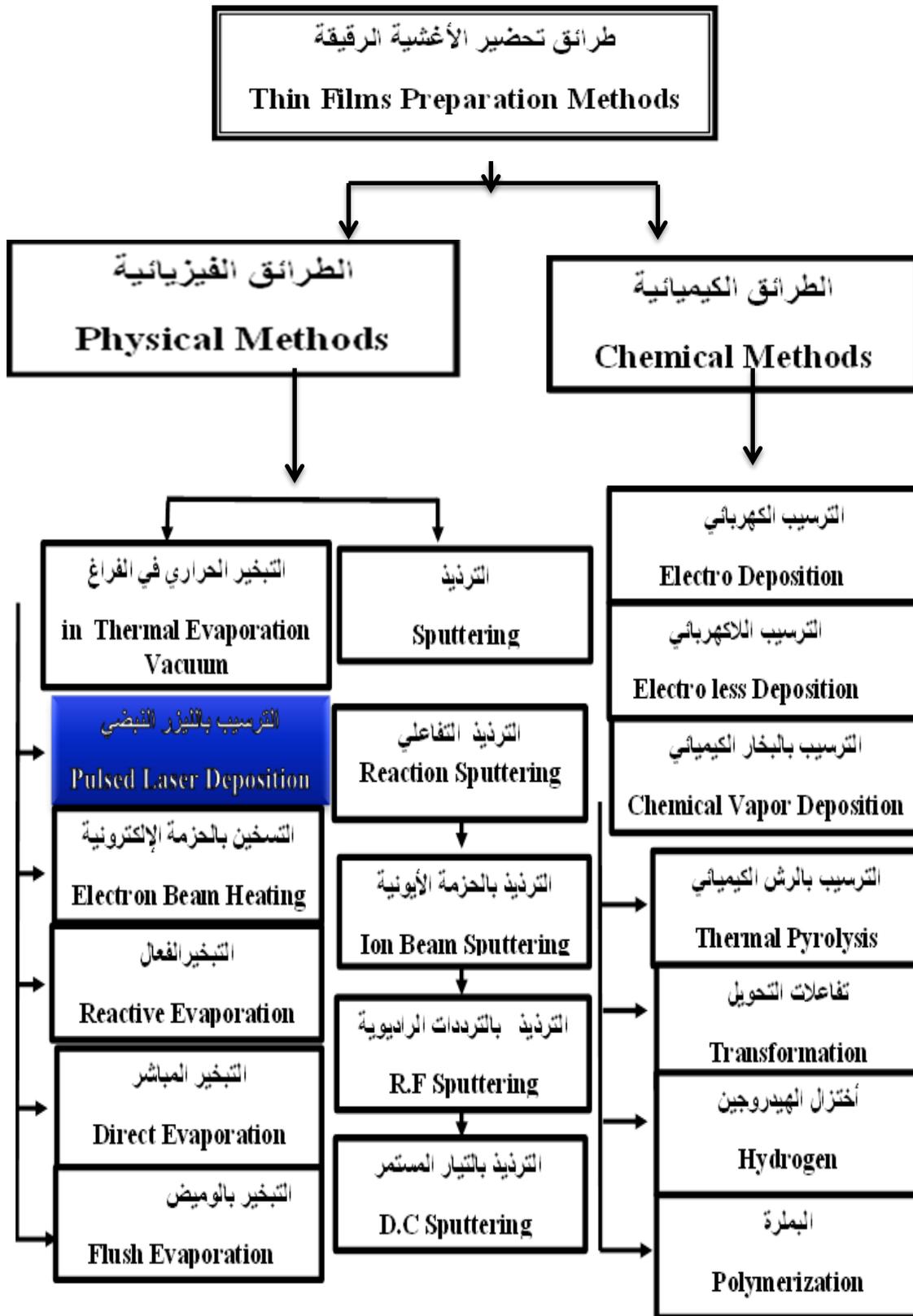
مصطلح الأغشية الرقيقة يستخدم لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة سمكها أقل من مايكرو متر واحد، أو عدة نانومترات، إذا أنها رقيقة وهشة إذا يتم ترسيبها على مادة صلبة مثل السيلكون أو الزجاج أو بعض الأملاح أو بعض البوليمرات، تتميز الأغشية الرقيقة بخصائص تختلف عن الخصائص المكونة لها وهذه الخصائص هي فيزيائية، في حالتها الحجمية، ويتم تحضير أغلب المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة وهي من التقنيات المهمة من أجل الحصول على صفات جديدة، من الصعب تحسسها ومشاهدتها بشكلها الكتلي الطبيعي [86].

الاجشية الرقيقة لها خصائص ومميزات غير موجودة في تراكيب المواد الأخرى ، السبب الذي جعل تركيبها فيزيائيا فريدا ينافس تركيب احادية البلورة احيانا ويوقها احيانا اخرى هو سمكها الصغير جدا وكبر نسبة السطح الى الحجم وتمتاز الاجشية بخصائص المواد التي تكونها وهي في حالتها الحجمية [87] .

### 2-12-1 طرق تحضير الاجشية الرقيقة

ان طرق تحضير الاجشية الرقيقة طورت واصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ، وهناك عدة طرق ولكل طريقة مميزاتا وخصوصياتها لتؤدي العمل الذي استعملت من أجله ، أن افضل طريقة لتحضير الغشاء يركز على عوامل مهمة مثل مجال استعمال الغشاء ونوع المواد المستعملة في التحضير وكلفة التحضير [87-89].

حيث يوضح الشكل (2-8) مخطط لبعض الطرق المستخدمة في تحضير الاجشية الرقيقة ، وكذلك تم استخدام طريقة الترسيب بالليزر النبضي في البحث



الشكل (2-11) يوضح مخطط تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [89-90]

**13-2 الخواص التركيبية (Structural Properties)**

تعتبر تقنية قياسية لدراسة الخواص و المميزات التركيبية لأشباه الموصلات وغيرها من المواد هي تحليلات حيود النيوترون ، حيود الأشعة السينية ، واطياف رامان ، حيود الإلكترون ، تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) . هذه التقنيات استخدمت للحصول على معلومات تركيبية مثل الحالة البلورية (مثل المادة البلورية ، متعددة التبلور ، عشوائية ) ، الاجهاد الحاصل في المادة ، العيوب البلورية وتحويلات الطور . التراكيب البلورية تحليلاتها لها أهمية في وصف المادة بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية مثل التحليلات النموذجية ، وتوجد تقنيات أخرى مثل حيود الإلكترون والنيوترون . المعلومات التي نحصل عليها من انماط الحيود هي نوع الشبكة البلورية ، الفاصلة ( $d_{hkl}$ ) حجم التبلور ، معلومات الشبكة [91].

**1-13-2 حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction) :**

قياسات حيود الأشعة السينية تستخدم لغرض توضيح الخواص التركيبية ، نمو وطبيعة الغشاء المرسب ، أو المسحوق . حجم التبلور في معادلة شيرر يلعب دورا مهما في خواص المادة [92]

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos \theta \dots \dots \dots (6-2)$$

(D) تمثل متوسط الحجم البلوري والذي احيانا يكون مساوي او اصغر من الحجم الحبيبي

( $\beta$ ) تمثل منتصف العرض عند اعظم شدة ( $\pi * 180$  FWHM)

( $\lambda$ ) تمثل الطول الموجي للأشعة السينية (X-Ray)

( $\theta$ ) تمثل زاوية براك

معادلة شيرر تستخدم مع الجزيئات التي تكون في المقياس النانوي ، ولا يمكن تطبيقها على الحبيبات الاكبر من (0.1 مايكرو متر) .

ثابت الشبكة a يحسب لوحدة الخلية من خلال العلاقة التالية [92] :

$$a = dhkl [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \dots \dots \dots (7 - 2)$$

(d) تمثل المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية ويمكن حسابها من خلال العلاقة التالية :

$$dhkl = n\lambda/2\sin\theta \dots\dots\dots(8-2)$$

اذ ان h , k , l هي معاملات ميلر .

يمكن حساب قيم الاجهاد من خلال العلاقة التالية [93]:

$$\varepsilon = \beta \frac{\cos\theta}{4} \dots\dots\dots(9 - 2)$$

كثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) هي طول خطوط الانخلاعات لكل وحدة حجم للبلورة (هي كمية العيوب في العينة) وتعطى بالعلاقة التالية [93]:

$$\delta = \frac{15\varepsilon}{aD} \dots\dots\dots(10 - 2)$$

### 2-13-2 المجهر الالكتروني الماسح (SEM) :

المجهر الالكتروني الماسح نوع من انواع المجهر الالكتروني الذي تظهر صورة العينة من خلال المسح باستخدام حزمة من الالكترونات المركزة . تفاعل الذرات مع الالكترونات في العينة . تظهر اشارات مختلفة فيها معلومات تضاريس السطح وتكوينة . بأستخدام المسح النقطي يتم مسح شعاع الالكترون من خلال جمع موقع الشعاع مع الاشارة للحصول على الصورة [94].

يتحقق ذلك بشكل جيدا عند البعد 1nm . العينات عند التفريغ العالي وعند التفريغ المنخفض يمكن مشاهدتها وكذلك في مجموعه واسعة من درجات الحرارة المرتفعة او المنخفضة جدا .المجهر الالكتروني الماسح الاكثر استخداما يعتمد اسلوب الكشف عن الالكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات متهيجة بواسطة شعاع الالكترونات . الالكترونات الثانوية التي تم اكتشافها تعتمد على تضاريس العينة . من خلال مسح العينة وجمع الالكترونات الثانوية التي نبعثت باستخدام كاشف خاص ، من خلالها يتم إنشاء صورة عرض تضاريس السطح [95] .

## 14-2 الخواص البصرية (Optical Properties)

### 1-14-2 النفاذية (Transmittance)

النفاذية هي النسبة بين شدة الشعاع النافذ الى شدة الشعاع الساقط والنسبة  $(I/I_0)$  تعرف بالنفاذية وتعطى بالمعادلة التالية [96] :

$$T=I/I_0 = e^{-\alpha t} \dots\dots\dots(2-12)$$

t هو سمك المادة (cm)،  $(\alpha)$  معامل الامتصاص  $(\text{cm}^{-1})$  .

### 2-14-2 معامل الامتصاص (Absorption Coefficient)

يحسب معامل الامتصاص من خلال المعادلة الآتية [97] :

$$\alpha t = 2.303 \log I/I_0 \dots\dots\dots(2-13)$$

قيمة الامتصاصية (A) تمثلها  $\log I/I_0$  ، امتصاص المادة للأشعة الساقطة ونشاطها الإلكتروني يؤدي الى تفكك جزيئاتها ، قيمة الطاقة الممتصة اذا كانت اكبر من قيمة تفكك احد الاواصر او انتقالها الى مستوي الطاقة الاعلى تزداد احتمالية الامتصاص بزيادة تركيز المادة في مستوي الطاقة الواطئ و زيادة عدد الفوتونات للاشعة الساقطة .

معامل الامتصاص نحصل عليه من المعادلة الآتية :

$$\alpha = 2.303(A/t) \dots\dots\dots(2-14)$$

معامل الامتصاص اذا كان  $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$  الانتقالات بالالكترونية عند الطاقات العالية ، اذا كان قيمة معامل الامتصاص  $\alpha \leq 10^4$  فإن الانتقالات الالكترونية عند الطاقات القليلة تكون غير مباشرة .

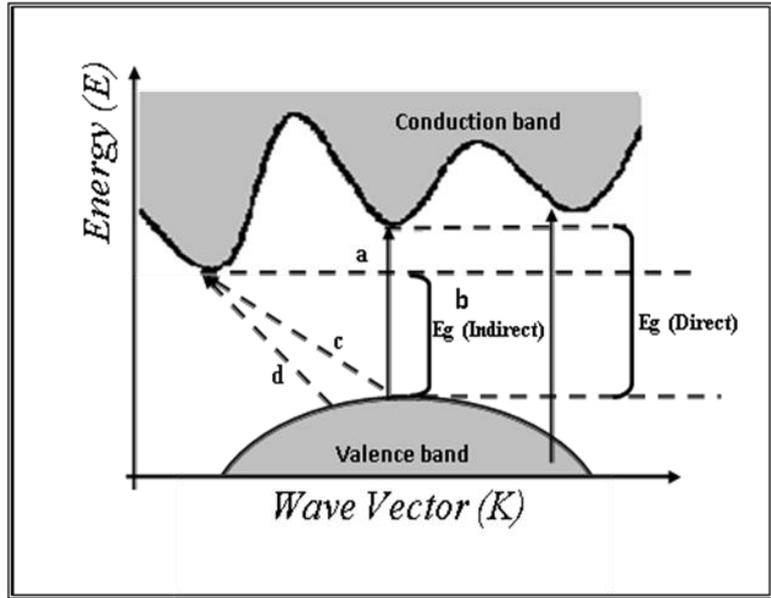
3-14-2 فجوة الطاقة البصرية (Optical energy gap)

الفسحة الموجودة بين حافة حزمة التوصيل وحافة حزمة التكافؤ تعرف بفجوة الطاقة البصرية ،  
 تحسب فجوة الطاقة البصرية من خلال المعادلة التالية [98] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \dots\dots\dots(2-15)$$

حيث ان طاقة الفوتون هي (hν) ، ثابت التناسب هي (A) ، فجوة الطاقة المسموحة او الممنوعة  
 للانتقالات الالكترونية هي (E<sub>g</sub>) ، (m) ثابت يعتمد على نوع الانتقالات الالكترونية .

يكون الانتقال الالكتروني المباشر مسموح اذا كانت (m) تساوي (1/2) . عندما يكون زخم  
 الالكترونات والفجوات نفسة في كل من حزمتي التوصيل والتكافؤ تحدث فجوة الطاقة ، تنتقل  
 الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل تنتقل الالكترونات بدون تغير في  
 زخم البلورة وهذه الحالة تولد فوتونات من الالكترونات المباشرة ، اذا كانت (m) تساوي (3/2)  
 فأن هذا الانتقال من النوع المباشر الممنوع . اما اذا كانت (m) تساوي (2) فأن الانتقال غير  
 مسموح ، اما اذا كانت (m) تساوي (3) فأن الانتقال غير مباشر ممنوع . الالكترونات لا تنتقل  
 من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عندما تكون فجوة الطاقة غير مباشرة اذا لم يتغير  
 زخم البلورة [99] . يوضح الشكل (2-9) فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة



شكل (2-12) فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة [100]

### 4-14-2 معامل الانكسار (Refractive Index)

معامل الانكسار يعرف بأنه النسبة بين سرعه الضوء في الفراغ (c) الى سرعته (v) في اي وسط عند طول موجي معين . معامل الانكسار المعقد يتكون من جزء حقيقي وجزء خيالي  $N = n - ik$  [101] .

معامل الانكسار يعطى بالعلاقة التالية:

$$n = \frac{\sqrt{4R-k^2}}{\sqrt{(R-1)^2}} - \frac{R+1}{R-1} \dots\dots\dots(2-16)$$

(R) يمثل الانعكاسية ، (k) يمثل معامل الاضمحلال (Extinction Coefficient).

### 5-14-2 معامل الاضمحلال ( Extinction Coefficient )

معامل الاضمحلال يحسب من خلال المعادلة التالية [102] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(2 - 17)$$

$\lambda$  تمثل الطول الموجي لضوء الساقط .

