



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الفيزياء



تأثير درجات الحرارة على الخصائص الفيزيائية للغشاء الرقيق اوكسيد الفضة وتطبيقاته

مشروع بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم _ قسم الفيزياء
كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علم الفيزياء

من قبل الطالبة

فاطمة حسين فرحان

بإشراف

أ.م.د. صبا عبد الزهرة عبيد



**Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Babylon
College of Science
physics department**



The effect of temperature on physical properties Thin film silver oxide and its applications

**A Research Project Submitted to the Council of the College of
Scienc – Department of Physics
As Part of the Requirements for Obtaining a Bachelor's Degree in Physics**

py

Fatima Hussein Farhan

Supervisor

Asst. Prof. Saba Abdel Zahra Obaid

2024 A.D

1445 A.H

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ
بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ }

صدق الله العلي العظيم

« سورة المجادلة : الآية ١١ »

اقرار المشرف

أشهد إن إعداد البحث الموسوم بعنوان { } تأثير درجات الحرارة على الخصائص الفيزيائية للغشاء الرقيق اوكسيد الفضة وتطبيقاته { } ، من قبل الطالبة (فاطمة حسين فرحان) قد جرت تحت اشرافي في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الفيزياء .

التوقيع :-

المشرف :- أ.م.د. صبا عبد الزهرة عبيد

المرتبة العلمية :- استاذ مساعد

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوفرة ارشح هذا البحث للمناقشة

التوقيع :-

اسم رئيس القسم الفيزياء :- أ. د. سميرة عدنان مهدي

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

العنوان :- جامعة بابل_ كلية العلوم / قسم الفيزياء

إهداء أسرة

الى من اسعى ان اكون مصدر فخر لهما .

الى من لهما من الفضل ما يبلغ عنان السماء (أبي وأمي)

الى شركاء الليالي الحالكة والضحكات المشتركة (اخوتي واخواتي)

الى من بذلت معي جهداً ووقتاً دون خبز كل الامتحان استاذتي الفاضلة

(أ.م. د. صبا محمد الزهرة عميد)

إلى جميع أساتذتي الكرام ؛ ممن لم يتوانوا في مد يد العون لي اهدي ثمرة جهدي وبخشي هذا

اليكم جميعاً

فاطمة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي ما تم جهد ولا أُنتم سعي إلا بفضلہ اذ اعانني وامدني بقدرۃ الاستمرار لمواصلة اتمام

هذا البحث اما بعد ...

كل الشكر والثناء والامتنان الى استاذتي الفاضلة (أ. م. د. صبا عبد الزهرة عبيد) لما قدمتھا لي

من جهود وتعاون مستمر وصبرھا الجميل طوال مدة البحث وما قدمتھا لي من نوانح علمية قيمة

لأتمام هذا البحث.

وكل الشكر والامتنان الى عميد كلية العلوم لما ابداه من عطاء وتسميل لجميع الطلبة .

وكذلك ويسرنني أن أوجه شكري لكل من نصنني أو أرشدني أو وجهني أو ساهم معي في إعداد

هذا البحث بإيصالني للمراجع والمصادر المطلوبة في أي مرحلة من مراحلہ، "وأخيرًا، أتقدم بجزيل

شكري إلي كل من مدوا لي يد العون" وكانوا خير داعمين لي لكم مني خالص العجب والاحترام.

فاطمة

الخلاصة

تمت دراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة لأوكسيد الفضة من خلال عدة تقنيات، وتعد حيود الأشعة السينية (XRD) من أكثر الطرق الموثوقة التي تم اعتمادها في هذا البحث، وتم تعريض الاغشية الرقيقة الى درجة تسخين القاعدة والتي تصل الى ١٠٠ و اجراء القياسات الفيزيائية والتي تشمل الخصائص البصرية باستخدام UV جهاز مطياف الضوء المرئي فوق البنفسجي لدراسة الخصائص البصرية المتمثلة بالامتصاصية والنفاذية وفجوة الطاقة ودراسة الخصائص التركيبية المتمثلة بحيود الأشعه السينية (XRD) حيث تم الحصول على نتائج جيدة ونسب التراكيز ١،٢،٣ % .

Abstract

The structural properties of thin films of silver oxide were studied through several techniques, and X-ray diffraction (XRD) is one of the most reliable methods that was adopted in this research. The thin films were exposed to a base heating temperature of up to 10 and physical measurements were performed, which include optical properties using... UV is an ultraviolet-visible light spectrometer device to study the optical properties represented by absorption, transmittance, and energy gap, and to study the structural characteristics represented by X-ray diffraction (XRD), where good results were obtained and the concentrations were 1,2,3%.

جدول المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
	الخلاصة .	
الفصل الاول : مقدمة عامة عن أكسيد الفضة		
١	المقدمة	١.١
١	البنية والخواص Ag ₂ O	٢.١
٢	تركيب Ag ₂ O	٣.١
٣	تطبيقات Ag ₂ O	٤.١
٤	الاعشبية الرقيقة	٥.١
٨	أنواع الاعشبية الرقيقة	٦.١
٩	استعمالات الاعشبية الرقيقة	٧.١
١٠	الدراسات السابقة	٨.١
١١	الهدف من البحث	٨.١
الفصل الثاني		
١٥	المقدمة	١.٢
١٥	الخصائص البصرية	٢.٢
١٦	الامتصاصية	١.٢.٢
١٧	حافة الامتصاص الاساسية	٢.٢.٢
١٨	مناطق الامتصاص	٣.٢.٢
٢٠	الانتقالات الالكترونية	٤.٢.٢
٢٢	قيم الثوابت البصرية	٥.٢.٢
٢٣	معامل الامتصاص	٦.٢.٢
٢٣	معامل الانكسار	٧.٢.٢
٢٥	معامل الخمود	٨.٢.٢
٢٥	الخصائص التركيبية	٣.٢
الفصل الثالث		

٢٧	المقدمة	١.٣
٢٧	جهاز امتصاص البصري الذري للموجات فوق البنفسجية (مخطط UV)	٢.٣
٣٨	جهاز الخصائص التركيبية XRD	٣.٣
الفصل الرابع		
٤٢	حيود الأشعة السينية	١.٤
٤٥	الخواص البصرية	٢.٤
٤٥	طيف الامتصاص	١.٢.٤
٤٦	طيف النفاذية	٢.٢.٤
٤٧	معامل الامتصاص	٣.٢.٤
٤٨	فجوة الطاقة المباشرة	٤.٢.٤
٥٠	الاستنتاجات	٣.٤
٥٥-٥١	المصادر	

الفصل الاول

مقدمة عامة عن أوكسيد الفضة

١.١ المقدمة Introduction

أوكسيد الفضة احد مركبات الفضة الكيميائيه لايزوب في الماء او القواعد ولكنه يذوب في الحوامض، ويمكن الحصول عليه بـلتسخين الشديد لعنصر الفضة Ag ومن ناحية التركيب البلوري فأوكسيد الفضة ذو تركيب بلوري مكعب Cubic مشابه لتركيب كلوريد الفضة، ولنفاذية العاليه في المنطقه المرئيه والمنطقه تحت الحمراء القريبه فقد صنفه ضمن اكاسيد التوصيل الشفافه ذات التطبيقات الواسعه في النبائط الكهروبصريه [1].