### 6-14-2 ثابت العزل الكهربائي (Dielectric Constant)

ثابت العزل الكهربائي المعقد ومعامل الانكسار المعقد يعطى من خلال المعادلة التالية :

$$\epsilon = N^2 \dots\dots\dots(2 - 18)$$

وعند حل المعادلة نحصل على [103] :

$$(n - ik)^2 = \epsilon_1 - \epsilon_2 \dots\dots\dots(2 - 19)$$

الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي نحصل عليه من المعادلات التالية :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 , \quad \epsilon_2 = 2nk$$

الانعكاسية يمكن ان نجدها من خلال المعادلة التالية :

$$R + A + T = 1 \dots \dots \dots (2 - 20)$$

### 7-14-2 التوصيلة الضوئية (Optical Conductivity)

التوصيلة الضوئية تعرف على انها التغير في قيمة التيار في المادة نتيجة امتصاص الضوء الساقط عليها وعند تردد معين، الضوئية تغطي هنا كافة الترددات ولا تقتصر على المدى المرئي من الطيف . التوصيلية الضوئية ترتبط بسرعة الضوء من خلال المعادلة التالية [104]:

$$\alpha_{opt} = \alpha n c / 4\pi \dots \dots \dots (2-21)$$

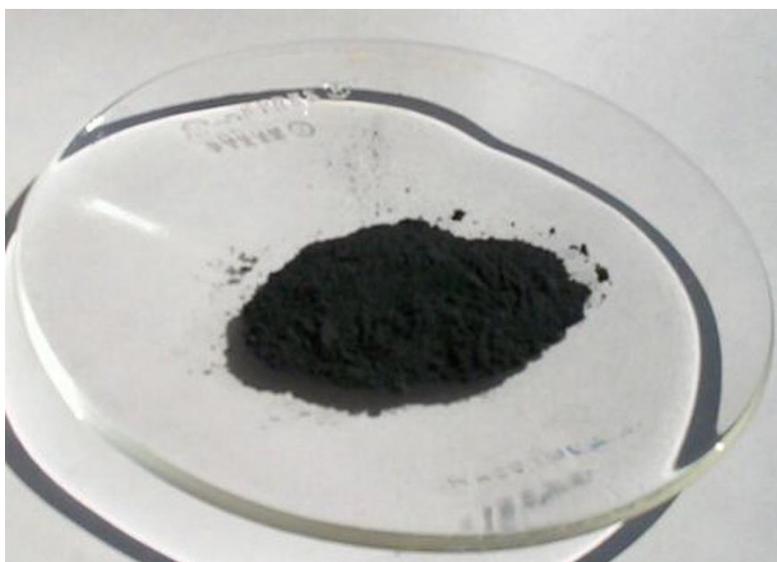
**1-3 المقدمة Introduction**

يشمل هذا الفصل وصف الاجراءات العملية التي اجريت والأجهزة التي تم استعمالها في هذا البحث ، تتضمن تهيئة مادة أكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ ) النقية والمطعمة بمادة أكسيد الكاديوم ( $CdO$ ) وتم تهيئة الارضيات الزجاجية والأقراص باستخدام منظومة الكبس الهيدروليكي واستعمال تقنية ال(LIBS) لتحضير اطياف الانبعاث من مادة أكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ ) و مادة اوكسيد الكاديوم ( $CdO$ ) النقية و المزيجات ، وتم اخذ افضل طيف انبعاث لتحضير الاغشية الرقيقة ، الاجهزة المستخدمة لأجراء القياسات التركيبية (منظومة حيود الأشعة السينية ، المجهر الالكتروني الماسح ،) و القياسات البصرية UV-Visible

**2-3 المواد المستخدمة Materials Used**

- ثنائي اوكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ )

جرت في هذه الرسالة استعمال مادة أكسيد المنغنيز ( $MnO_2$ ) كمادة جاهزة بشكل مسحوق الشكل (1-3) يوضح أكسيد المنغنيز ، من شركة ( Germany, Aldrich Chemical Company ,Inc. ) نقاوتها (99.9%) ثم تم كبسها بواسطة المكبس الهيدروليكي .



الشكل (1-3) يمثل مسحوق اوكسيد المنغنيز النقي

**- اوكسيد الكاديوم (CdO)**

تم استخدام مادة اوكسيد الكاديوم (CdO) كمادة جاهزة بشكل مسحوق الشكل (2-3) يوضح أوكسيد الكاديوم النقي ، من شركة (Germany, Aldrich Chemical Company ,Inc) نقاوتها (99.9%) ثم تم كبسها بواسطة المكبس الهيدروليكي .



الشكل (2-3) يمثل مسحوق أوكسيد الكاديوم النقي

تم مزج العينات وبنسب وزنية مختلفة اذ تم مزج (50%) من مادة اوكسيد المنغنيز مع (50%) من مادة اوكسيد الكاديوم تم مزجها بشكل جيد بأستخدام هاون فخاري كما في الشكل (3-3)، وبنفس الطريقة تم تحضير بقية المزيجات (65% من مادة اوكسيد المنغنيز مع 35% من مادة اوكسيد الكاديوم ، و 35% من مادة ثنائي اوكسيد المنغنيز مع 65% من مادة اوكسيد الكاديوم ، و 80% من مادة ثنائي اوكسيد المنغنيز مع 20% من مادة اوكسيد الكاديوم، و 20% من مادة ثنائي اوكسيد المنغنيز مع 80% من مادة أوكسيد الكاديوم )



شكل (3-3) مزج وتنعيم المسحوق باستخدام أداة المعدن الفخاري .

### 3-3 كبس العينات Samples Compression

تم كبس المسحوق من مادة ثنائي اوكسيد المنغنيز ومادة اوكسيد الكاديوم، النقية والتي تم مزجها على شكل اقراص (Pellets) باستخدام المكبس الهيدروليكي المصنوع في الصين ، الضغط المسلط (4 طن) لمدة 10 دقائق ، هذا المكبس مكون من قالب صغير توضع به المادة المراد كبسها ، لوقاية المستخدم من تصدع القالب يحاط المكبس بمانع زجاجي سميك ، الزيت الهيدروليكي الموجود في المكبس يعمل على زيادة الضغط الذي يمكن قراءته عند تحريك عتله تصعيد الضغط باستخدام العداد ، يستعمل قوالب من الفولاذ حسب ابعاد العينة المطلوبة اذ كان سمك القرص للمادة النقية وللمزيجات بحدود (4 ملم ) وبقطر (3سم) وهذا يؤدي الى استخدام كلا سطحي الاقراص المكبوسة في عمليات الترسيب يوضح الشكل (3-4) صورة المكبس الهيدروليكي .

بعد الكبس نعرض الاقراص الى نبضات ليزر لقياس طيف الانبعاث الناتج باستخدام تقنية ( LIBS ) .

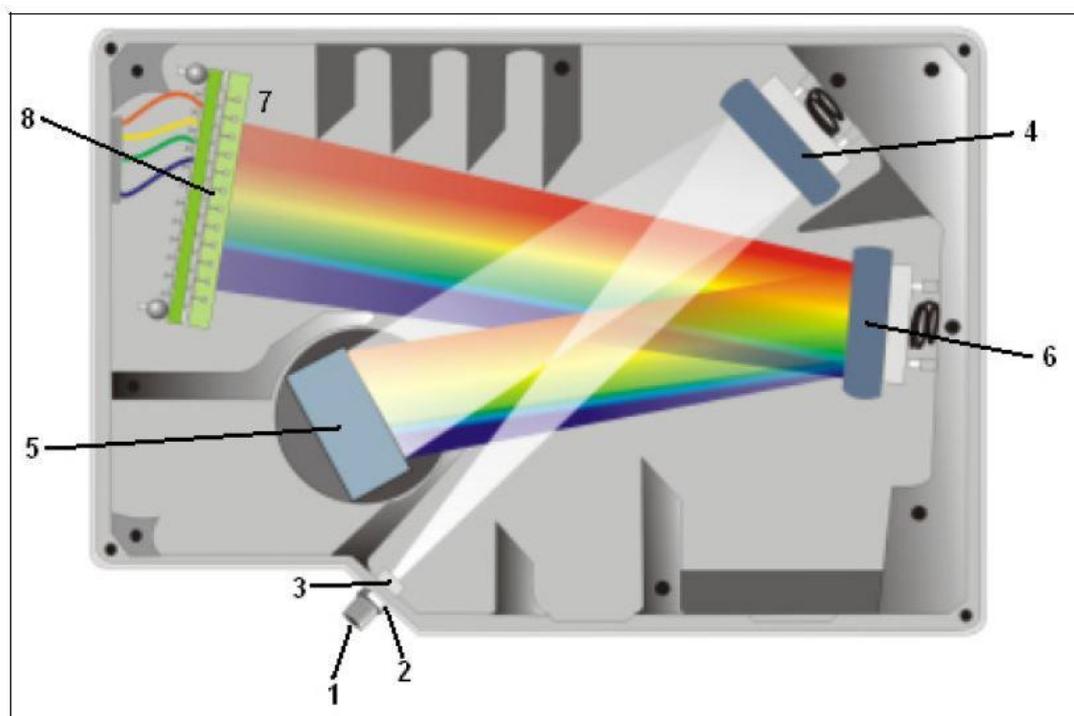


الشكل (4-3) يمثل المكبس الهيدروليكي المستخدم في عملية تحضير الاقراص.

#### 4-3 الخطوات العملية لتشغيل تقنية LIBS

تعتبر تقنية LIBS من التقنيات الحديثة التي تم تصميمها للكشف عن أطياف انبعاث البلازما المحتثة من الاهداف المحضرة بعد تعرضها لنبضة الليزر ، اذ تتكون المنظومة من ( ليزر نبضي ،عدسة لامة، ليف بصري، CCD كامرة ، جهاز كومبيوتر). استخدم ليزر Nd-YAG ومفتاح عامل النوعية سلبي يعمل بطول موجة اساسي (1065nm) وبمدة نبضة (10ns) تستخدم لتوليد البلازما ، حيث تم استخدام طاقة ليزر (100mJ) وطاقات اخرى تحت نفس الظروف. وكذلك عدسة اللامة ذات بعد بؤري (10cm) لتبئير نبضة الليزر على العينة ، القطر يقل من (5mm) من رأس الليزر الى (0.027mm) على العينة. ويتم وضع الهدف في حامل العينة ، المسافة بين عدسة التبئير والعينة كانت بنفس البعد البؤري للعدسة (10cm) الليف البصري تم وضعه وضبطه بزاوية 45 درجة مع محور الليزر ، وبمسافة (5cm) عن العينة ،العدسة اللامة - الموضوعه بمدخل الألياف الضوئية - تقوم بجمع وتركيز انبعاث البلازما في فتحة الألياف الضوئية ، والتي يبلغ قطرها (NA =0.22/200 μm) .

بالمقابل ، الياف انبعاث البلازما تقدم الى الشق داخل محلل الطيف نموذج ( Spectra View ) (2100) ، مع مستشعر جهاز من السيليكون المشحون (Si-CCD) ، اذ يتكون من مجموعة من اجهزة الكشف لتسجيل الخطوط الطيفية ب (600 Lines / mm) حز ، اذ يعمل على تشتت الضوء وفق الطول الموجي الذي تم عكسه بواسطة المرايا لاكتشاف وتحويل الاشارات الضوئية الى رقمية كما في الشكل (5-3) . بعدها يقوم البرنامج (Visual Spectra 2.1) بتحويل الاشارات الرقمية ، والكشف عن الخطوط الطيفية للمواد داخل الهدف . تم تسجيل الطيف بدقة (0.8nm) على مدى أطوال موجية (200-900nm) . باستعمال قاعدة البيانات (NIST) تم التحقق من جميع البيانات الطيفية .



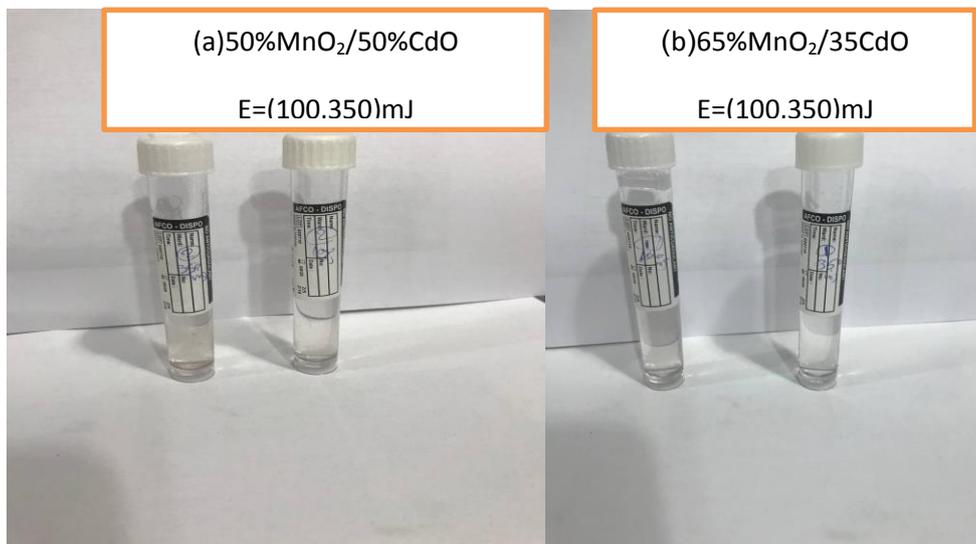
الشكل (5-3) التصميم الداخلي لمحلل الطيف البصري

### 5-3 منظومة القشط بالليزر النبضي (Laser Ablation System Pulse)

تم اجراء عملية الاستئصال لأهداف قرصية للمزيجات التي تم ذكرها في البند (3-3) والتي قطرها (3cm) وسمكها (4mm) ، تم تنظيفها بكحول الأيثانول قبل وضعها في الماء منزوع الايونات مرتين بواسطة أنبوبة زجاجية .

تم استخدام ليزر Nd-YAG الذي يعمل بتقنية (Q-Switched Laser) لتوليد ليزر عند التوافقية الثانية من نموذج (HUAFEI) بطاقة نبضة (100, 150, 250, 350)mJ وتردد (1Hz) لليزر (Nd:YAG) الطول الموجي له (532nm) تم استخدامه في عملية القشط ، من أجل الحصول على محلول نانوي غروي للمزيجات (أكسيد المنغنيز/ أكسيد الكاديوم) ، تم وضع القرص في (2ml) من الماء المنزوع الأيونات في أنبوبة زجاجية ، وتم قصفها بالليزر النبضي عدد النبضات (600 pulses) وقطر الحزمة الفعال (1mm) ، تم الحصول على قطر الحزمة بواسطة عدسة مكثفة بعدها البؤري (10cm) لتبئير حزمة الليزر على القرص بواسطة دليل التبئير بطول موجي (632.8nm) .

الشكل (6-3) يوضح صورة للمحاليل النانوية للمزيجات ( $\text{CdO} / \text{MnO}_2$ ) بنسب وزنية مختلفة .



الشكل (6-3) المحاليل النانوية للمزيجات ( $\text{CdO}/\text{MnO}_2$ ) بنسب وزنية (a)  $50\%\text{MnO}_2/50\%\text{CdO}$  عند  $E=(100,350)\text{nm}$

(b)  $65\%\text{MnO}_2/35\text{CdO}$  عند  $E=100,350\text{mJ}$

### 6-3 منظومة الترسيب بالليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition System)

منظومة الترسيب بالليزر النبضي مكون من عدة أجزاء رتبت حتى يتم الاستفادة منها في تحضير أغشية رقيقة رسبت على قواعد مختلفة ، المنظومة تتألف مما يأتي :

1- حجرة الفراغ (Vacuum Chamber)

2- مضخة التفريغ الدوراني (Rotary Pump)

3- مضخة التفريغ الانتشاري (Diffusion Pump)

4 - مراقبة الضغط (Pressure Monitoring)

5- مقياس درجة الحرارة الرقمي

### 7-3 تحضير الاغشية الرقيقة ل (MnO<sub>2</sub>/CdO) بطريقة الترسيب بالليزر النبضي

#### Preparation of thin films of(MnO<sub>2</sub>/ CdO) using Pulsed Laser Deposition

تم تحضير أغشية رقيقة بترسيب مادة أكسيد الكاديوم المطعمة بمادة أكسيد المنغنيز بنسبة (50%) من كل مادة ، وكذلك ترسيبها بنسبة (65% من مادة أكسيد المنغنيز و 35% من مادة أكسيد الكاديوم) (تم اختيار هذه النسبة لان من خلالها تم الحصول على افضل طيف انبعاث) ، رسبت بطريقة الترسيب بالليزر النبضي على الارضيات الزجاجية التي هيئات لتحضير الأغشية الرقيقة ، تم اتباع عدة خطوات لتحضير الغشاء بصورة متجانسة مثل تنظيف منظومة الترسيب بشكل جيد بالاستيتون بالكامل ، لتخلص من الغبار والشوائب العالقة بها يتم مسحها وتنظيفها بقطعة قماش نظيفة وناعمة لكي تكون مهيئة للترسيب ، بعدها توضع القاعدة الزجاجية على حامل القواعد الزجاجية ، سطح القاعدة يكون موازي لسطح الهدف دائما يكون قرص (MnO<sub>2</sub>/CdO) يوضع على حامل الهدف الدوار ، المسافة بينهما تم ضبطها بمقدار (3.5cm) ثابتة لجميع العينات وتم اختيار هذه المسافة للحصول على أفضل غشاء متجانس .

يتم تركيز شعاع الليزر (نيوديميوم -ياك) (Nd:YAG) بطول موجي (1064nm) لمضاعفة التردد وتنصيف الطول الموجي للحصول على طول موجي (532nm) يستخدم بلورة بصرية لاخطية ، والعدسة المستخدمة ذات بعد بؤري حوالي (30cm) لتبثير شعاع الليزر بأستخدام ليزر الهليوم نيون المرئي وهذا يحاكي شعاع الليزر المستخدم لغرض الترسيب ويمر من خلال نافذة بصرية لحجرة الترسيب لسماح بمرور شعاع الليزر الى داخل حجرة الترسيب على سطح الهدف الدوار بزواوية 45 ° تقريبا بعدها تم غلق حجرة الفراغ (Vacuum Chamber) وصمامات منظومة الترسيب جميعها بعد ذلك تبدأ عملية تفريغ المنظومة من الهواء الى ضغط ملائم (10<sup>-3</sup> mbar) بواسطة مضخة التفريغ الانتشاري .

وتم تسخين القاعدة الى (250C°) باستخدام مصباح الهلوجين وهذه ثابتة لجميع العينات المرسبة لتحسين التصاقه المواد المرسبه وكذلك لضمان التخلص من تغير درجة الحرارة وذلك لان لها تأثير كبير على تجانس وسمك الاغشية الرقيقة وتماسكها . وهذا يعتبر جزء مهم لمنظومة الترسيب المستخدمة في البحث ، وكلما زادت تزداد التصاقية المواد المرسبة .

وبعد ذلك تم تسليط نبضة الليزر على الهدف بطاقة (100mJ) وباطوال موجية (1064-532) وبتردد (1Hz) مولدة حالة البلازما (Plasma plume) تحوي الجسيمات النانوية من المادة مرسبه على قواعد زجاجية .

المنظومة تترك لمدة (15 min) بعد اكمال عملية الترسيب حتى تبرد ويتم الحصول على أغشية غير مؤكسدة تتكرر هذه العملية باختلاف معلمات الليزر المذكورة اعلاه بعدها يدرس تأثير معلمات الليزر (نبضة الليزر ، الطاقة ، الطول الموجي ) على الخواص البصرية والتركيبية لأغشية (MnO<sub>2</sub>/CdO) النقية والمطعمة .

### 8-3 فحص الاغشية الرقيقة (Thin Film Examinations)

#### 1-8-3 فحص حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction (XRD) Examination)

تقنيه حيود الاشعة السينية تستعمل لغرض معرفة نوعية التركيب البلوري لمادة ( MnO<sub>2</sub>) المطعمة بمادة (CdO) اذ تم فحص العينات بجهاز (XR-DIFRACTOMETER / 6000) نوعها (Shimadzu) ذو مواصفات ، الشكل (7-3) يوضح مواصفات الجهاز

الهدف ( نحاس )

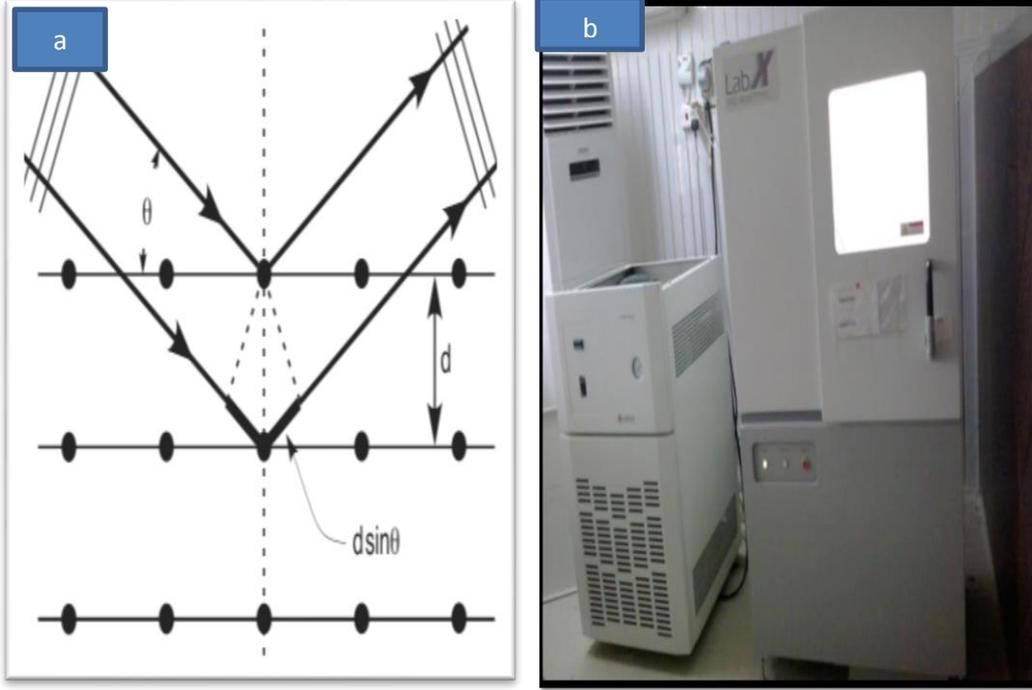
الطول الموجي ( 1.5406 Å )

الفولتية ( 40Kv )

التيار ( 30mA )

المدى : 20 - 70 deg

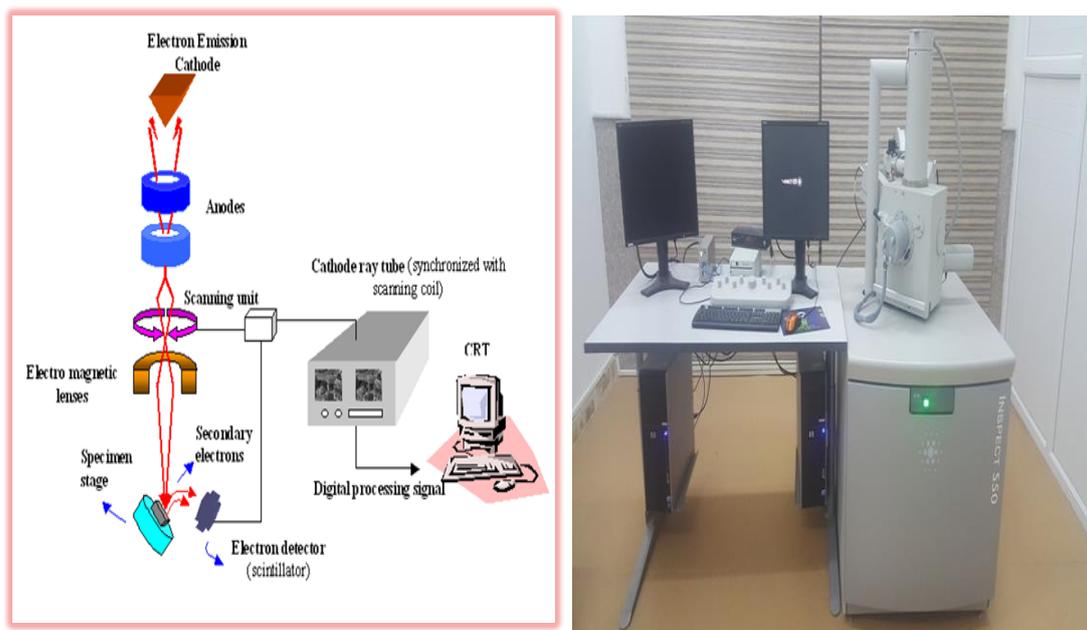
والشكل (a-7-3) مخطط جهاز حيود الأشعة السينية ، (b-7-3) جهاز حيود الاشعة السينية



الشكل (7-3) (a) مخطط جهاز حيود الأشعة السينية (b) جهاز حيود الأشعة السينية

### 2-8-3 المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

المجهر الإلكتروني الماسح يستخدم لبيان التجمعات النانوية وأشكالها ، مصنع من شركة (INSPECT) نوعه 550 الألمانية ، والشكل (a-9-3) يوضح مخطط المجهر الإلكتروني الماسح ، الشكل (b-9-3) يوضح منظومة المجهر الإلكتروني الماسح

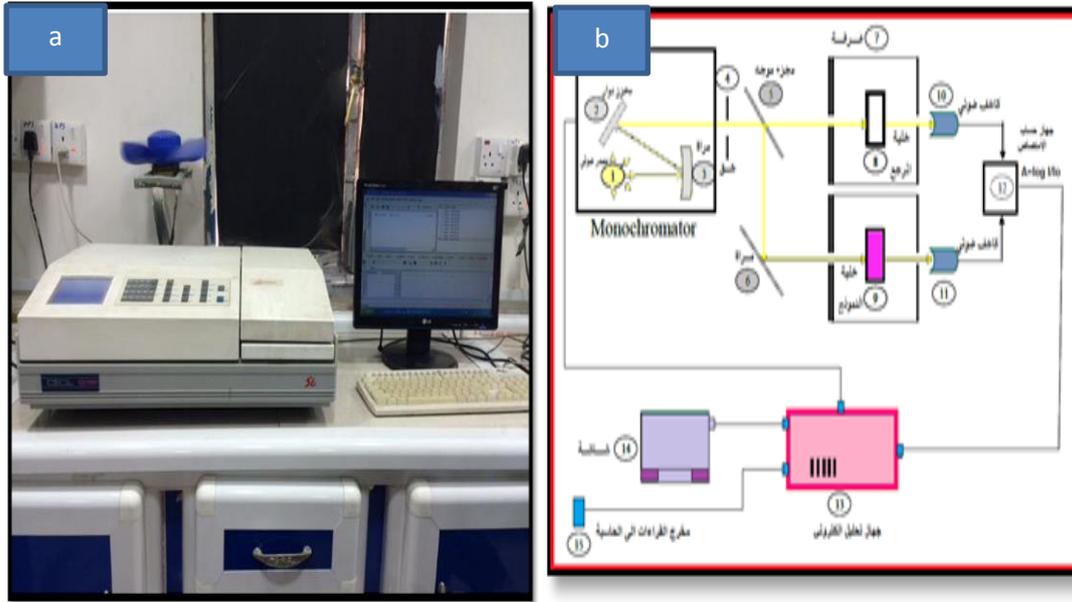


الشكل (8-3) (a) مخطط المجهر الالكتروني الماسح (SEM) (b) منظومة المجهر الالكتروني الماسح

### 3-9-3 مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Vis)

تم قياس الحزمة الطيفية المزدوجة (UV-Visible) ، ( ENGLAND ) ( CECIL CE ) ( 7200 ) ، باستخدام منظومة مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية وذلك بوضع المحاليل النانوية الغروية بشكل عمودي في أنية من الكوارتز بعد اجراء تصفير الجهاز وعملية المعايرة ، واستخدم برنامج (Excel) لايجاد المعلومات البصرية باستخدام جهاز الحاسوب ،

الشكل (a-10-3) يوضح مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية ، الشكل (b-10-3) يوضح مخطط مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية .



الشكل (3-9) (a) يمثل مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية، (b) مخطط مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية

## 1-4 المقدمة Introduction

في هذا الفصل تم تحليل جميع البيانات للاطياف المسجلة ، وتم حساب معلمات البلازما (درجة حرارة الالكترونات وتردد البلازما وكثافة الالكترونات و طول ديبراي وعدد الجسيمات ) وتم مقارنة الطيف الناتج ، بواسطة محلل الطيف البصري ، لكل العناصر بمعايير NIST والتي هي بصمة كل عنصر . وكذلك تضمن هذا الفصل عرض لنتائج القياسات المتعلقة بدراسة الخواص البصرية والتركيبية لأغشية مزيج ( CdO ) / (MnO<sub>2</sub>) بنسب وزنية مختلفة . ومن ثم مناقشتها .

## 2-4 الخواص البصرية

### 1-2-4 طيف الانبعاث البصري وحساب معلمات البلازما

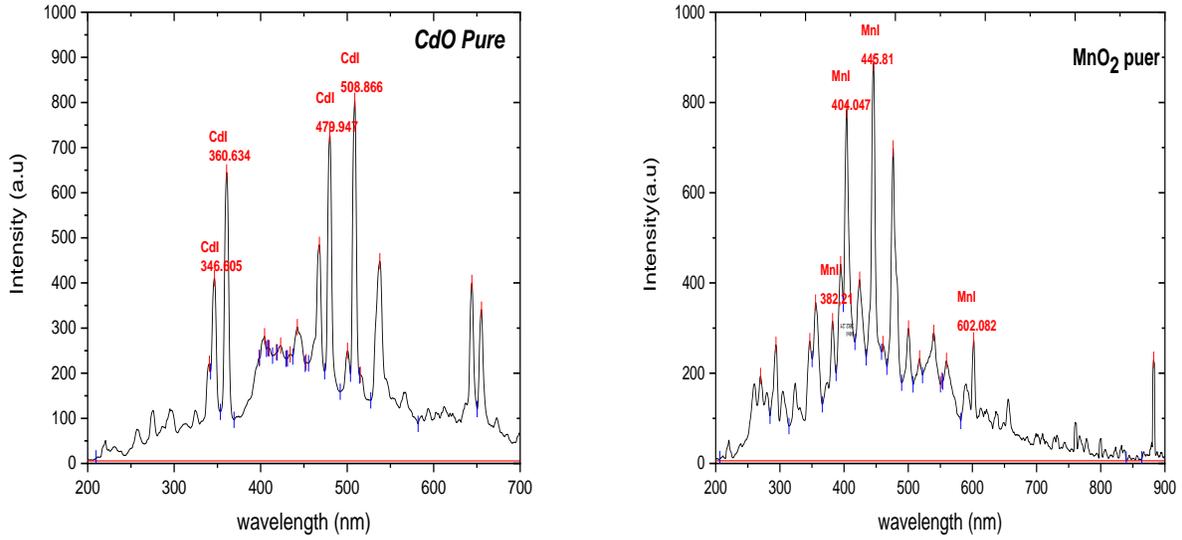
ان المعرفة الدقيقة لدرجة حرارة وكثافة الالكترونات من الامور المهمة لتقدير فعالية البلازما. يمكن فهم عملية التحلل والتأين والأثارة بالبلازما من خلال معلماتها الاساسية. من خلال نظرية التحليل الطيفي للانبعاثات الذرية تم تقدير البلازما بشكل عام بواسطة شدة الانبعاثات النسبية للخطوط الطيفية وكذلك فإن شدة الانبعاث الطيفي المنبعث هي مقياس مستوى الطاقة المقابل لنوع معين في البلازما . يتم تحديد كل الأطوال الموجية التي تشير اليها الخطوط الطيفية في المنطقة الطيفية ((200-900nm) لحساب درجة حرارة وكثافة الالكترونات في حالة التوازن الحراري (LTE) .

تم تسجيل طيف الانبعاث بواسطة محلل الطيف البصري وبعدها تسجيل جميع المعلومات المتعلقة بالكثافة المنبعثة من مستويات متهيجة متعددة . ان الشرط الذي يتطلب تهيج الحالة الذرية والأيونية يتم عن طريق تأثر المادة بفعل طاقة نبضة الليزر الساقطة على الهدف بطول موجي وتردد معين .

يتم تسجيل طيف الانبعاث بواسطة محلل الطيف البصري وبعدها تسجيل جميع المعلومات المتعلقة بالكثافة المنبعثة من مستويات متهيجة متعددة حيث يتم تحليل العينات المحضرة من خلال استلام طيف البلازما وتحليله حاسوبيا والنتائج من تأثير نبضة الليزر (Nd:YAG laser) تصف العينة بنبضة مفردة واستلام الطيف المنبعث من خلال الكاشف للتعرف على الاطوال الموجية والانتقالات الطيفية ومقارنتها مع قاعدة

البيانات العالمية (LIBS) لمقارنة الأطوال الموجية للانتقالات الطيفية المستحصلة باستخدام تقنية (NIST) القياسية (لمعرفة مدى تطابقهما أو أنها تقع ضمن نسبة الخطأ المسموح بها )

بعد كبس العينات النقية لمركب اوكسيد الكاديوم وثنائي اوكسيد المنغنيز ومزيجاتهم بنسب وتراكيز وزنية مختلفة وتعرضها لنبضات ليزرية عند طاقة 100mJ وتردد 1Hz تم الحصول على اطياف الانبعاث واستلامها من خلال محلل الطيف spectra academic كما في الشكل (1-4) و(2-4)



الشكل (1-4) يوضح اطياف الانبعاث لمركب ثنائي اوكسيد المنغنيز و اوكسيد الكاديوم النقي عند طاقة ليزر (E=100mJ)

من خلال الشكل اعلاه تم اختيار مجموعة من الاطوال الموجية الخاصة بعناصر المنغنيز والكاديوم بعد الحصول على المطابقة مع قاعدة البيانات العالمية NIST ومعرفة المستويات الطاقة لها واحتمالية الانتقال لتستخدم في الحصول على معلمات البلازما لكلا العنصرين مما يعطي الوصف الدقيق لحالة البلازما الانية التي سببتها نبضة الليزر عند سقوطها على مادة الهدف من خلال طيف الانبعاث.