تعتبر ماده أوكسيد الفضة Ago من المواد التي تستقطب اهتمام الكثير من الباحثين والفيزيائيين في المجالات المخصصه بمحاولات الطاقه البصريه لما لها من تطبيقات واسعه في بحوث وتطبيقات تكنولوجيا تصنيع الاغشيه الرقيقه من ماده أوكسيد الفضة سواء كانت هذه البحوث والدراسات ترتبط بالمعامله الحراريه او بالطرق والتقنيات الخاصه بطرائق الترسيب او التبخير لهذه الاغشيه التي يمكن وببساطه استعمال حيود الاشعه السينيه X-ray لمعرفة تركيبها البلوري .

ان هذه ماده اصبحت من المصادر الرئيسييه المعتمده للطاقه المستحصله من الخلايا الشمسيه لما لها من خصائص بصريه وكهربائيه وكيميائيه وتركيبيه لتقفز وتصبح ماده المرشحه الاولى لأنتاجها بكفاءه وكلفه واطئه لأنتاج اكبر قدر من الطاقه باستعمال الخلايا الشمسيه.

وأوكسيد الفضة الاحادي هو مركب كيميائي صيغته Ag_2O وهو مسحوق ناعم اسود او بني غامق يستخدم في تحضير، مركبات الفضة الاخرى [2].

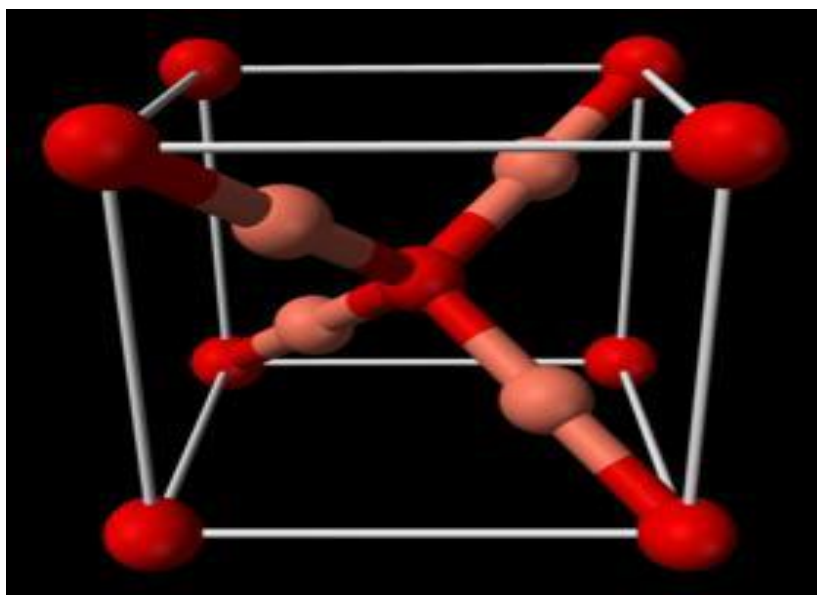
٢.١ البنية والخواص Ag_2O

Ag_2O متشابه بنيويا مع Cu_2O لذا فمن المتوقع الا يكون نوابا في اي من المذبيبات الا عن طريق التفاعل وهو نواب قليلا بالماء بسبب تشكيله أيون $Ag(OH)_2$ ونواتج التحلل بالماء الاخرى. وهو نواب في محلول الامونيا ويعطي مشتقاتها.

جدول (١) يبين الخواص والبنية Ag_2O [2]

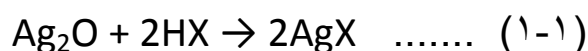
الخواص	
الصيغة الجزيئية	Ag_2O
الكتلة المولية	غ/مول 231.735
المظهر	بنية مكعبة/بلورات سوداء
الكثافة	7.14 غ/سم^3
نقطة الانصهار	280 °س، 553 °ك، 536 °ف ((يتفكك))
الماء في الذوبانية	غ/ل 0.025
حاصل الذوبانية K_{sp} of $AgOH$	1.52×10^{-8} (س 20 °)
الذوبانية	ذواب في قاعدة والحمض غير ذواب في الإيثانول والكحول
البنية البلورية	مكعب

٣.١ تركيب Ag_2O



الشكل (١-١) يوضح تركيب الجزيئي لأوكسيد الفضة Ag_2O [2]

حيث اوكسيد الفضة يتفاعل مع الحوامض :-



حيث HX هو HF أو HCl أو HBr أو HI أو HO_2CCF_3 .

وكما يتفاعل ايضا مع محاليل الكلوريدات القلوية معطيا راسبا من كلوريد الفضة تاركا محلول هيدروكسيد قلوي [2].

اوكسيد الفضة حساس للضوء مثل العديد من مركبات الفضة. ويتفكك عن درجة حراره 280.

٤.١ التطبيقات Ag_2O

يستخدم اوكسيد في بعض البطاريات اوكسيد الفضة كما في البيروكسيد Ag_2O_4 يستخدم اوكسيد الفضة في الكيمياء العضويه كعامل مؤكسد لطيف فمثلا يؤكسد الالدهيدات الى حامض كربوكسيليه عاده ماتعمل هكذا تفاعلات بشكل افضل عندما يحضر اوكسيد الفضة في المواقع انطلاقا في نترات الفضة وهيدروكسيد قلوي ومن امثله ايضا تفاعل اوكسيد الادراينالين الى ادرينو كروم [3].

جدول (٣) يبين بعض الخواص الفيزيائيه لمركب Ag_2O

الصيغه الجزيئيه	Ag_2O
الكتلة المولية	231.735 غ/مول
المظهر	بلورات سوداء / بنية مكعبه
الكثافة	7.14 غم /سم ³
البنية البلورية	مكعب
الذوبان في الماء	0.025 غ/ل
حاصل الذوبانية	1.05×10^{-8}
ذوبانية	ذوبانيه في الحامض والقاعده غير ذوبان في الحكول والايثانول

٥.١ الاغشية الرقيقة Thin membranes

(الأفلام الرقيقة) هي طبقة او عدة طبقات من الذرات او الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عنها اذا كانت عبارة عن جسم سميك كالصفات الفيزيائية والهندسية وعلي توازن تركيبها المايكروي ولقطة سمك هذه الاغشية وسهولة تشققها لذلك ترسب علي مواد اخري تستخدم كقواعد ترسيب ويعتمد نوع القاعدة علي طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج والكوارتز والسيلكون والالمنيوم [3] .

١.٥.١ طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

يوجد كثير من الطرق لتحضير الأغشية الرقيقة ويمكن تقسيمها إلى قسمين كل قسم يندرج تحته عدة طرق لتحضير الأغشية الرقيقة .