كما اوضحت النتائج في الجداول ادناه (1-4) و(2-4) ان انبعاث طيف المنغنيز كبير مقارنة مع طيف الكاديوم الضعيف من خلال ايجاد الاطوال الموجية المنطبقة مع بيانات NIST والتي اظهرت خطوط طيفية لكلا العنصرين في حالتهم النقية ومزيجاتهم المختارة في كل حالة وبعد المقارنة يتم معرفة مستوياتهم الطاقة المنقلة وتحديدها بصورة دقيقة لكي تعتمد في تحليل النتائج.

جدول (1-4) يوضح خطوط الطيف المنبعث لعنصر الكاديوم النقي E=100mJ (CdI)

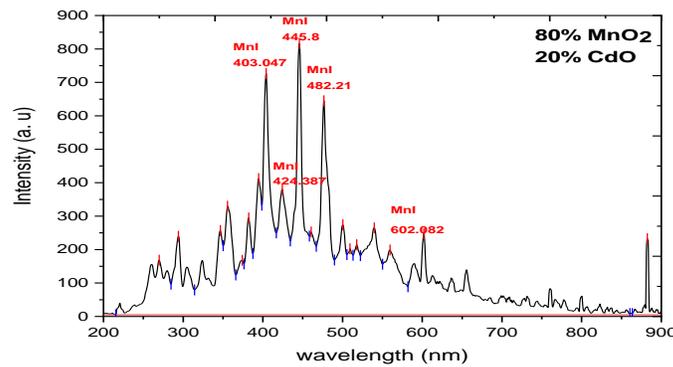
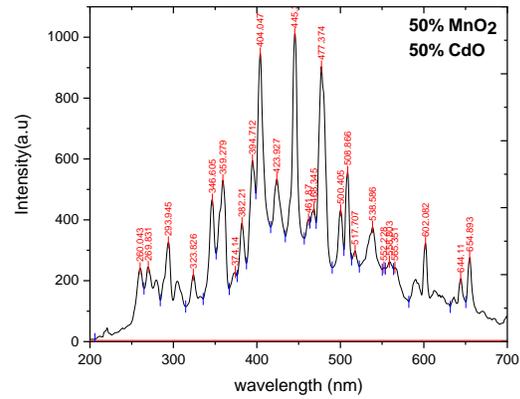
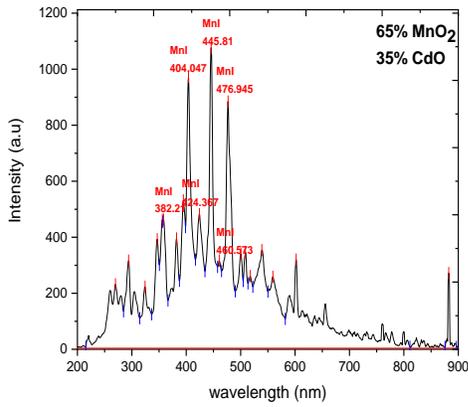
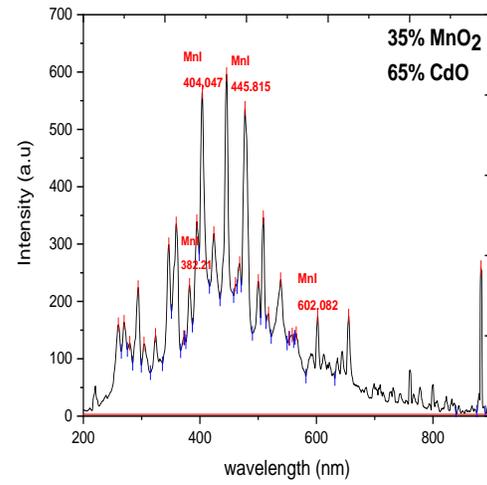
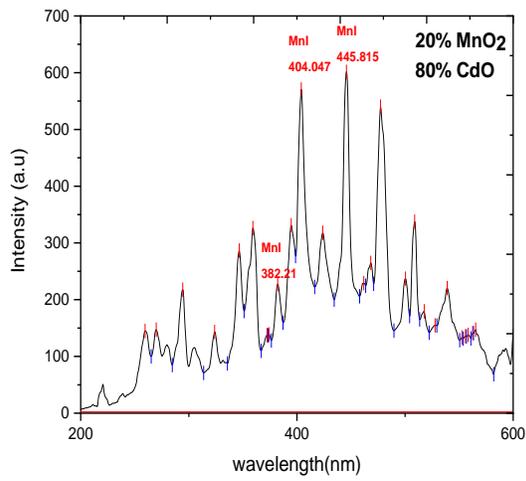
$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) العملي	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_i$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
3.46E-05	207.9796	CdI	6.00E+08	59485.868	30656.087	28829.781
3.61E-05	626.7685	CdI	9.10E+08	59515.98	31826.952	27689.028
4.80E-05	724.6746	CdI	1.20E+08	5.15E+04	30113.99	21369.99
5.09E-05	790.6055	CdI	1.70E+08	51483.98	31826.952	19657.028

جدول (2-4) يوضح خطوط الطيف المنبعث لعنصر المنغنيز النقي E=100mJ(MnI)

$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) العملي	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_i$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
3.82E-05	285.795133	MnI	1.26E+08	43595.5	17451.52	26143.98
4.04E-05	758.347482	MnI	9.90E+07	24788.05	-	24788.05
4.24E-05	382.286361	MnI	5.50E+08	46901.13	23296.67	23604.46
4.77E-05	651.952462	MnI	2.50E+08	44696.29	23719.52	20976.77
6.02E-05	238.539898	MnI	1.99E+08	41403.93	24802.25	16601.68

كذلك تم تحضير اقراص لمجموعة مزيجات من المركبين وبنسب وتراكيز وزنية مختلفة وتعريضها لنفس ظروف التجربة تحت طاقة ليزر 100mJ وتردد 1Hz وتسجيل الطيف لكل مزيج.

لوحظ وجود اطياف لعنصري المنغنيز والكاديوم وبشدهات مختلفة مما يبين تأثير تلك النسب الوزنية على خصائص الطيف الناتج حيث ان طيف المنغنيز هو الواضح في اغلب النتائج بالاعتماد على مقارنة البيانات القياسية العالمية كما في الشكل(2-4).



الشكل (2-4) يوضح اطياف الانبعاث لمزيجات مركب ثاني اوكسيد المنغنيز و اوكسيد الكاديوم (MnO<sub>2</sub>/CdO) بنسب وتراكيز وزنية مختلفة وعند طاقة ليزر (E=100mJ)

تم حساب درجة حرارة وكثافة البلازما وطول ديبراي وعدد الجسيمات وتردد البلازما بنسب تراكيز وزنية مختلفة و عند طاقة ليزر 100mJ مسلطة عليها وبتردد 1Hz من مجموعة المعلمات الخاصة بالاطيف الناتجة للمزيجات والموضحة في الجداول ادناه:

جدول (3-4): يوضح خطوط الطيف للمزيج (E=100mJ (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO)

Ratio	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) Exp.	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_{ik}$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
65%MnO <sub>2</sub> / 35%CdO	3.82E-05	389.813243	MnI	1.49E-02	43595.5	17451.52	26143.98
	4.04E-05	973.174873	MnI	3.93E-02	24788.05	-	24788.05
	4.24E-05	479.456706	MnI	2.03E-02	46901.13	23296.67	23604.46
	4.46E-05	1074.02377	MnI	4.79E-02	47212.06	2.48E+04	22423.39
	4.61E-05	311.375212	MnI	1.43E-02	44696.29	2.37E+04	20976.77
	4.77E-05	880.475382	MnI	4.20E-02	41403.93	4.80E+03	36601.88

جدول (4-4) يوضح خطوط الطيف للمزيج (E=100mJ) (50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO)

ratio	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) العملي	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_{ik}$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
50%MnO <sub>2</sub> /50%CdO	3.82E-05	378.4946 24	MnI	1.26E+08	43595.5	17451.52	26143.98
	4.04E-05	940.6338 43	MnI	9.90E+07	24788.05	-	24788.05
	4.45E-05	999.7736 28	MnI	3.70E+08	47212.06	24788.05	22424.01
	6.02E-05	310.3282 4	MnI	1.99E+08	41403.93	4.80E+03	36601.68

جدول (5-4): يوضح خطوط الطيف للمزيج (35%MnO<sub>2</sub>/65%CdO) E=100mJ

Ratio	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) العملي	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_{ik}$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
35%MnO <sub>2</sub> / 65%CdO	3.82E-05	223.23146 6	Mnl	1.26E+08	43595.5	17451.52	<b>26143.98</b>
	4.04E-05	560.35653 7	Mnl	9.90E+07	24788.05	-	<b>24788.05</b>
	4.46E-05	587.88907 8	Mnl	3.70E+08	47212.06	23296.67	<b>23915.39</b>
	6.02E-05	156.28134	Mnl	1.99E+08	41403.93	24802.25	<b>16601.68</b>

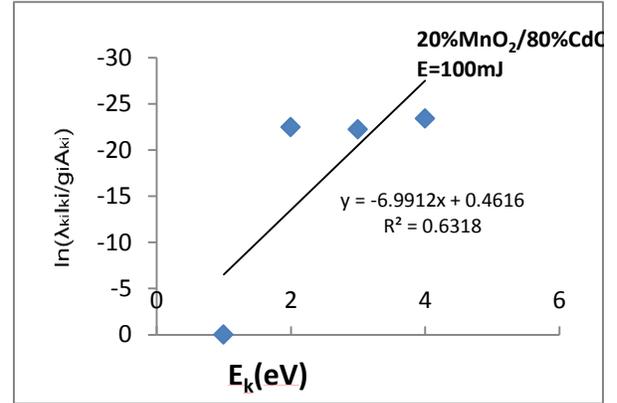
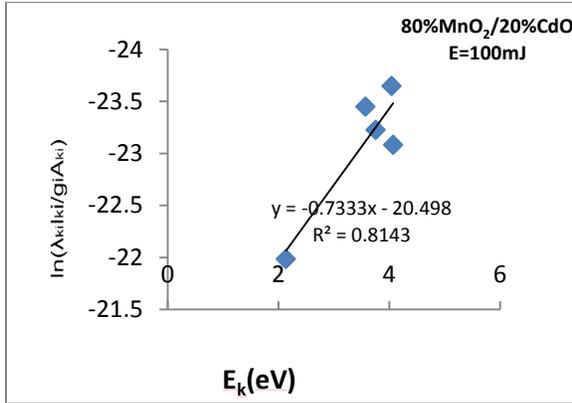
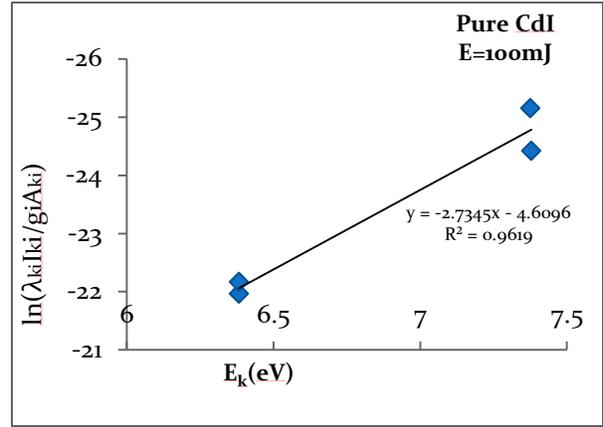
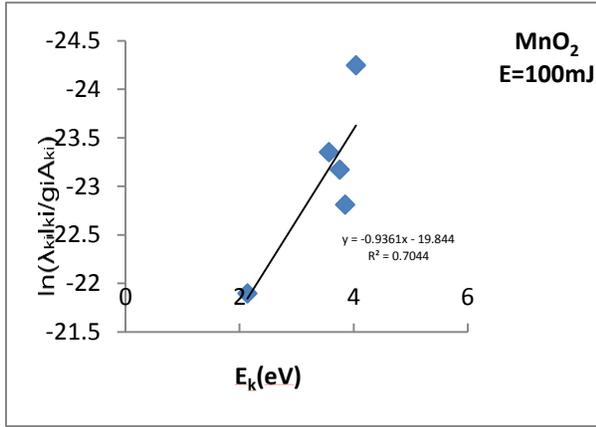
جدول (6-4): يوضح خطوط الطيف للمزيج (20%MnO<sub>2</sub>/80%CdO) E=100mJ

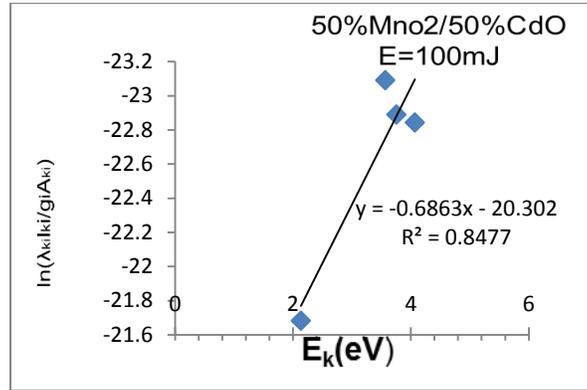
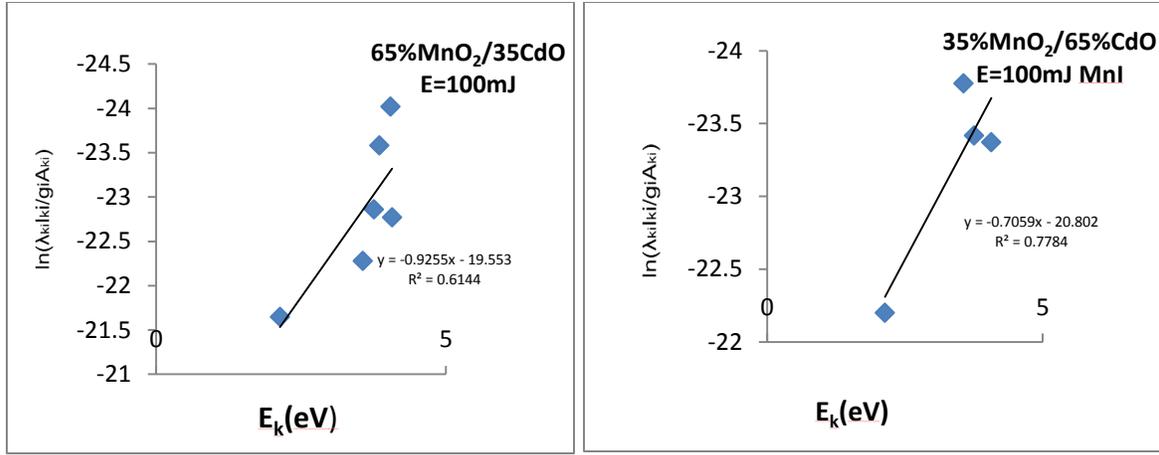
Ratio	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) Exp.	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_{ik}$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
20%MnO <sub>2</sub> /80 %CdO	3.82E-05	220.6564 8	Mnl	1.26E+08	43595.5	17451.52	<b>26143.98</b>
	4.04E-05	546.2931 52	Mnl	9.90E+07	24788.05	-	<b>24788.05</b>
	4.46E-05	580.9564 23	Mnl	3.70E+08	4.72E+04	2.48E+04	<b>22424.01</b>

جدول (7-4) يوضح خطوط الطيف للمزيج (80%MnO<sub>2</sub>/20%CdO) E=100mJ

Ratio	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> ) Exp.	Intensity (a.u)	ION	$g_i A_{ik}$	$E_k$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_k - E_i$ (cm <sup>-1</sup> )
80%MnO <sub>2</sub> /20 %CdO	3.82E-05	270.458404	Mnl	1.26E+08	43595.5	17451.52	<b>26143.98</b>
	4.04E-05	695.755518	Mnl	9.90E+07	24788.05	-	<b>24788.05</b>
	4.24E-05	695.755518	Mnl	5.50E+08	46901.13	23296.67	<b>23604.46</b>
	4.46E-05	784.889643	Mnl	3.70E+08	47212.06	2.48E+04	<b>22423.39</b>
	6.02E-05	216.977929	Mnl	1.26E+08	41403.93	4.80E+03	<b>36601.88</b>

وباستخدام النتائج اعلاه في الجداول المذكورة وتطبيق مخطط بولتزمان في حالة التوازن الحراري يتم حساب درجة حرارة الالكترونات في البلازما وباقي المعلمات باستخدام معادلات خاصة مثل طول ديبياي وتردد البلازما وعدد الجسيمات في كرة ديبياي. حيث ان درجة الحرارة هي دالة للطاقة الناتجة بفعل تأثير المادة بنبضة الليزر والتي من خلالها تتكون مادة نانوية يمكن استخدامها في تطبيقات علمية .





الشكل (3-4) يوضح حساب درجة الحرارة باستخدام طريقة Boltzmann Plot للمركبات النقية ومزيجاتها بتركيز وزنية مختلفة

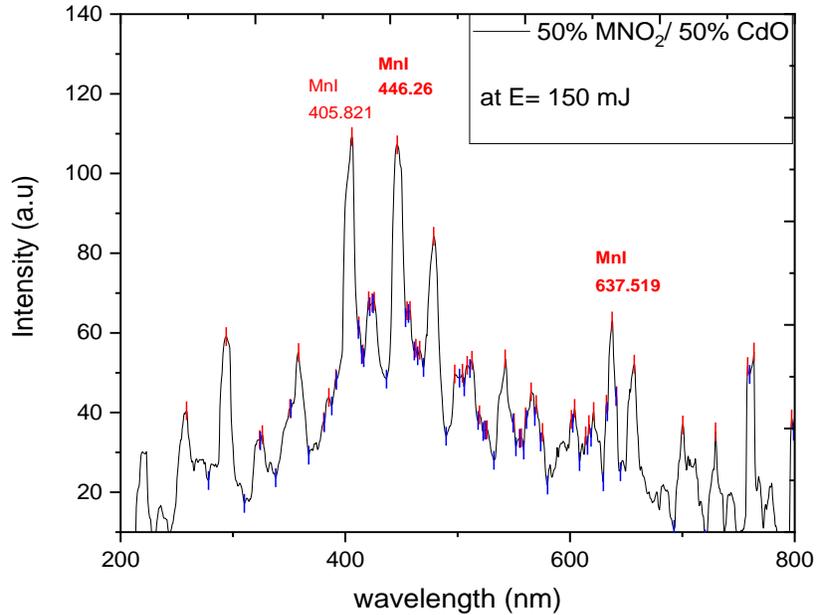
الجدول (8-4) يمثل حساب معلمات البلازما للمركبات MnO2 و CdO النقية ومزيجاتهم عند طاقة ليزر 100mJ وتردد 1MHz مثل درجة الحرارة T<sub>e</sub> وكثافة الإلكترونات n<sub>e</sub> وطول ديبي λ<sub>D</sub> وتردد البلازما و عدد الجسيمات N<sub>D</sub>.

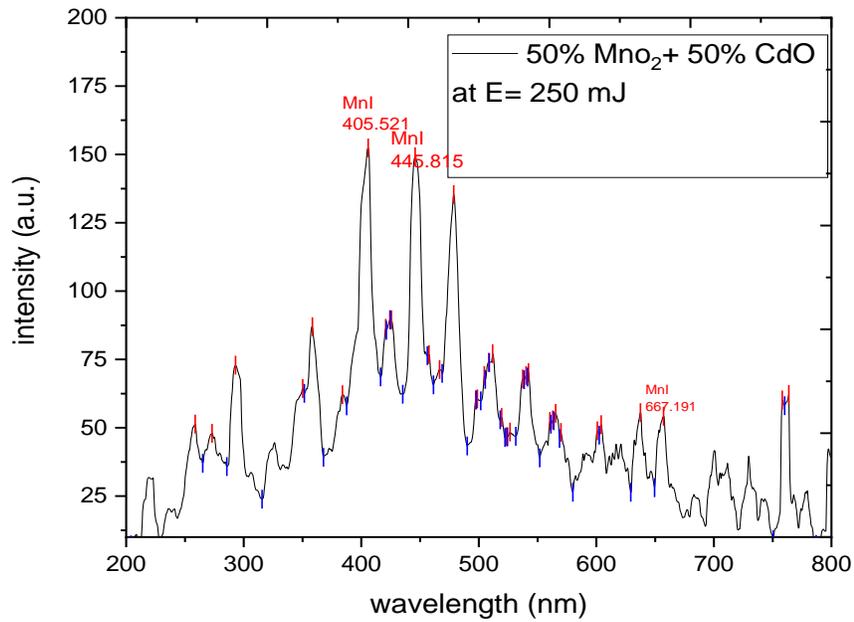
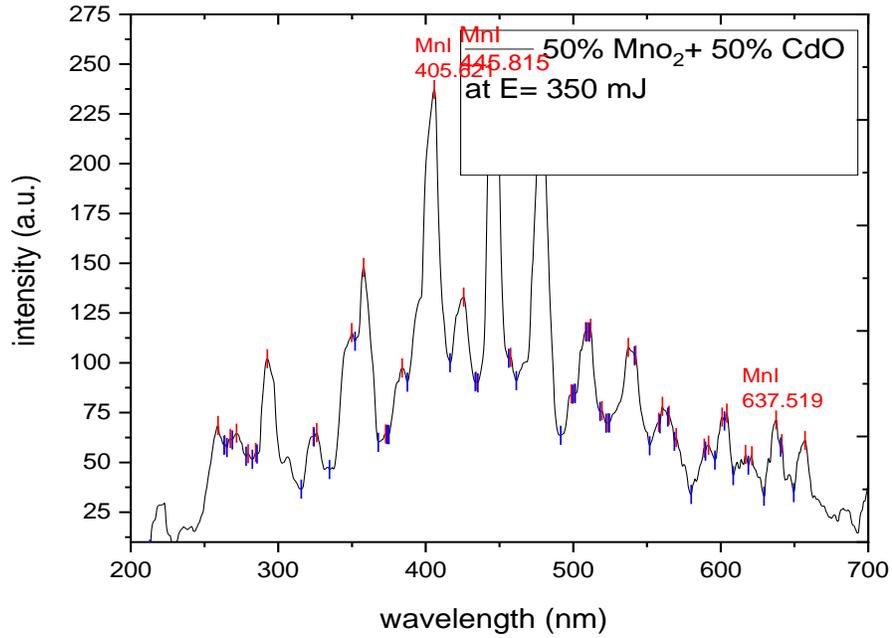
Type	%	Element	T (eV)	n <sub>e</sub> (cm <sup>-3</sup> )	λ <sub>D</sub> (cm)	ω <sub>p</sub> (Hz)	N <sub>D</sub>
MnO <sub>2</sub>	100	MnI	1.06871935	8.15E+14	2.69E-04	1.61E+09	6.64E+04
	100	CdI	0.3657	7.92e+14	1.60e-4	1.59E+09	1.36E+04
MnO <sub>2</sub> /CdO mixture	20/80	MnI	0.143098207	9.93E+14	8.93E-05	1.78E+09	2.96E+03
	65/35	MnI	1.417237829	9.39E+14	2.89E-04	1.73E+09	9.49E+04
	50/50	MnI	1.457712638	1.02E+16	8.89E-05	5.69E+09	3.00E+02
	35/65	MnI	1.080959679	1.65E+15	1.90E-04	2.29E+09	4.74E+04
	80/20	MnI	1.364282263	3.07E+15	1.57E-04	3.12E+09	4.97E+04
	35/65	Cd I	0.143634	1.41E+14	2.37E-4	6.69E+09	7.86E+03

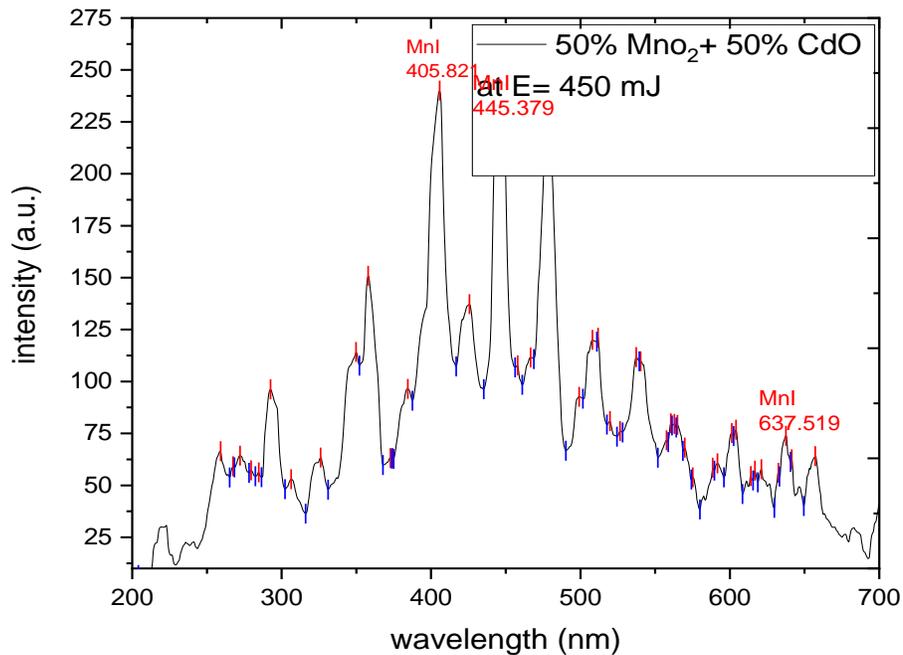
من النتائج المدرجة في جدول القياس لحساب معلمات البلازما نلاحظ افضل نسبة للمزيجات كانت عند 50% لكليهما وهذه النتيجة من الدلائل المهمة في معرفة وتشخيص البلازما المتكونة بفعل نبضات الليزر الساقطة على الهدف حيث كانت اعلى درجة حرارة بحدود 1.45eV وكثافة الكترونات ( $1.02 \times 10^{16}$ ) لكل سنتيمتر مكعب ممايساعد على الحصول اغشية وجسيمات نانوية واضحة المعالم وخاصة عند استخدام اكثر من نوع من المركبات لانتاج مادة نانوية يمكن ترسيبها وبالتالي الحصول على اغشية رقيقة جيدة

وكذلك تم حساب معلمات البلازما بتغير طاقة الليزر (150-250-350-450)mJ للمزيجات (50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO , 65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO) من خلال اطياف الانبعاث المسجلة كما في

الشكل(4-4)







الاشكال (4-4) تمثل اطيف الانبعاث للمزيج (50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO) بتغير طاقة الليزر (150 - 250 -350 -) mJ (450)

#### جدول (9-4) حساب معلمات البلازما للمزيج (50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO) بتغير طاقة الليزر

Element type	Laser energy(mJ)	T <sub>e</sub> (eV)	n <sub>e</sub> (cm <sup>-3</sup> )	λ <sub>D</sub> (cm)	N <sub>D</sub>	ω <sub>p</sub> (Hz)
MnI	150	0.144656	2.52E+15	5.64E-05	1.88E+03	2.36E+08
MnI	250	0.177246	2.79E+15	5.93E-05	2.44E+03	2.97E+09
MnI	350	0.201728	2.97E+15	6.13E-05	2.86E+03	3.07E+09
MnI	450	0.199432	2.95E+15	6.11E-05	2.82E+03	3.06E+09

من خلال النتائج في الجداول (8-4)،(9-4) نستنتج ان افضل معلمات كانت عند طاقة ليزر عند 100,350mJ وعند تردد 1Hz حيث كانت درجة حرارة الالكترونات عالية مما يدل على انتاج بلازما وشدة انبعاث كبيرة مقارنة بباقي المزيجات لذلك سوف يتم اختيارها في عمل الاغشية الرقيقة ودراسة



الجدول(4-10) تمثل معلمات خطوط الطيف للمزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO) بتغير طاقة الليزر  
(A-150 - B-250 -C-350 -D-450 ) mJ

A

Intensity (a.u.)	$\lambda$ (nm) Exp.	$\lambda$ (nm) NIST	Element type	$g_i A_{ik}(s^{-1})$	$E_k - E_i(eV)$
81.1757216	405.821	405.9388	MnI	1.4e+07	24788.05 - 49415.35
78.820034	446.25	446.108	MnI	1.7e+07	24802.25 - 47212.06
59.592597	637.519	638.476	MnI	1.2E+06	30425.71 - 46083.89

B

Intensity (a.u.)	$\lambda$ (nm) Exp.	$\lambda$ (nm) NIST	Element type	$g_i A_{ik}(s^{-1})$	$E_k - E_i(eV)$
99.2190153	405.821	405.9388	MnI	1.4e+07	24788.05 - 49415.35
48.4323713	542.317	542.036	MnI	1.31e+06	17282.00 - 35725.85
96.8421053	446.25	446.108	MnI	1.7e+07	24802.25 - 47212.06

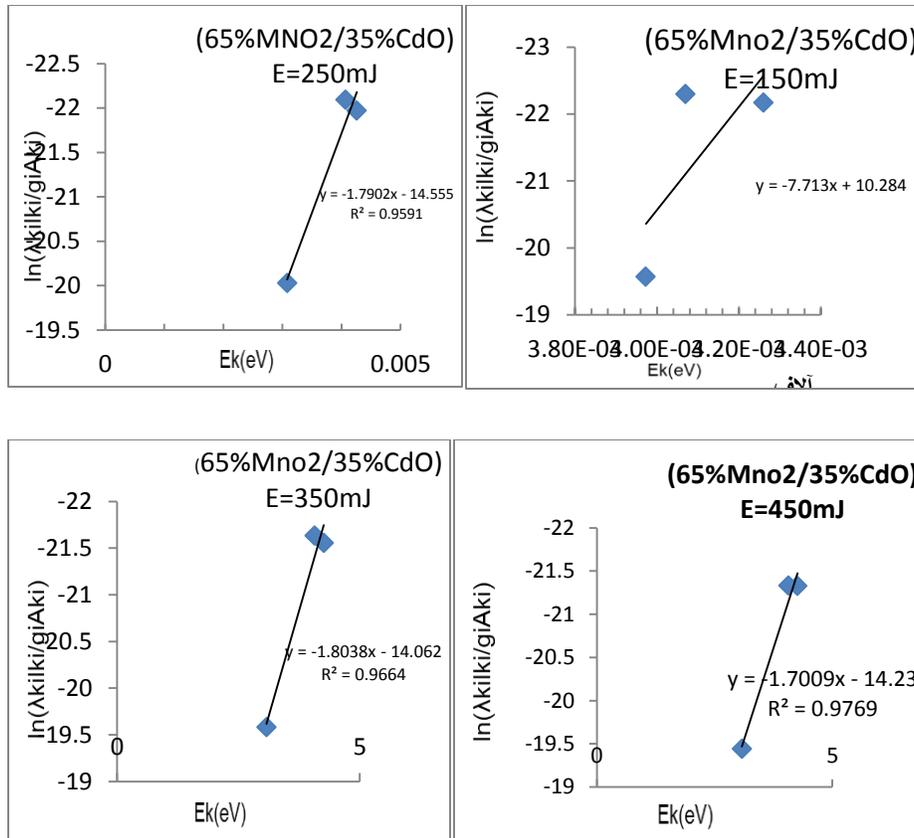
C

Intensity (a.u.)	$\lambda$ (nm) Exp.	$\lambda$ (nm) NIST	Element type	$g_i A_{ik}(s^{-1})$	$E_k - E_i(eV)$
150.356537	405.821	405.9388	MnI	1.4e+07	24788.05 - 49415.35
75.7385399	542.317	542.036	MnI	1.31e+06	17282.00 - 35725.85
153.412564	446.25	446.108	MnI	1.7e+07	24802.25 - 47212.06

D

Intensity (a.u.)	$\lambda$ (nm) Exp.	$\lambda$ (nm) NIST	Element type	$g_i A_{ik}(s^{-1})$	$E_k - E_i(eV)$
188.837012	405.821	405.9388	MnI	1.4e+07	24788.05 - 49415.35
87.2099604	542.317	542.036	MnI	1.31e+06	17282.00 - 35725.85
207.512733	446.25	446.108	MnI	1.7e+07	24802.25 - 47212.06

تم اختيار ثلاث اطوال موجية واضحة لعنصر المنغنيز بعد مقارنتها مع بيانات ال NIST وكانت قريبة جدا منها لاستخدامها في معرفة معلمات البلازما الاساسية المتولدة في عملية التشخيصية بالليزر وبطاقات مختلفة لمزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO)



الاشكال (6-4) اعلاه توضح حساب درجة الحرارة باستخدام طريقة مخطط بولتزمان للمزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO)

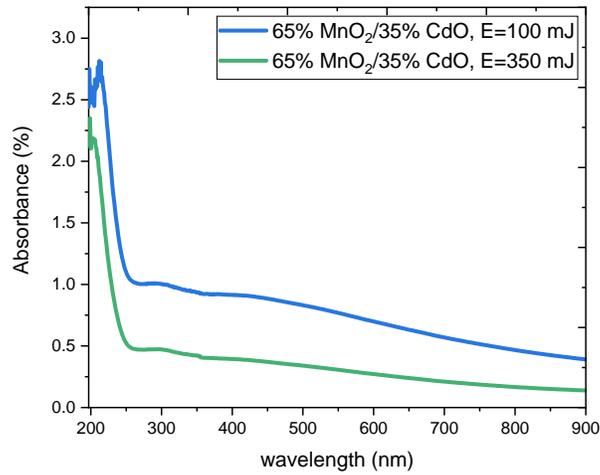
تم حساب معلمات البلازما بأستخدام معادلة بولتزمان في حالة التوازن الحراري (LTE) ومعادلات حساب طول ديبياي وكثافة الالكترونات وتردد البلازما والكثافة العددية للجسيمات كما موضحة في الجدول ادناه :