١. الطرق الفيزيائية .

٢. الطرق الكيميائية .

وتعتمد الطرق الفيزيائية على تبخير أو طرد المواد من الأهداف مباشرة خلال حالتها الغازية . وتعتمد الطرق الكيميائية على الخصائص الفيزيائية للمواد وتتنوع هذه الطرق في إنتاج الأغشية الرقيقة مختلفة التركيب والخصائص والتي من الممكن ان تكون عاملا رئيسيا في تطور الأجهزة الحديثة . وأيضاً تعتمد الطرق الكيميائية على التفاعلات الكيميائية التي تحدث للمواد . وعندما نبحث في تصنيف الطرق الكيميائية نجد أنه من الممكن تقسيمها إلى قسمين ، أول قسم معني بتشكيل الفيلم كيميائياً من الوسط والقسم الثاني معني بتشكيل الفيلم من المكونات المضافة للوسط [4] .

ويمكن تصنيف الطرق الفيزيائية كما بالجدول التالي :

جدول (٤) يوضح الطريقة الفيزيائية لتحضير الأغشية الرقيقة [4].

فيزيائية (Physical)	
Sputtering	Evaporation
Glow discharge DC sputtering	Vacuum evaporation
Triode sputtering	Resistive heating evaporation
Getter Sputtering	Flash Evaporation
Radio Frequency Sputtering	Electron beam evaporation
Magnetron sputtering	Laser evaporation
A.C. Sputtering	Arc
	R.F. Heating

١.١.٥.١ الطرق الفيزيائية لتحضير الأغشية الرقيقة

أولاً: التبخير بالفراغ : وتقسم تبعاً للكيفية التي يتم فيها للحصول على بخار المادة على:

• طريقة الترسيب بالتبخير (PVD) Physical Vapor Deposition :

وهذه الطريقة تتم على ثلاث مراحل :

✓ تحويل المادة المراد عمل الفيلم منها إلى بخار فيزيائياً .

✓ تنتقل الذرات من المادة وهي في الحالة البخارية خلال وسط مفرغ إلى الركائز مباشرة .

✓ يتكثف البخار على الركيزة (Substrate) لتكوين الفيلم .

تتم عملية تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية من خلال تسخين المادة فتكتسب الجزيئات التي على السطح طاقة حركة من الحرارة أو يتم عن طريق انتقال لكمية التحرك كما في طرق التريذ (Sputter) ويوجد نوع ثالث وفيه تنتقل المادة إلى الحالة الغازية عن طريق ما يسمى زيادة الطاقة السطحية (Orgumented energy) وتشمل الأيون والبلازما والليزر [5] .

• طريقة التبخير الحراري Thermal Evaporation Technique

وفي هذه الطريقة يتم وضع المادة المراد ترسيبها داخل بوتقة (boat) على شكل حويض ويربط الحويض مع قطبين متصلين بمصدر للتيار الكهربائي يصل إلى ٨٠ أسبير كما توضع الركائز التي سوف تبخر عليها المادة أعلى الحويض مباشرة ثم تفرغ المجموعة إلى ضغط يصل إلى ١٠ تور ويتم هذا التفريغ عن طريق مضختين : مضخة دوارة (rotary pump) والتي تحدث انخفاض في الضغط يصل إلى ١٠ " تور ومضخة أخرى تسمى مضخة الزيت (diffusion pump) ويصل انخفاض الضغط إلى ١٠ تور ويمكن في هذه المنظومة خفض الضغط أكثر من ذلك وذلك عن طريق استخدام الهليوم والهيدروجين السائل [5] .

• طريقة التبخير بواسطة المدفع الإلكتروني Electron – beam gun evaporation

إن هذه الطريقة مشابهة لطريقة التبخير الحراري Thermal evaporation أي أنه في هذه الطريقة أيضاً يتكون الفيلم عن طريق التبخير ولكن هنا تتبخر المادة بواسطة حزمة من الإلكترونات توجه بواسطة مجال مغناطيسي مباشرة وتتميز هذه الطريقة عن طريق التبخير الحراري حيث أنه يمكن أن تضاف الحرارة مباشرة إلى المادة لكي تصل إلى درجة الانصهار في لحظة واحدة مرة واحدة .

ثانياً: طريقة التريذ : Spraying method

في هذه الطريقة تتعرض سطح مادة معينة إلى القذف بجسيمات تحمل طاقة كافية لفصل ذرات من سطح المادة وجعلها تغادر السطح مسببة تآكل سطح الهدف وتدعى الذرات المنفصلة بالذرات المترددة [6] .

- (١) تقنية التريذ بالتيار المستمر. Constant current atomization technology.
- (٢) تقنية التريذ بالترددات الراديوية. Radiofrequency transmissions.
- (٣) تقنية التريذ المغناطيسي. Magnetic frequency channel.
- (٤) تقنية التريذ بالحزمة الايونيه. Nebulization bottle with ion belts.
- (٥) تقنية التريذ بالانحياز. Biased sputtering technology.

٢.١.٥.١ الطريقة الكيميائيه Chemical method

سنكتفي بذكر تقسيماتها وانواعها فقط [6]:

أولاً: الترسيب الكهربائي Electrodeposition

وانواعه:-

(a) الترسيب الالكتروليتي Electrolytic deposition

(b) اكسدة الانود The anode oxidizes It

ثانياً: الترسيب اللاكهربائي Electroless deposition

ثالثاً: الترسيب الكيميائي للبخار Chemical vapor deposition

تتضمن عدة طرائق:

(a) الترسيب الحراري Thermal deposition

(b) الترسيب بالتفاعلات المتحوله Precipitation by transformation reactions

(c) الترسيب بالبلمره Polymerization deposition

٦.١ انواع الأغشية الرقيقة

١. اغشية المعادن والسبائك :

تستخدم هذه الاغشية كمقاومات كهربائية ومن المعادن المفضلة في المجال المعادن الانتقالية وسبائكها حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنة بالسائل الاخري وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءه جزئيا مع حزم الطاقة الفارغة جزئيا اضافة الي ذلك فان محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغير المقاومة النوعية بين الاستطاره السطحية وهي صفة في مميزة للاغشية المصنعه من هذه المواد يمكن التحكم بمقاومة الاغشية عندما يكون سمك الغشاء اقل من معدل المسار الحر الالكتروني فتستقر الالكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اسصطدام الالكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساويا او اقل من معدل المسار الحر للالكترونات مما يزيد من مقاومة الاغشية المعادن والسبائك [7] .

٢. اغشية مزيج المعادن والعوازل :

درست هذه الاغشية منذ سنوات عده وان النظرية التي تفسر سلوك المزج المصنع كغشاء رقيق تدعم المساميه حيث تعتمد علي مبداء التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة اعلي من القيمة الحرجة عندما يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من الشعيرات المعدنية اما اذا كان تركيز المادة الموصلة اقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفوصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محده حيث الانتقال الالكتروني يتطلب اثاره حرارية للتغلب علي القوة الكهربائية المستقرة [7] .

٣. الاغشية غير المتبلورة :

يستخدم هذا النوع من الاغشية في صناعة الافلام الجافه والمفاتيح الكهربائية وكاشف الاشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي اما اكاسيد المواد الداخلية في تكوين تلك الاغشية فتستخدم في الدوائر الكهربائية المتكاملة وترجع اهمية الاغشية الرقيقة غير المتبلورة الي امكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفادة من في التطبيقات الصناعية .

٤. الاغشية الموصلة الكهربائية :

يستخدم هذا النوع من الاغشية في اجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء للاغراض السينية وفي الاستنساخ الضوئي . ان التطبيقات تعتمد علي فكرة التوصل الكهربائي حيث ان تفاعل الامتناع من المواد الموصلة ضوئيا يؤدي الي تغير الايصاله لتلك

المواد وان اكثر المواصلات الضوئية تظهر امتصاصه عالية لجزء محدود من الطبق وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الاصلية للمواد لاتتأثر بالسلك لذلك تستخدم اغشية رقيقة لا يتعدى سمكها احيانا مايكرونا واحد [7] .

٧.١ استعمالات الاغشية الرقيقة

تستعمل الاغشية الرقيقة في صناعة متعددة اذا تدخل في تركيب الاجهزة الالكترونية بشكل مقاومات وامتسعات وترانزسترات وغيرها وتعد اساسا لتصنيع الخلايا الشمسية والضوئية كما تدخل في صناعة الكواشف الكهربائية ضمن مديات طيفية محددة ولها كثير من التطبيقات عادة تستخدم الاغشية كمواصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المحثات والامتسعات [8] .

العوامل المؤثرة في جودة الاغشية الرقيقة

ان الاغشية المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ PVD وتتأثر بالعديد من العوامل التي تخص منضومه التبخر نذكر منها [8] :

- ١) مقدار الضغط الذي يمكن ان تصله مضخات التفريغ المربوطه مع المنضومه أذ تكون الاغشية ذات جودة اعلى كلما كان الضغط بقيمة اوطأ داخل حجرة الترسيب.
- ٢) نقاوة غرفة الترسيب من المواد الملوثة للاغشية المرسبه ونضافه الارضيات المرسب عليها من المواد الملوثة ايضا.
- ٣) درجة الحرارة الارضية التي يتم ترسيب الاغشية عليها والمدى الزمني التي يتم فيها تبريدها بعد الانتهاء من عملية الترسيب.
- ٤) معدل البعد بين حويض التبخير والارضيات التي يتم ترسيب الاغشية عليها.
- ٥) المادة التي يصنع منها حويض التبخير وشكله .
- ٦) معدل المادة المرسبه خلال الزمن المستغرق لعملية الترسيب (معدل الترسيب).

٨.١ الدراسات السابقة

- تمكن الباحث (Igwe et al) في (٢٠٠٩) من إجراء دراسة لمعرفة تأثير التلدين الحراري لأغشية أكسيد الفضة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجات حرارة ٣٠٠ (100 , 150 , 200 , 250 and) ، أوضحت الدراسة بأن قيمة فجوة الطاقة تتراوح بين (٤.٤) - (١.٩) وأن معامل الانكسار (Refractive Index) يتراوح بين (٣.٠٠ - ١.٠) ولأسماك مختلفة تتراوح بين 40 , (14 0.12) pm .
- قام الباحثان (Galan and Beltran) في (٢٠٠٩) بتحضير أغشية أكسيد الفضة بأستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي والترذيد ، وقد أظهرت الدراسة بأن هذه الأغشية ذات أمتصاص عال في المنطقة المرئية مع نقصان درجة التبلور عند درجة حرارة (٣٠٠) نتيجة الفراغات الناتجة عن ذرات (Ni) ، وعند التلدين بدرجات حرارة عالية تم إزالة هذه الفراغات وبالتالي تحسين خصائص الأغشية من ناحيتي النفاذية والتبلورية [26] .
- تمكن الباحث (Saadat et al) في (٢٠١٠) من الحصول على أغشية أكسيد الفضة وبأسماك مختلفة تراوحت بين (٦٤٥ - 285) nm والتي رسبت بأستعمال التبخير بالحزمة الألكترونية عند درجة حرارة الغرفة وعلى قواعد زجاجية ، تم تشخيص التركيب النانوي للغشاء بأستعمال حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) ، أذ بينت النتائج بأن أغشية أكسيد الفضة ذات اتجاه سائد (٢٠٠) والتي تزداد مع زيادة سمك الغشاء ووجد أيضا أن التبلور والحجم الحبيبي يزدادان بزيادة سمك الغشاء أيضا وأن طيف النفاذية البصرية لأغشية أكسيد الفضة قد تم قياسه عند الأطوال الموجية ٣٤٠-٨٥٠ nm ، وأن المعلمات البصرية لهذه الأغشية أثبتت بأن هذه الأغشية ذات تركيب متجانس [٢٧] .
- أجرى الباحث (Ezema et al) في (٢٠٠٧) دراسة عن الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الفضة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ، إذ تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال الألكتروني المباشر المسموح وقد تراوحت بين (٣.٩٠ - ٢.١٠) وبأسماك مختلفة تراوحت ما بين (

0.364-0.061 um) ووجد بأن نفاذية الأغشية المحضرة لمدى الأطوال الموجية للضوء المرئي هي بين (٥٠ %) الى (٩٠).

• درس الباحث (Puvashothaman et al) في (٢٠٠٨) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الفضة المحضرة بطريقة الترنيذ (magnetron sputtering) إذ أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) بأن هذه الأغشية متعددة التبلور وأن الاتجاه السائد لهذه الأغشية هو (٢٠٠) ، أما الدراسة البصرية فبينت أن طبيعة الانتقال هو إنتقال مباشر وأن قيمة فجوة الطاقة (٣.٦ eV) .

• درس الباحث (Srivastave et al) في (٢٠٠٨) إمكانية تحضير أغشية أكسيد النيكل بواسطة الطلاء بالبرم (Spin - coating) واستخدام محلول بوليمري على قواعد زجاجية ، إذ أوضحت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بأن الأغشية المحضرة كانت متعددة التبلور ومن النوع المكعب ، والتي يشبه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) وباتجاه سائد (١١١) ، أما النتائج البصرية فبينت بأن النفاذية عالية جدا تتراوح بين (٩٥-٨٠) عند مدى الأطوال الموجية (٨٠٠-٤٠٠) ، وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية (Eg) تتناقص بزيادة درجة الحرارة والتركيز المولاري ، بينما كانت أكبر قيمة لفجوة الطاقة عند نسبة التبلور القليلة [٢٨] .