الجدول (11-4) نتائج معلمات البلازما للمزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO) بتغير طاقة الليزر

Element type	Laser energy(mJ)	T <sub>e</sub> (eV)	n <sub>e</sub> (cm <sup>-3</sup> )	λ <sub>D</sub> (cm)	N <sub>D</sub>	ω <sub>p</sub> (Hz)
MnI	150	0.129707	2.38e+15	5.49e-05	1.64e+03	2.75e+09
MnI	250	0.558836	1.45e+16	4.62e-05	5.96e+03	6.78e+09
MnI	350	0.554623	1.44e+016	4.61e-05	5.92e+03	6.77e+09
MnI	450	0.588166	1.49E+16	4.68e-05	6.38e+03	6.87e+09

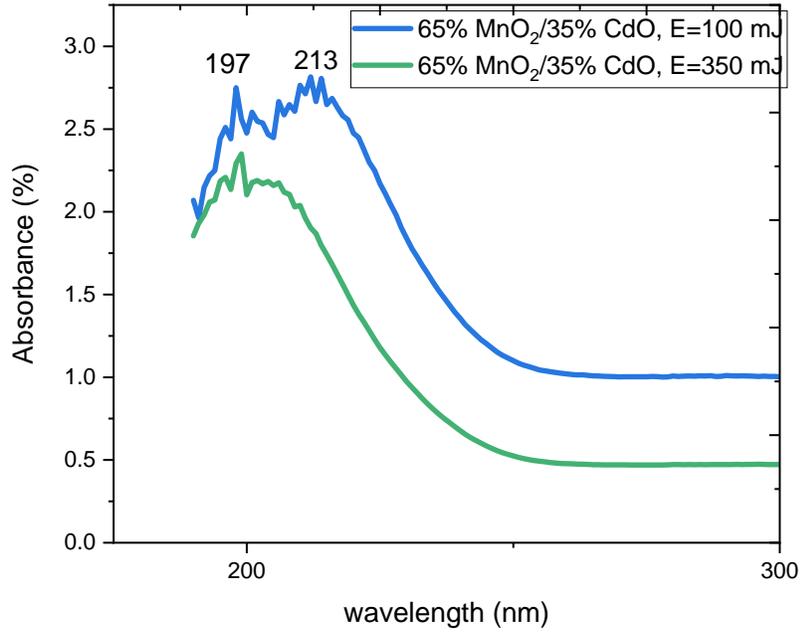
### 2-2-4 طيف الامتصاص البصري للمزيجات (Uv-Visible)

في هذا العمل تم التركيز على المزيج (65% MnO<sub>2</sub>/35% CdO) بعد الاعتماد على نتائج طيف انبعاث البلازما واختيار افضل الطاقات الناتجة والمقاسة وتحضيرها بشكل اقراص و اجراء عملية التشضية بالليزر النبضي عند تردد 1Hz وبعدها نبضات 600 عند افضل الطاقات المختارة وهما 100,350 mJ . الشكل (7-4) يوضح اطياف الامتصاص للمزيج (65% MnO<sub>2</sub>/35% CdO)



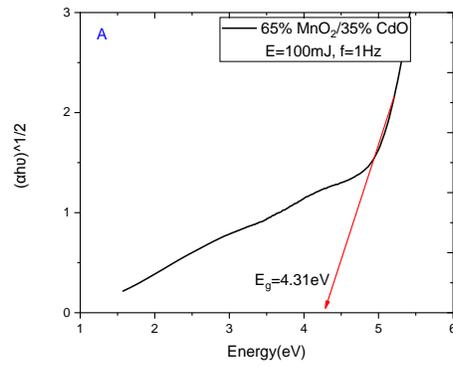
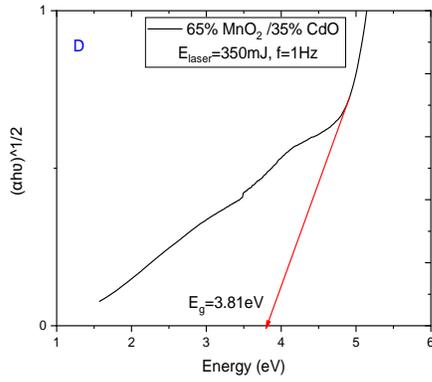
الشكل (7-4) يمثل اطياف الامتصاص لمزيجات المركبات وبطاقات ليزر مختلفة وبعدها نبضات ( f=1Hz , No. of pulse =600)

وبعد اجراء عملية الفحص بواسطة جهاز قياس امتصاصية المادة (Uv-Visible) اوضحت النتائج ظهور قمم عند الاطوال الموجية (197,213) كما موضحة في الشكل (8-4)



الشكل (8-4) يوضح اطياف الامتصاص للمزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO) عند قيم (197,213)

ان العلاقة بين الامتصاصية والطول الموجي توضح في الشكل (8-4) مع ملاحظة ظهور اكثر من قمة عند الاطوال الموجية 197,213 nm وحدثت ازاحة طيفية باتجاه blue shift حيث اشارة معظم الدراسات السابقة ان اعلى قيم امتصاصية لمركب MnO<sub>2</sub> النانوي تكون عند الطول الموجي 355--450 nm مع فجوة طاقة 3.49eV وقد انعكس هذا التأثير عند حساب فجوة الطاقة للمزيج فقد بينت النتائج ظهور فجوة طاقة 4.31eV وتكوين الياف او انابيب نانوية متراكمة ومتجمعة عند الامتصاصية 213nm الموضحة في الشكل بعد اجراء فحوصات الاغشية الرقيقة المحضرة بواسطة مقياس FE-SEM للمزيجات.



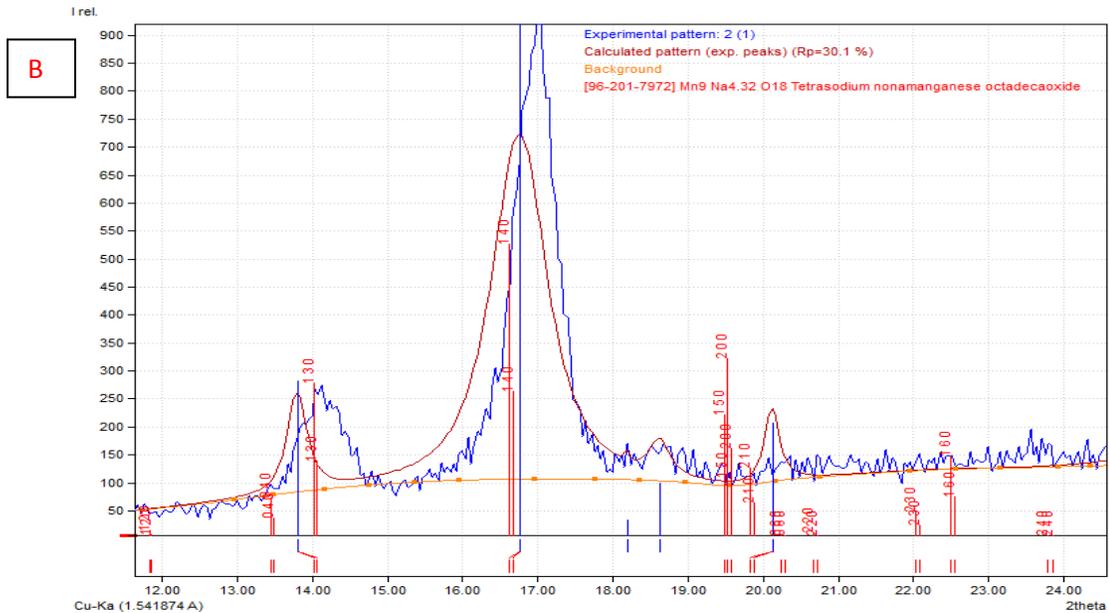
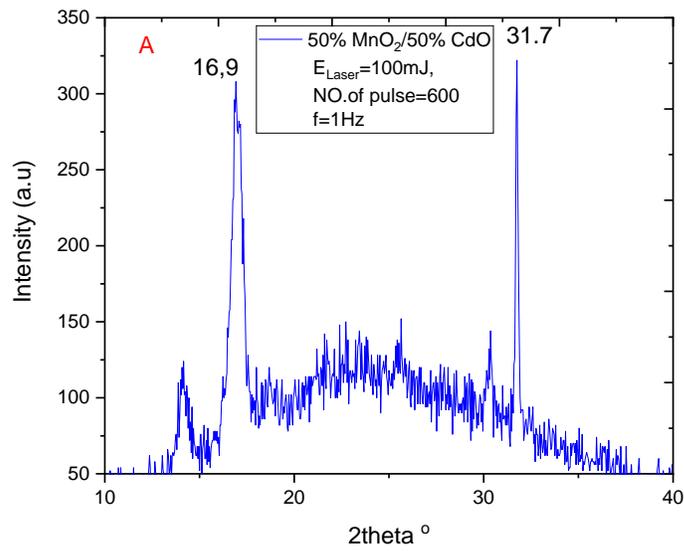
الشكل (9-4) يوضح فجوة الطاقة للمزيجين  $\text{MnO}_2/\text{CdO}$  (65% $\text{MnO}_2$ /35% $\text{CdO}$ ) عند طاقتي  
ليزر 100,350mJ لكل منهما وبتردد 1Hz وعدد نبضات  $P= 600$

**(3-4) الخصائص التركيبية (Structural Properties):****(1-3-4) فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD)**

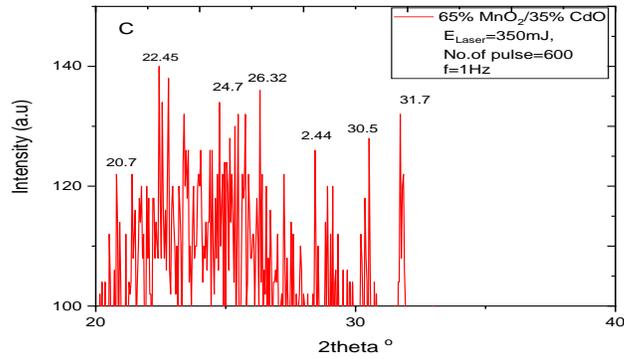
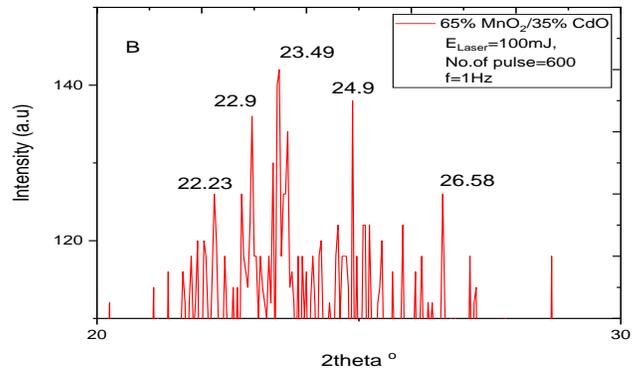
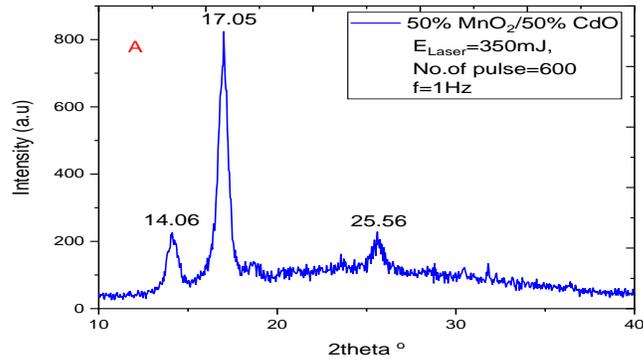
تم فحص نماذج أغشية أكسيد المنغنيز وأكسيد الكاديوم بالنسبة الوزنية 50%:50% و 65%:35% لعناصر ثنائي أكسيد المنغنيز و أكسيد الكاديوم باستخدام منظومة الأشعة السينية لمعرفة التركيب البلوري ، و استخدمت منظومة طاقة التشتت للأشعة السينية لمعرفة النسب الوزنية الجزئية للمترابكات.

تم اجراء القياس على عينات المزيج المحضرة بعد تشيبتها بالليزر النبضي وبأستخدام معادلة شيرر واجراء المطابقة عليها مع النتائج القريبة منها ان اعلى قمم كانت عند  $2\theta = 16.9, 31.7$  ومعاملات ميلر لها [140]و[130] بأستخدام وتطبيق المعادلة المذكورة بعد تحويل وحدات الزاوية الى الوحدات القطرية تم الحصول على حجم بلوري بحدود(26.1nm)

أن غشاء ثنائي أكسيد المنغنيز/ أكسيد الكاديوم النانوي متعدد التبلور على الاغلب مع وجود قمم بلورية خصوصا عند الزوايا ( 8.45 ، 15.85 ) بحجم تبلور، nm { (26.1) ، (91.3) } على التوالي وهو متوافق مع البطاقة التعريفية كما في الشكل (4-10) ، كذلك لوحظ ظهور بعض القمم الصغيرة والتي تدل على نشوء تبلور مع وجود ارتباط تأصري ما بين ذرات أكسيد المنغنيز وذرات أكسيد الكاديوم حيث يشير الى وجود تبلور واضح بثلاث قمم للدلالة على زيادة التبلور بسبب زيادة الارتباطات التأصرية بين أكسيد المنغنيز وأكسيد الكاديوم رغم حصول تأكسد لذرات أكسيد الكاديوم. إن ظروف التحضير ذات تأثير كبير على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والخواص البصرية . أما قيم الحجم الحبيبية حيث أن قيمها ما بين nm (26.1-91) للدلالة على أنه يمكن تصنيع محاليل نانوية بطريقة القشط الليزري بقيم مختلفة تعتمد على طاقة الليزر وعناصر التركيب وتحديد الحجم البلورية من عملية فصل الجسيمات النانوية باستخدام منظومة الطرد المركزي ، أما قيم المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية فكانت ما بين  $A^\circ (2.069), A^\circ (4.061)$  لأغشية النماذج المحضرة .



الشكل (10-4) يوضح فحص XRD (A) لمزيجات المركبات 50% MnO<sub>2</sub>/50% CdO العملي، (B) المزيجات مع المطابقة لها وفق البطاقة الدولية.