٩.١ الهدف من البحث

- ١- تحضير اغشيه رقيقه من مادة اوكسيد الفضة Ag2O بطريقة التبخير الحراري بالفراغ PVD.
- ٢- دراسة تأثير درجة الحرارة على الخواص التركيبية والبصريه للاغشيه المحضره .
- ٣- نضرا لأهمية هذه المادة في الكثير من التطبيقات العمليه وخاصه في المجالات الطبيه.
- ٤- يتم تعريض العينه الى درجة حراره ٣٠٠درجه سيليزيه.

الفصل الثاني
الجانب النظري

1.2 المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل الجوانب النظرية لموضوع البحث بما في ذلك القوانين والعلاقات الرياضية المستخدمة في الدراسة الحالية ، كما يتناول دراسة الخصائص البصرية (للامتصاصية (I_A) والانعكاسية (I_R) والنفذية (I_T) ومناطق الامتصاص والانتقالات الكترونية ومعاملات كلا من (الامتصاص ، الانعكاس ، الخمود) وثوابت البصرية .

2.2 الخصائص البصرية : Optical Properties

من الممكن حدوث عدد من العمليات عندما يسقط ضوء على المادة بسبب التفاعل الذي يحدث بين الضوء الساقط وهذه المادة ، فعندما يصطدم الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة فإنه يحدث ثلاث عمليات يمكن ان تكون بصورة منفردة أو مزدوجة ، فالشعاع الساقط ربما يمتص (Absorbed) وينعكس (Reflected) وينفذ (Transmitted) . إن تفاصيل الخصائص البصرية الأساسية للمواد تقع في الجزء المرئي (VIS) من الطيف الكهرومغناطيسي ويمكن في المنطقة فوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء (IR) إذ أن الشدة الكلية للشعاع الساقط المصطدم بالسطح (I_0) تحسب من مجموع الشدة للامتصاصية (I_A) والانعكاسية (I_R) والنفذية (I_T) كما في العلاقة التالية [8] :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \dots\dots\dots (1-2)$$

وتعرف الشدة هي عدد الفوتونات الصادمة للسطح في وحدة المساحة والزمن ، وبقسمة العلاقة (1-2) على شدة الاشعاع الساقط فنحصل على الشكل الآتي للعلاقة [9] :

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

إذ ان :

A : الامتصاصية .

R : الانعكاسية .

T : النفاذية .

ومن المستحيل أن يكون هناك امتصاصية ونفاذية وانعكاسية عالية في أن واحد في المادة نفسها.

١.٢.٢ الامتصاصية : Absorbance (A')

هي نسبة تناقص فيض طاقة الشعاع الساقط الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة في الوسط الممتص .
العلاقة بين النفاذية (T) والامتصاصية (A') تعطى بالمعادلة الآتية [10] :

$$A' = -\log T = -\log(I_T / I_0) \dots \dots \dots (3 - 2)$$

ومن قانون لامبرت :

$$\ln \frac{I_0}{I_T} = at \dots \dots \dots (4 - 2)$$

إذ أن:

α : معامل الامتصاص بوحدة cm^{-1}

t: السمك بوحدة nm

ومعامل الامتصاص يمكن ايجاده كدالة للنفاذية كما في العلاقة الآتية :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \dots \dots \dots (5-2)$$

ومن خلال الامتصاصية (A') نستطيع حساب معامل الامتصاص (α) إذ أن الامتصاصية هي النسبة (I_A/I_0) ويعطى معامل الامتصاص كما في العلاقة الآتية :

$$\alpha = 2.303 \frac{A_0}{t} \dots \dots \dots (6 - 2)$$

يعتمد معامل الامتصاص على خواص شبه الموصل وعلى طاقة الفوتون (hv), كما أن تحديد قيمة معامل الامتصاص يعطي معلومات حول طبيعة الانتقالات الالكترونية ففي الانتقالات المباشرة يكون معامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) أما في الانتقالات غير المباشرة فيكون ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

٢.٢.٢ حافة الامتصاص الأساسية : Fundamental Absorption Edge

عندما تكون طاقة الشعاع الممتص مساوية تقريباً لفجوة الطاقة تحصل زيادة سريعة في الامتصاص وهذا ما يعرف بحافة الامتصاص الأساسية, أو بعبارة أخرى هي العملية التي تحدث عندما تكون طاقة الفوتون الساقط كافية لانتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ الى نطاق التوصيل. إذا فهي تمثل الفرق بين أعلى نقطة في نطاق التكافؤ وأوطأ نقطة في نطاق التوصيل. وهناك أنواع أخرى للامتصاص تحدث عندما تكون طاقة الشعاع الساقط أقل من فجوة الطاقة. إن أقل طاقة يمكن أن يكتسبها الالكترون للانتقال من نطاق التكافؤ (V.B) الى نطاق التوصيل (C.B) تعطى بالعلاقة [10]:

$$E_g = hv_g = \frac{hc}{\lambda_c} \dots \dots \dots (7 - 2)$$

حيث:

C : سرعة الضوء

h : ثابت بلانك

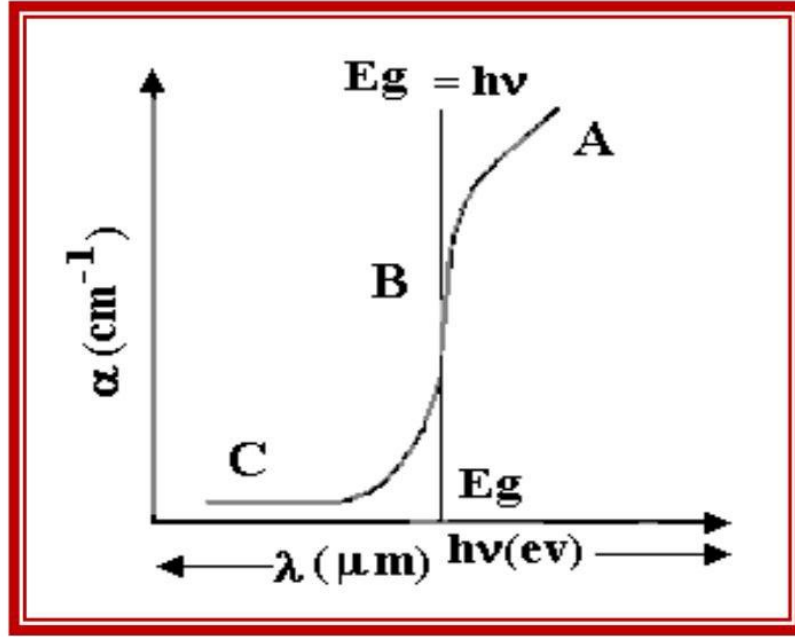
v : تردد الفوتون الساقط

Eg : قيمة فجوة الطاقة

λ : طول موجة القطع

٣.٢.٢ مناطق الامتصاص : Absorption regions

إن منطقة الطيف البصري لأشباه الموصلات يمكن تقسيمها الى ثلاث مناطق رئيسية كما موضح في الشكل (1-2).