الشكل (11-4) يوضح فحص XRD لمزيجات المركبات **A** 50%MnO<sub>2</sub>/50%CdO عند طاقة نبضة 350mj، **B** مزيجات 65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO عند طاقة 100mj، **C** مزيجات 65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO عند طاقة 350Mj

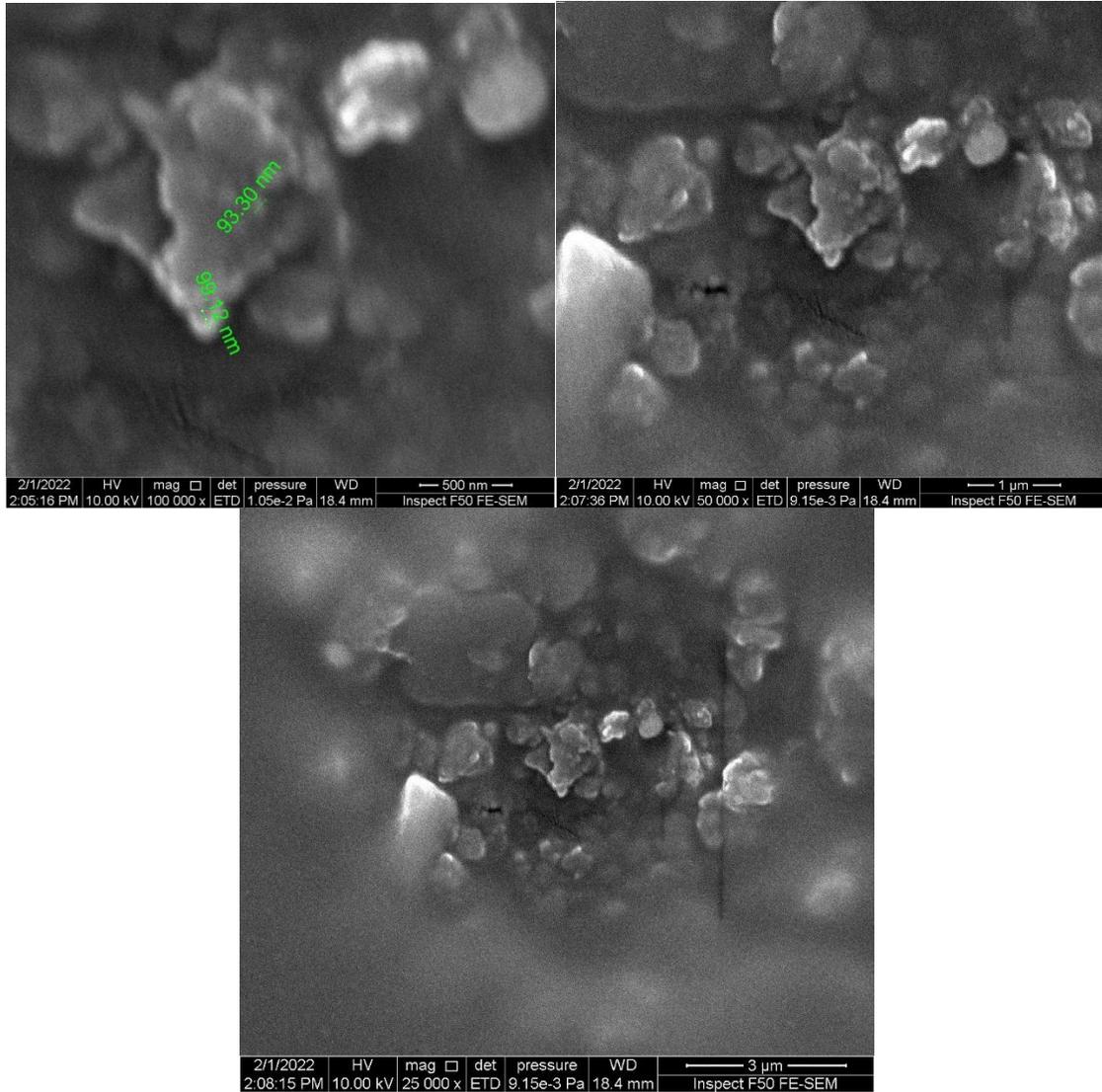
**(2-3-4) فحوصات المجهر الالكتروني الماسح (FE- SEM)**

يوضح الشكل (4-12) صورة المجهر الالكتروني الماسح لمزيج اوكسيد المنغنيز و اوكسيد الكاديوم بنسب وزنية (50%:50%) لكل مركب في مذيب الماء المقطر، والمتكونة عند تسليط نبضات ليزر  $100,350\text{mJ}$ ، وان بعض الجسيمات تلتحم مع بعضها مكونة جسيمات أكبر حجما والسبب يعود الى ظاهرة اعادة الالتحام (Coalescence) التي تحدث ما بين الجسيمات التي سببها عملية التتوية التجمعية (Aggregation nucleation) وظروف تشكيل الجسيمات النانوية .

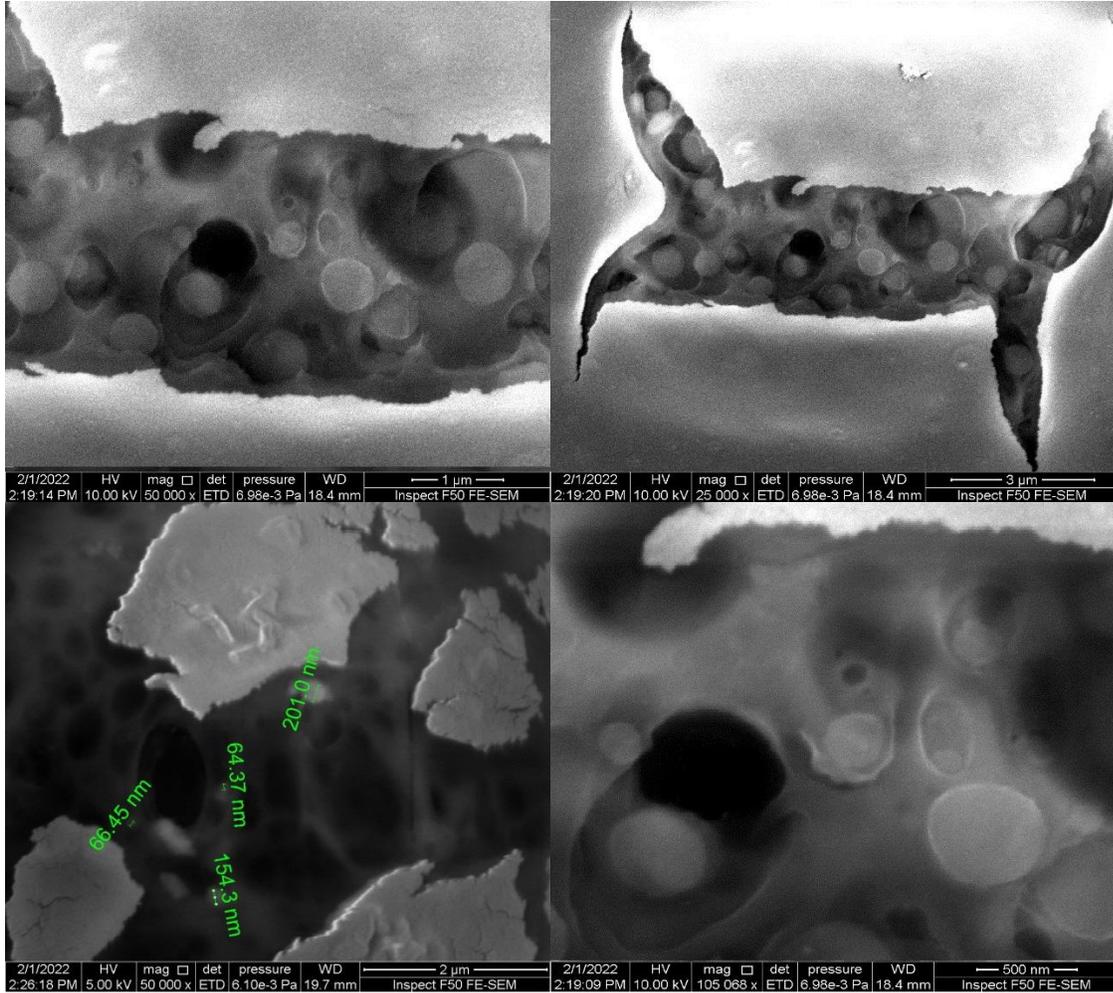
الشكل (4-13) يبين صورة للمجهر الالكتروني الماسح لمزيج اوكسيد المنغنيز و اوكسيد الكاديوم بالنسب وزنية  $65\%\text{MnO}_2 / 35\%\text{CdO}$  ، اذ يلاحظ ظهور التشكيل الشجري للحبيبات النانوية موزعة بصورة منتظمة بتوزيع متجانس ، عند طاقة  $100\text{mJ}$  ويعزى ذلك الى التوافق بين الجسيمات الحبيبية لاوكسيد المنغنيز و اوكسيد الكاديوم مغطية أغلب الفراغات بالشرايح الشجرية المتجمعة .

أما الشكل (4-14) فيوضح الاجسام النانوية لجسيمات اوكسيد المنغنيز مع جسيمات اوكسيد الكاديوم ، مما يبين تأثير اختلاف الطاقة على تكوين الاجسام النانوية بسبب التجميع الذي يطرأ على العينة متخذة شكل نتوءات ابرية (Whiskers) قريبة الشكل من الالياف او الانابيب النانوية المتجمعة وهذا التجميع أدى الى زيادة الحجم النانوية .

عند نسبة (50%) من اوكسيد المنغنيز و(50%) من اوكسيد الكاديوم ، عند طاقة نبضة  $100\text{mJ}$  فلو حظ ان الشكل يوضح تكتل الجسيمات النانوية وان تغير شكل الجسيمات النانوية يعود الى تغير نسب المزيجات وكذلك تغيير طاقة الليزر تؤثر على شكل الجسيمات النانوية كما في الشكل (4-15)

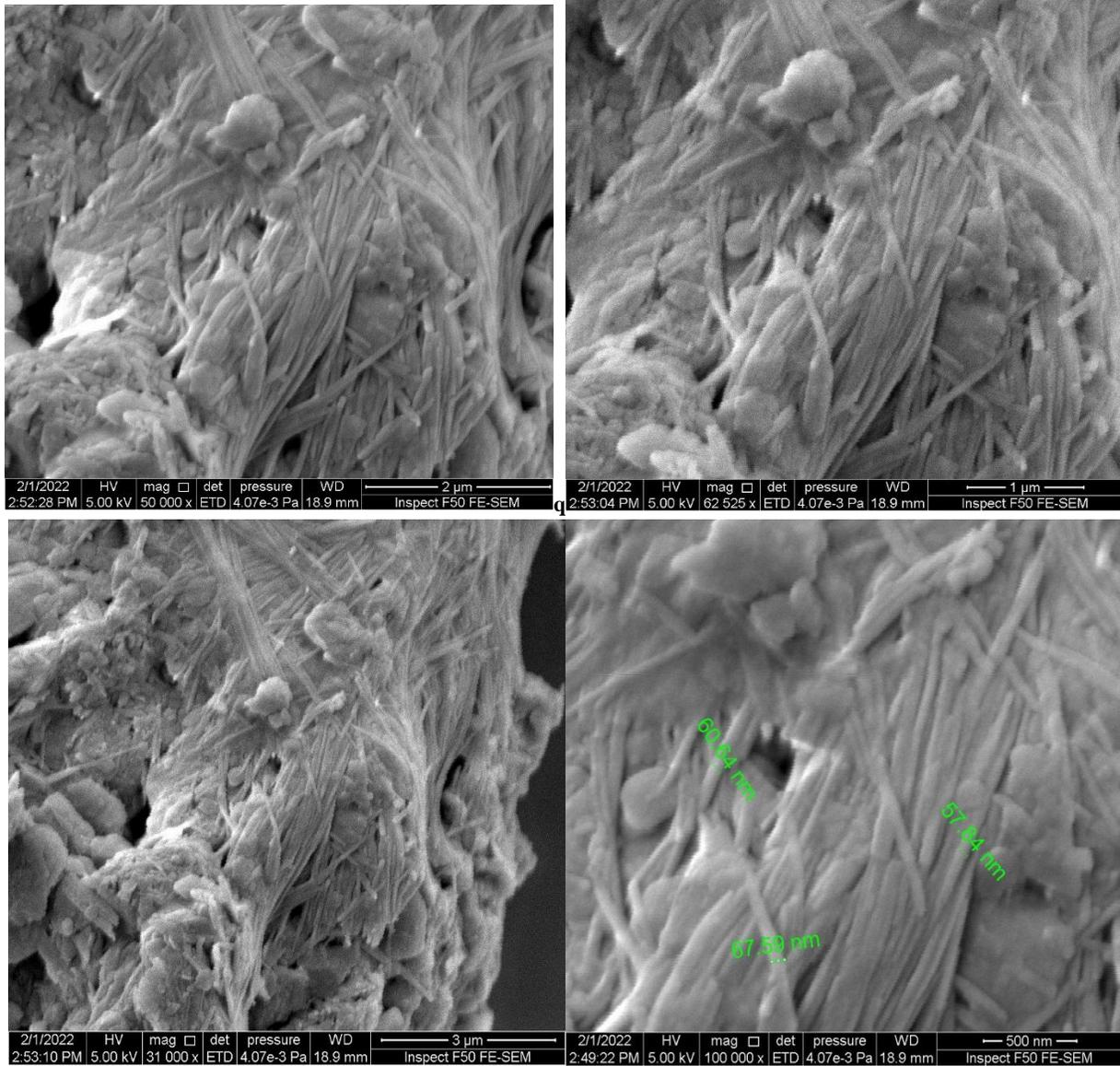


الشكل (4-12) يوضح صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (50:50)% لثنائي اوكسيد المنغيز و اوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزر (100 mJ) وتردد 1Hz

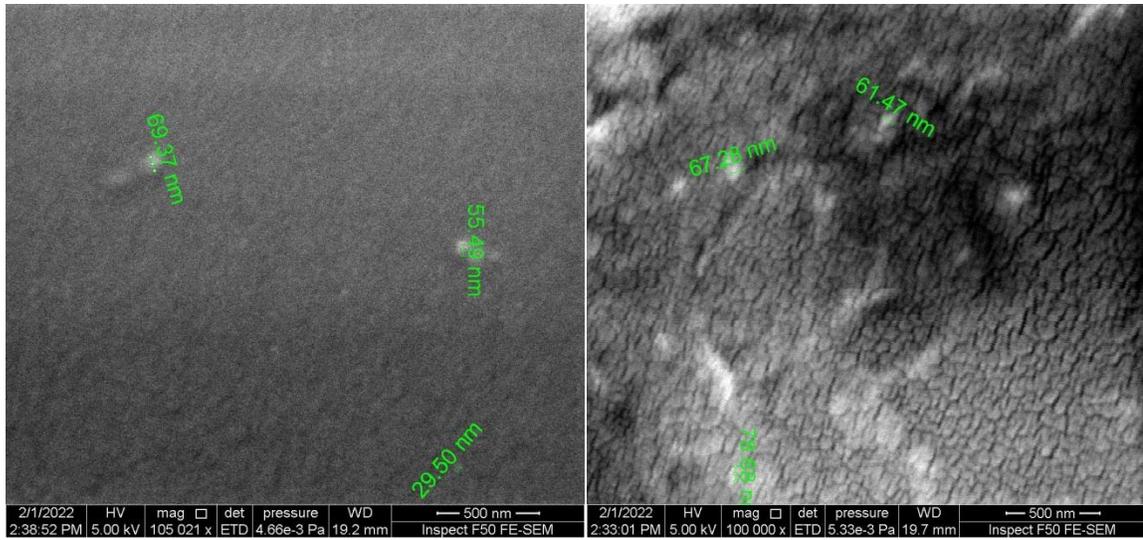


الشكل ( 4-13) يوضح صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (50:50)%  
لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزرية 350mJ وتردد 1Hz.

كما يلاحظ في حالة المزيج (65%MnO<sub>2</sub>/35%CdO) تكون انابيب نانوية مع وجود تجمعات وتكتلات لها عند طاقة ليزر 100ملي جول



الشكل ( 4-14 ) يوضح صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (65:35)%  
لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم



الشكل ( 15-4 ) يوضح صورة فحص FE-SEM لتجمع وشكل الجسيمات المتكونة للمزيج (65:35)% لثنائي اوكسيد المنغنيز واوكسيد الكاديوم وعند طاقة نبضة ليزرية 350mJ وتردد 1Hz.

## 4-4 الاستنتاجات Conclusions

- 1- من خلال دراسة المزيج للمركبات والدراسة الطيفية تبين ان استجابة  $MnO_2$  تكون بشكل اكبر من مركب  $CdO$  من خلال النتائج والمقارنة .
- 2- ان افضل طاقة نبضة ليزر حسب النتائج المسجلة هي  $100\text{ mJ}$  يمكن الاستفادة منها في تصنيع الاغشية الرقيقة وقد تم اثبات ذلك من خلال دراسة وقياسات طيف الانبعاث وكذلك الفحوصات البصرية والتركيبية.
- 3- تكون نوعين من الجسيمات النانوية (كروية والياف بصرية)، حيث تكونت الالياف عند استخدام نسب مختلفة من المزيج ( $65\%MnO_2/35\%CdO$ ) وعند طاقة نبضة ليزر  $100\text{mJ}$  وعدد النبضات (600 نبضة ليزرية) مما يؤدي ذلك الى امكانية ايجاد تطبيقات جديدة لها.

## 4-5 التوصيات والدراسات المستقبلية: Suggestions and future work

- 1- استخدام ليزر مناسب وعرض نبضة ضيق في عملية التشضية وبمختلف الترددات والطاقات في عملية التشضية بالليزر
- 2- ان اختلاف الطاقة المسلطة على المادة لها تأثير كبير في الحصول على جسيمات نانوية مختلفة الاشكال وبالتالي زيادة في تنوع تطبيقاتها.
- 3- إيجاد افضل تطبيق مناسب للدراسة حسب المعطيات والنتائج التحليلية المقاسة.
- 4- استخدام مزيجات لمركبات اخرى ودراسة الخواص البصرية والتركيبية لها.