شكل (1-2): المناطق المختلفة A, B, C لحافة الامتصاص البصري. [11]

(A) منطقة الامتصاص العالي (High Absorption Region)

وهي المنطقة المتمثلة بالجزء A في الشكل (1-2) وفيها يكون معامل الامتصاص (a) ذا قيمة التجريبية الآتية علاقة (Tauc) .
 $(a \geq 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، وذا علاقة طردية بطاقة الفوتون أي يزداد بزيادة طاقة الفوتون ويخضع للعلاقة

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r \dots \dots \dots (8 - 2)$$

إذ إن :

hv : طاقة الفوتون.

r : معامل أسّي يعتمد على طبيعة الانتقالات الإلكترونية .

P : ثابت يتناسب مع كثافة الحالات في حزمة التكافؤ والتوصيل.

تحدث منطقة الامتصاص العالي نتيجة للانتقالات الحاصلة من قمة المستويات الممتدة (Extended States) في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [11] .

2) المنطقة الأسية (B) The Exponential Region

هي المنطقة المتمثلة بالجزء B في الشكل (٢-١) وفيها يكون معامل الامتصاص ذا قيمة ضمن المدى $(1 \leq \alpha \leq 10^4) \text{ cm}^{-1}$ ويتمثل في المعادلة (9 - 2):

$$\alpha = \alpha_0 e^{(hv/E_u)} \dots \dots \dots (9 - 2)$$

إذ α : معامل الامتصاص (Absorption Coefficient).

α_0 : قيمة ثابتة .

hv : طاقة الفوتون

Eu : تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة اورباخ) (UrbachEnergy)

وتساوي مقلوب الميل للمستقيم الناتج من رسم العلاقة البيانية بين $(L n \alpha)$ ، وطاقة الفوتون (hv).

ان هذه المنطقة ناتجة من حدوث الانتقالات من المستويات الممتدة عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية عند قعر حزمة التوصيل وكذلك الانتقالات من المستويات الموضعية عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة عند قعر حزمة التوصيل [12].

3) منطقة الامتصاص الواطئ (C) Weak Absorption Region

هي المنطقة المتمثلة بالجزء C في الشكل (٢-١) وفيها يكون معامل الامتصاص (α) ذا قيمة صغيرة جداً $(\alpha < 1 \text{ cm}^{-1})$ وتعزى هذه المنطقة الى حدوث الانتقالات في داخل الحزم (Intraband) في المستويات الذيلية، إذ يكون عرض الذبول للمستويات الموضعية (Et) اكبر من عرض المستويات الموضعية (Eu) وتعتمد على كثافة الحالات، وطريقة التحضير وظروفه ونقاوة النموذج. ومن الصعوبة دراسة هذا الامتصاص في الأغشية الرقيقة بسبب مستويات الامتصاص الضعيفة [13].

٤.٢.٢ الانتقالات الالكترونية : Electronic Transition

تعرف الانتقالات الالكترونية بأنها التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة والالكترونات في حزمة التكافؤ لنقلها الى حزمة التوصيل خلال فجوة الطاقة المحصورة, وتقسم هذه الانتقالات على نوعين هما الانتقالات المباشرة وغير المباشرة.

(١) الانتقالات المباشرة : Direct Transitions

في هذا النوع تكون قمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل عند نقطة واحدة في فضاء K ، أي أن $(\Delta k=0)$ ، يحدث الامتصاص في هذه الحالة عندما $(h\nu = E_g)$. في هذا النوع يمكن حساب معامل الامتصاص من خلال العلاقة الآتية: [13]

$$ah\nu = B_o(H\nu - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (10 - 2)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص البصري بوحدات cm^{-1} .

$h\nu$: طاقة الفوتون ويقاس بوحدات eV .

B_o : ثابت يعتمد على نوع المادة .

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات .

r : معامل يحدد نوع الانتقال .

وهناك نوعان من الانتقال المباشر هما [14] :

- الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) يحدث الانتقال بين أعلى نقطة لنطاق التكافؤ وأوطأ نقطة لنطاق التوصيل. فيه تكون $(r = 1/2)$.
- الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) تحدث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في نطاقي التكافؤ والتوصيل على التوالي. فيه تكون $(r=3/2)$.

٢) الانتقالات غير المباشرة : Indirect Transition

في هذه الانتقالات تكون قمة نطاق التكافؤ وقعر نطاق التوصيل في نقاط متفرقة من فضاء k ، يحدث هذا النوع من الانتقال بمساعدة فونون خارجي من أجل حفظ الزخم الناتج من تغير متجه موجة الإلكترون. في هذا النوع من الانتقال يمكن حساب معامل الامتصاص البصري من العلاقة الآتية [15] :

$$ahv = B_1(hv - E_g^{opt} \pm E_{ph})^r \dots \dots \dots (11 - 2)$$

حيث:

E_{ph} : طاقة الفوتون ، B_1 ثابت يعتمد على نوع المادة .

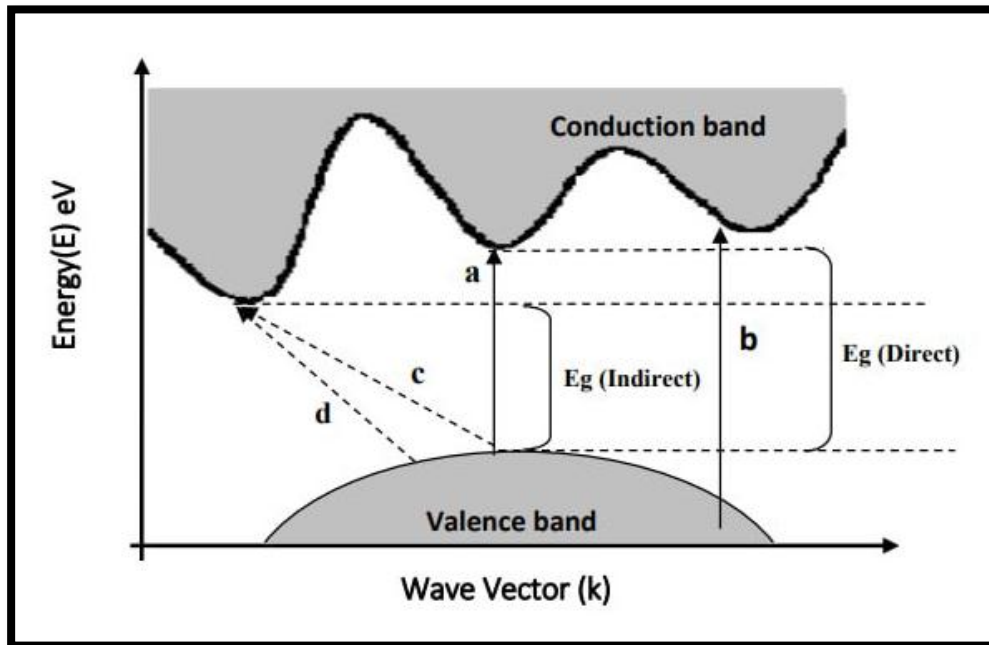
وهناك نوعان للانتقال غير المباشر هما: [12]

• انتقال غير مباشر مسموح (Indirect Allowed Transition):

يحدث هذا النوع في حالة كون الانتقال غير عمودي من أعلى نقطة من نطاق التكافؤ الى أوطاً نقطة في نطاق التوصيل , وتكون ($r=2$).