- [1] Laroussi, Mounir. "Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma." *IEEE Transactions on Plasma Science* 24.3 (1996): 1188-1191.
- [2] Herrmann, Hans W., et al. "Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ)." *Physics of plasmas* 6.5 (1999): 2284-2289.
- [3] Birmingham, Joseph G., and Donald J. Hammerstrom. "Bacterial decontamination using ambient pressure nonthermal discharges." *IEEE Transactions on plasma science* 28.1 (2000): 51-55.
- [4] Laroussi, Mounir, Igor Alexeff, and Weng L. Kang. "Biological decontamination by nonthermal plasmas." *IEEE Transactions on Plasma Science* 28.1 (2000): 184-188.
- [5] Montie, Thomas C., Kimberly Kelly-Wintenberg, and J. Reece Roth. "An overview of research using the one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) for sterilization of surfaces and materials." *IEEE Transactions on plasma science* 28.1 (2000): 41-50.
- [6] Laroussi, Mounir, J. Paul Richardson, and Fred C. Dobbs. "Effects of nonequilibrium atmospheric pressure plasmas on the heterotrophic pathways of bacteria and on their cell morphology." *Applied Physics Letters* 81.4 (2002): 772-774.
- [7] Fridman, Gregory, et al. "Applied plasma medicine." *Plasma processes and polymers* 5.6 (2008): 503-533.
- [8] Laroussi, Mounir. "Low-temperature plasmas for medicine?." *IEEE Transactions on plasma science* 37.6 (2009): 714-725.

- [9] Barekzi, Nazir, and Mounir Laroussi. "Effects of low temperature plasmas on cancer cells." *Plasma Processes and Polymers* 10.12 (2013): 1039-1050.
- [10] Gurumurugan, K.; Mangalaraj, D.; SAK, "Structural and opto-electrical properties of CdO thin film by spraying method", *Journal of Electronic Materials* ,Vol.25,pp.(765-770),(1996).
- [11] Lane, M.Y.; Kannewurf, CR.; Chang, RPH.," Highly conductive epitaxial CdO thin films prepared by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*,Vol.78,pp.(2342-2345),(2001).
- [12] *Malek Tabbal*, etc. , SPIE LASE: Lasers and Applications in Science and Engineering, 2009, San Jose, California, United States "Synthesis of nano-grained MnO<sub>2</sub> thin films by laser ablation", 2009.
- [13] Dr.C.Vedder Technical Marketing "Standard Specification " DM 101,125,270,2010 .
- [14] Dr.KhaledZ.Yahya "Influence of Substrate temperature on structure and Optical properties of CdO thin films prepared By pulsed Laser Deposition " Vol .30 ,No 3,2011
- [15] Ali,A.Y.;Mazin,H.H., "Growth of nanostructured CdO:In films by PLD ",*Iraq Journal of Applied Physics*, Vol. 11, No.1, pp.(15-19),(2015).
- [16] Velusamy,P.,"Characterization of spray pyrolytically deposited high mobility praseodymium doped CdO thin films", *Ceramics International*,Vol. 42, No.11,pp.( 12675–12685),(2016).
- [17] Ahmed K.Abbas<sup>1</sup> & Saif Muslim<sup>2</sup>, *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, Volume 4, Issue 10 (14) October 2017

"Measurement the Parameters of Cadmium Oxide Plasma Induced by Laser ,2017.

[18] Muniba Rahmat , etc, science Direct, , Journal of Molecular Structure, Volume 1191, 5 September 2019, Pages 284- 290 " Laser ablation assisted preparation of MnO<sub>2</sub> nanocolloids from waste battery cell powder: Evaluation of physico-chemical, electrical and biological properties", 2019.

[19] Shehab, Maryam M., and Kadhim A. Aadim. "Spectroscopic Diagnosis of the CdO: CoO Plasma Produced by Nd: YAG Laser." Iraqi Journal of Science (2021): 2948-2955

[20] Sneddon, Joseph, and Yong-Ill Lee. "Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced breakdown spectrometry." (1999).

[21] Barbini, R., et al. "Laser induced breakdown spectroscopy for semiquantitative elemental analysis in soils and marine sediments." Proceedings of EARSeL-SIG-Workshop LIDAR. Vol. 1. 2000.

[22] Noll, Reinhard. "Laser-induced breakdown spectroscopy." Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012.

[23] Jelínková, Helena, ed. Lasers for medical applications: diagnostics, therapy and surgery. Elsevier, 2013.

[24] Cowpe, John Stephen. Optical Emission and Mass Spectrometric Diagnostics of Laser-Induced Silicon Plasmas. Diss. University of Salford, 2008.

- [25] ZHANG, Tian-Long, et al. "Progress of chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy analysis." *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 43.6 (2015).
- [26] Goldston R. J. and Rutherford P. H. "Introduction to Plasma Physics" Plasma Physics Laboratory Princeton University, 1995 .
- [27] Saleh Z. A. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Libs): An Innovative Tool for Elemental Analysis of Soils", Mustansiriyah University, 2016.
- [28] Gaudiuso, R., Dell'Aglio M., Pascale O., Senesi G. S. and De Giacomo A. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results" University of Bari 4, 79126, Bari, Italy, 2010.
- [29] Godoi Q., Leme F. O., Trevizan L. C., Filho E. R. P., Rufini I. A., Santos D. Jr. Krug c F. J. "Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements" Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos-SP, Brazil, 2011.
- [30] Díaz Ordóñez D. H. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for analysis of precious metals in minerals" Universidad Nacional de Colombia ,Colombia 2017.
- [31] POÍZKA P. "Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for material analysis" Book, Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering ,2014.

- [32] Singh, Jagdish P., and Surya Narayan Thakur, eds. Laser-induced breakdown spectroscopy. Elsevier, 2020.
- [33] Čtvrtníčková, T. "Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy" (Doctoral dissertation) University of Brno, 2008.
- [34] Edwards L. "LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR THE DETERMINATION OF CARBON IN SOIL" book, UNIVERSITY OF FLORIDA 2007.
- [35] O'NEIL, M. P. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) FOR Detecting Metal Particles Released from Energetic Reactions" Texas A&M University, 2017.
- [36] Godwal, Y. "Laser Ablation Laser Induced Fluorescence for Sensitive Detection of Heavy Metals in Water" book, University of Alberta, 2010.
- [37] Capitelli, M., et al. "Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59.3 (2004).
- [38] Bai, Xueshi. Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas. Diss. Lyon 1, 2014.
- [39] Callies, Gert, Peter Berger, and Helmut Hugel. "Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation." *Journal of Physics D: Applied Physics* 28.4 (1995).

- [40] Gusarov, A. V., A. G. Gnedovets, and I. Smurov. "Two-dimensional gas-dynamic model of laser ablation in an ambient gas." *Applied Surface Science* 154 (2000).
- [41] S.M. Sze, "Physics of semiconductor Devices", John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [42] R. P. Benedict , D. C. Look, "Nuclear Magnetic Resonance Investigation of The Metal TO Semiconductors Transition In Crystalline CdO", *Journal of Physics* , Vol. 2 , No. 12 , P. 494 , (1970).
- [43] F. P. Koffyberg , " Thermo Reflectance Spectra of CdO: Band Gap and Band Population Effects ", *J. Physics* , Vol. 13 , P. 4470 , (1976).
- [44] J. S. Choi , Y. H. Kang , and K. H. Kim , "Electrical Conductivity of Cadmium Oxide " , *Journal of Physical Chemistry* , Vol. 81 , No. 23 , P. 2208 , (1977) .
- [45] Saleh Z. A. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Libs): An Innovative Tool for Elemental Analysis of Soils", Mustansiriyah University, 2016.
- [46] W. D. Westwood , *Journal of Vacuum Science Technology* , Vol. 15 , No. 2 , (1978) .
- [47] C. A. Hampel and Gessner G. Hawley , *The Encyclopedia of Chemistry*, 3 rd Edition , P. 169 , (1973) .
- [48] Johnson CS, Dees DW, Mansuetto MF, Thackeray MM, Vissers DR, Argyriou D, Loong CK, Christensen L (1997) *J Power Sources* 68:570

- [49] Kopec M, Dygas JR, Krok F, Mauger A, Gendron F, Jaszczak-Figiel B, Gagor A, Zaghbi K, Julien CM (2009) Chem Mater 21:2525.
- [50] Ma S, Namb K, Yoon W, Yang X, Ahnc K, Ohd K, Kim K(2008)J Power Sources 178:483.
- [51] Lee JB, Lee J, Yoon S, Kim S, Sohn J, Rhee K, Sohn H (2008)J Power Sources 183:325.
- [52] Goldston R. J. and Rutherford P. H. "Introduction to Plasma Physics" Plasma Physics Laboratory Princeton University, 1995.
- [53] Chen F. F. and Chang J. P. "PRINCIPLES OF PLASMA PROCESSING" book, University of California, Los Angeles, 2002.
- [54] Delseerleys A. " Optical diagnostics of laser plasmas" book, The Queen's University of Belfast Northern Ireland, 2008.
- [55] Lotsch, H. K. V. "Laser-induced breakdown spectroscopy theory and applications" Book, Springer Series in Optical Sciences, vol. 182, PP. 60-457, 2014.
- [56] Miziolek, A. W. Palleschi, V. and Schechter, I. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications" Book, Cambridge university press, PP. 1, 2006
- [57] JSingh, V. K., Rai, V., & Rai, A. K. "Variational study of the constituents of cholesterol stones by laser-induced breakdown spectroscopy" Lasers in medical science, 24(1), 27-33.2009.
- [58] Cowpe J. S. "Optical Emission and Mass Spectrometric Diagnostics of Laser-Induced Plasmas" book, University of Salford, UK, 2008.

- [59] Boueri M. "Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics" book, University of Lyon,2010.
- [60] Liu, F., Shen, T., Kong, W., Peng, J., Zhang, C., Song, K., ... & He, Y. " Quantitative analysis of cadmium in tobacco roots using laser-induced breakdown spectroscopy with variable index and ,2018.chemometrics" Frontiers in plant science, 9, 1316.
- [61] Boueri M. "Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics" book, University of Lyon,2010.
- [62] Yurdanur Taşel, E. "Elemental analysis of materials including silicon " (100) and (111) crystals with single and double pulsed LIBS Middle East Technical University,2012.
- [63] El Sherbini, A. M., & Al Aamer, A. A. S. "Measurement of plasma parameters in laser-induced breakdown spectroscopy using Si-lines" World Journal of Nano Science and , 2012.Engineering, 2(04), 206.
- [64] BELLAN P. M. "Fundamentals of plasma physics." California Institute of Technology,2006.
- [65] Yurdanur Taşel, E. "Elemental analysis of materials including silicon " (100) and (111) crystals with single and double pulsed LIBS Middle East Technical University,2012.
- [66] Bridge, C. "Discrimination of Forensic Trace Evidence Using Laser B.S. Howard University, " Induced Breakdown Spectroscopy. 2007.

- [67] Miziolek, A., Palleschi V. and Schechter, I. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, Cambridge, New York, (2006).
- [68] DELL'AGLIO M. "Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)" Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13.5: 1422-1426..
- [69] Ferreira E. C., Milori D. M. B. P., Ferreira E. J., dos Santos L. M., Martin-Neto L., de Araújo Nogueira A. R. "Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application" Embrapa Agricultural Instrumentation, , 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil, 2011.
- [70] Hussain, T., Gondal, M. A., and Shamraiz, M. "Determination of plasma temperature and electron density of iron in iron slag samples using laser induced breakdown spectroscopy" IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 146, PP. 5, 2016.
- [71] Milan, M., Laserna J.J. "Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation" Spectrochimica Acta Part B, 2001
- [72] Jasim, I. H. "Design and Construction Laser Induced Plasma System to Determine Calcium Rate in Bones", Thesis, M.Sc., University of Wasit, PP.10-16, 2015.
- [73] Evan T. Salem Al- Waisy, "Pulsed laser deposition of some TCO films for optoelectronic application", Ph.D. Thesis, University of Technology, Department of Applied Science, (2006)

[74] H.M. Smith and A.F.Turner, "Pulse Laser Deposition -Versatile Thin Film Technique", Appl.Optic. , Vol. 4, p. 147, (1965)

[75] N.R.Ashfold, Fredrik Glaseyssens and Guge, "Pulse laser ablation and deposition of thin film", School of Chemistry, University of Bristol, (2004).

[76] Milan, M., Laserna J.J. "Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation" Spectrochimica Acta Part B,2001

[77] Jasim, I. H. "Design and Constructions Laser Induced Plasma System to Determine Calcium Rate in Bones", Thesis, M.Sc., University of Wasit, PP.10-16, 2015.

[78] H.M. Smith and A.F.Turner, "Pulse Laser Deposition -Versatile Thin Film Technique", Appl.Optic. , Vol. 4, p. 147, (1965)

[79] Semaltianos, N. G. "Nanoparticles by laser ablation." *Critical reviews in solid state and materials sciences* 35.2 (2010): 105-124.

[80] S.M Green , A.Pique , K.S.Harshavardhan , J.Bernsten , Edited Douglas B Christy and Grahan K. Hubler , " Pulse Laser Deposition of Thin Films", John Wiley and Sons , Inc , New York , (1994) .

[81] L.M.Kukreja, B.N.Singh and P. Misra, "Pulse Laser Deposition of Nanostructured Semiconductors", M.Sc. of INDIA University, (2005).

[82] K.Akimoto"Thin Film Deposited of Cu<sub>2</sub>O and Application for Solar Cells", Solar Energy, Vol. 80, pp. 715-722, (2006)

[83]Fang J., Stokes K., Wiemann J., Zhou w., Dai J. and chen F., "Microemulsion-Processed Bismuth Nanoparticles" , Journal of Materials Science and Engineering ,Vol .(83) ,(2001).

- [84] Seshan, Krishna. Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon. CRC Press, 2002.
- [85] في تطوير فن الجداريات Nanotechnology . "فاعلية تقنية النانو" مسعد شلبي ريهام [85]: 7.26 المجلة العلمية لجمعية امسيا-التربية عن طريق الفن " والواجهات المعمارية 1145-1159. (2021).
- [86] L.E Ckertov, "Physics of Thin Films", Planar Press, New York, (1977).
- [87] C.A. Neugebaur et al, "Structure and Properties of Thin Films", John Wiley & Sons Inc., New York, (1959).
- [88] W. Robert, M. Peter and T. Murray, "Thin Film Technology", Litton Educational Publishing, Inc. New York, (1968).
- [89] K. D. Leaver "Thin Films", WY Kemah Publications London LTD, (1971).
- [90] Yacobi B. G. " Semiconductor Materials an Introduction to Basic Principles" Kluver, Academic Publislrs New York, Boston ,Pordrecht, London , Moscow (2004).
- [91] Rao V., Shekharam T., Hadasa K., Yellaiah G. and Nagabhushanam M., "Synthesis and Study of Structural, Optical Properties of  $CoxZn_{1-x}S$  Semiconductor Compounds" , IOSR Journal of Applied Physics , Vol. 5(1),PP (19-25),(2013).
- [92] Batoov K. and Sadek M. , "Electrical and Magnetic Transport Properties of Ni-Cu-Mg Ferrite Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method " Journal of Alloys and Compounds ,Vol.(566),(2013).

- [93] - McMullan D., "Von Ardenne and The Scanning Electron Microscopy" , Proc Roy Micros, Vol.23,pp. 283-288. (1988).
- [94] McMullan D., "Scanning electron microscopy 1928-1965", Journal of Applied Physics , Vol. 17 (3),pp.175-185 (2006) .
- [95] Klingshirn C., "Semiconductor Optics", Verlag Berlin Heidelberg, New York,(1997).
- [96] Michael Hollas J., "MODERN SPECTROSCOPY ", fourth edition Journal Semicondcter Physics ,(2007)..
- [97] Kolinko M.O. and Bovgyra O.V., "Calculation of the Spectra of Characteristic of Electron Losses in Indium Bromide" , Journal Semicondcter Physics ,(2007).
- [98]S.R.Whaley, D.S.English E.L.Hu .et al, "Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly",Nature, 405, 665, (2000).
- [99]Goetzberger Adolf et al ,"Crystalline Silicon cells" ,Chichester: John Wiley and Sons Ltd ,(1998).
- [100] Garl zesis ,"Operating Introduction Abbe- Refroctrometer", west Germany oberkochen, pp 3-25 ,(1985).
- [101] Mohammed M., "Effect of Preparation Conditions on the Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Pulsed Laser Techniques" , M.Sc., Thesis, n Babylon University, College of Science. (2010).
- [102] Julien Grand, Siddulu Naidu Talapaneni, Aurélie Vicente, Christian Fernandez, Eddy Dib, Hristiyan A. Aleksandrov, Georgi N. Vayssilov, Richard Retoux, Philippe Boullay, Jean-Pierre Gilson, Valentin Valtchev,

and Svetlana Mintova “One-pot synthesis of silanol-free nanosized MFI zeolite” *Nature Materials*, (2017).

[103] Gutzov S., Danchova N., Kirilova R., Petrov V., Yordanova S., “Preparation and luminescence of silica aerogel composites containing an europium (III) phenanthroline nitrate complex” *Journal of Luminescence* ,Vol.183, pp.108–112, (2017) .