• انتقال غير مباشر ممنوع (Indirect Forbidden Transition):

يحدث عندما يكون الانتقال من نقاط مجاورة لأعلى نقطة في نطاق التكافؤ وأوطاً نقطة في نطاق التوصيل ويكون أيضا غير عمودي وفيه تكون ويكون أيضا غير عمودي , وفيه تكون ($r=3$) [16] .



الشكل (٢-٢) يوضح جميع أنواع الانتقالات الالكترونية [16] .

٥.٢.٢ قيم الثوابت البصرية

الثوابت البصرية من الدوال المهمة هي التي عن طريق معرفة قيمها يمكن ان تحدد تطبيقات المواد شبه الموصلة او الاستعمال الامثل للغشاء الرقيق ، وهذه الثوابت هي :-

١. فجوة الطاقة البصرية

فجوة الطاقة للمواد شبه الموصلة هي مقدار الطاقة التي يحتاج إليها انتقال الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل او المستوى الموضعي الاقرب للانتقال ، ويتأثر عرض هذه الفجوة بنسب الشوائب المضافة للمادة شبه الموصلة (مادة الغشاء) ، وبدرجة الحرارة ، وهذا التأثير يظهر زيادة او نقصانا " تبعاً لنوع المادة شبه الموصلة ، فتزداد في بعضها وتقل في بعضها الآخر . وتحسب قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح والممنوع والانتقال غير المباشر المسموح والممنوع من معادلة تاوس التجريبية كالآتي [17] :

$$(\alpha h \nu) = \beta (h \nu - E_g^{opt})^r \quad \dots \dots \dots (12 - 2)$$

٢. ثابت العزل الحقيقي والخيالي

يمثل ثابت العزل قابلية العزل على الاستقطاب ويمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد ، وهذا الاستقطاب يوصف غالبا بثابت العزل المعقد للوسط ϵ الذي يعرف بالعلاقة الآتية :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad \dots \dots \dots (13 - 2)$$

يحسب ثابت العزل الحقيقي من العلاقة :

$$\epsilon_r = n^2 - k \quad \dots \dots \dots (14 - 2)$$

ويحسب ثابت العزل الخيالي من العلاقة :

$$\epsilon_i = 2 n_0 - k_0 \quad \dots \dots \dots (15 - 2)$$

٦.٢.٢ معامل الامتصاص : Absorption Coefficient

يمكن تعريف معامل الامتصاص على أنه نسبة التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحد المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون ($h\nu$) وعلى خواص المادة [18].

وحسب قانون بير- لامبرت فإن معامل الامتصاص هو:

$$\text{Log}(I_0/I) = 2.303 A = \alpha_0 d \quad \dots \dots (16 - 2)$$

$$\alpha_0 = 2.303 A/d \quad \dots \dots (17 - 2)$$

إذ تمثل (d) : السمك (سمك العينة) العبوه التي توضع فيها المادة وقيمه (1cm).

٧.٢.٢ معامل الانكسار : Reflective Index

ينتقل الضوء بجميع أطواله الموجية بأقصى سرعة له خلال الفراغ وهي كمية ثابتة وتقل هذه القيمة في أي وسط آخر ، كما إنها تتغير في الاوساط المادية باختلاف الاطوال الموجية .

وتعرف النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في أي وسط معين لطول موجة معينة بمعامل الانكسار الوسط لتلك الموجة [18].

$$n = C/V \quad \dots \dots (18 - 2)$$

حيث (c) : سرعة الضوء في الفراغ و (v) : سرعة الضوء في الاوساط المادية .

إن معامل الانكسار غير ثابت ويعتمد على طول الموجة الكهرومغناطيسية. بالإضافة لبعض المواد يختلف معامل الانكسار وفق اتجاه تقدم الموجة الكهرومغناطيسية في المادة، وتستعمل هذه المواد لتغيير اتجاه استقطاب تلك الأمواج [19].

إن معامل الانكسار يبين مدى تأثير المادة بالأمواج الكهرومغناطيسية. عند سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية على مادة ما فإنها تعمل على إزاحة الشحنات في المادة عن مواقعها الأصلية مولدة بذلك ثنائي قطب فإذا كان (ν) هو تردد المجال الكهربائي المتناوب والتابع للموجة الكهرومغناطيسية الساقطة فإن الاستقطاب الكهربائي للجزئية سوف يتذبذب بنفس التردد (ν) وإن جزء من طاقة الموجة الساقطة سوف يتحول إلى طاقة اهتزازية لثنائي القطب الكهربائي المتولد ، وبذلك تنقص سعة الموجة الساقطة ، وعلى فرض أن الفقدان في الطاقة يسبب تذبذب الثنائيات بشكل قليل ، إلا أن فعل التأخير الحاصل في إعادة الإشعاع سيقبل من سرعة الضوء ، ومن ثم يقال إن المادة تمتلك معامل الانكسار (n) كما في المعادلة (2-18) [20].

ومن هنا يتضح إن الاستقطاب في المادة بفعل سقوط الأشعة الكهرومغناطيسية عليها مقياس لمعامل الانكسار لهذه المادة ، فكلما كان الاستقطاب كبيراً كان فعل التأخير أكبر وكلما كانت سرعة الضوء في المادة أصغر كلما كان معامل الانكسار أكبر ، والمواد التي لا تمتلك استقطاباً لا تمتلك أي تأخير في إعادة الضوء ، وبالتالي فإن معامل انكسارها ($n=1$) . وفي أغلب الحالات يكون معامل الانكسار أكبر من الواحد وقيمته تتناسب مع كثافة الوسط .

كلما ازدادت كثافة الوسط كلما زاد معامل الانكسار للمادة. كما يمكن الحصول على معامل الانكسار من معادلة (2-19) [21] .

$$n = \left(\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{R+1}{R-1} \right) \dots \dots \dots (19-2)$$

ويمكن حساب الانعكاسية R ومعامل الاخماد K من المعادلات الآتية بعد ادخالها هذه المعادلات في برنامج حاسوبي.

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

$$K = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (21-2)$$

٨.٢.٢ معامل الخمود (K) Extinction Coefficient

يعرف معامل الخمود على انه الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة وهو كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة وعلى هذا الأساس فإن قيمته تحدد من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط . ويتم حساب معامل الخمول من خلال قيم معامل الأمتصاص والمحسوبة من طيف الأمتصاصية وذلك حسب المعادلة الآتية [22] :-

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (22-2)$$

حيث أن :

A : معامل الأمتصاص $(cm)^{-1}$

λ : الطول الموجي للشعاع الساقط .

٣.٢ الخصائص التركيبية

حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) (XRD)

من الممكن إستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray) للتعرف على طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية والاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة لمادة ما ودراسة الترتيب الذري لها.

إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما، إذ أن أطوالها الموجية تتراوح بين (٠.١-١٠) لذلك نفضل إستخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستخدمة أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة ، ومن دراسة أنماط حيود الأشعة السينية يمكن تمييز أشباه الموصلات البلورية عن العشوائية، إذ أن نمط الحيود يكون على هيئة حلقات عريضة ضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز للمواد العشوائية ، وعلى هيئة نقاط مضيئة حادة في المواد أحادية التبلور وعلى هيئة حلقات رفيعة ذات إضاءة حادة متداخلة ومتحدة المركز في المواد متعددة التبلور .

تسهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المستحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء وتساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة التي ترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعاً لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الاشابة وغيرها من المؤثرات الأخرى.

الفصل الثالث

الأجهزة والمواد المستخدمة

١.٣. المقدمة

يتناول هذا الفصل الأجهزة المستخدمة لقياس تأثير التركيز على الخصائص البصرية والتركيبية لأكسيد الفضة (Ag₂O).

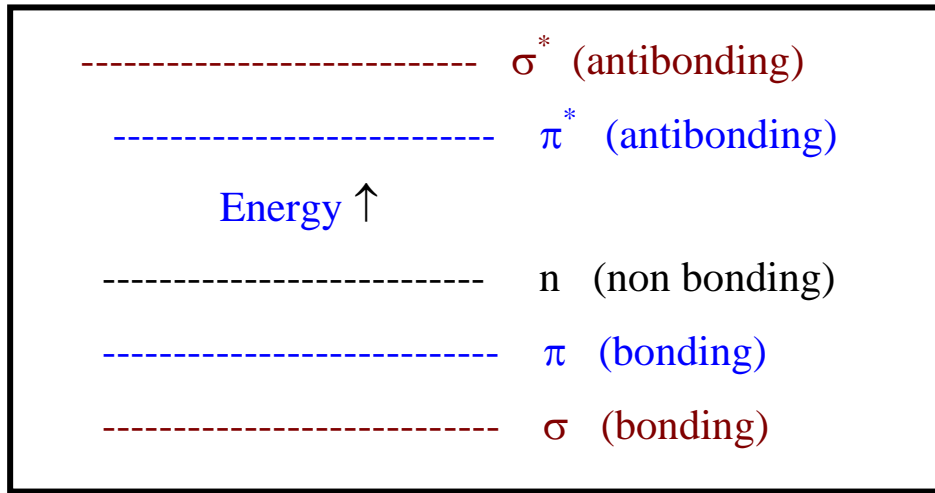
٢.٣. جهاز الامتصاص البصري الذري للموجات فوق البنفسجية (مخطط UV)

الأشعة فوق البنفسجية لها طول موجي أقصر من الطول الموجي للضوء الأزرق (200-400) نانومتر ، والأشعة فوق البنفسجية غير مرئية بالنسبة للإنسان ولكن بعض الطيور يمكنها أن ترى بواسطتها ، كما أن هذه الأشعة تساعد على تنشيط التفاعلات الكيميائية في النباتات ولكن التعرض لها أكثر من اللازم يقتل الخلايا النباتية.



الشكل (١-٣) جهاز الامتصاص UV

وتترتب المسارات الجزيئية المختلفة بحسب مستويات الطاقة كما هو موضح في شكل (2-3) حيث أن الطاقة اللازمة للانتقال الأليكتروني من مسار لآخر تكون أعلى مايمكن في حالة $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يليها الانتقال في حالة $n \rightarrow \sigma^*$ ثم يليها بعد ذلك الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$ وفي النهاية يكون أقل كمية من الطاقة هي التي تستهلك في حالة الانتقال من $\pi \rightarrow \pi^*$



شكل (2-3): تدرج مستويات الطاقة للمسارات الجزيئية المختلفة [27]

إن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيء في فوق البنفسجي وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام.

1- إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جدا لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة UV أي تحتاج إلى طاقة الأشعة السينية لانتقالها .

2- إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة σ - electrons وهذه طاقة إثارتها أيضا عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي ، لكنها تمتص في المنطقة المفرغة من المجال فوق البنفسجي 10-200 نانومتر.

3- الإلكترونات الحرة اللاترابطية (n) و التي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر الهالوجينات و S و O و N ، وهي لا تساهم بتكوين الروابط، وهي أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال فوق البنفسجي. [28]

4- الإلكترونات الموجودة في مدارات من النوع π أي إلكترونات الروابط المضاعفة ، وهي أسهل إثارة مقارنة بالأنواع ، السابقة وعليه نجد المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الإلكترونات هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال فوق البنفسجي. وعلى ذلك لا تمتص المركبات الهيدروكربونية المشبعة - الخالية من أليكترونات n والمشملة فقط على روابط σ اشعاعات UV العادية.

١.٢.٣ . الأطياف الإلكترونية Electronic Spectra :

الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الإمتصاص (الإمتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة . ويهمننا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الإمتصاص أكبر ما يمكن ويرمز لها بالرمز λ_{max} وكذلك معامل الإمتصاص المولي او المولاري ϵ عند هذه الموجة . وترتبط شدة الإمتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية [28]:

$$A = \epsilon cl$$

وتعرف هذه المعادلة أحياناً بإسم قانون لامبرت - بير ومنها يتضح أن شدة الإمتصاص للمركب (إمتصاصية المركب) تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L) ، وأن معامل الإمتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الإمتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه 1 مول / لتر وموضوع في خلية طولها 1 سم . أهم صفتين طيفيتين يمكن الاستفادة منهما هما الطول الموجي الاعظم λ_{max} ومعامل الامتصاص المولاري ϵ_{max} أو يعرف بشدة الامتصاص عند والتي تستعمل في تشخيص المادة نوعياً كما يستفاد منها أيضاً في الحسابات الكمية. [29]

ويعتبر كلاً من λ_{max} و ϵ من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي إستعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للإمتصاص بدلالة التركيز عند قمة الإمتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون مترابطات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص (Chromophore) .

ومن العوامل المؤثرة على شدة وموقع الامتصاص هي:

1- الكروموفورات أو حاملات الألوان هي مجاميع عضوية تحدث فيها الانتقالات $n \rightarrow p$ و $n \rightarrow \pi^*$ خلال امتصاصها أشعة فوق بنفسجية أو مرئية، ويطلق عليها حاملات اللون أو هي تسبب اللون، و الجزيئة التي تحتوي على هذه المجاميع تسمى مولدة الصبغة Chromogène . وهي ناتجة عن تواجد الاواصر المضاعفة المتعاقبة حيث كلما زاد عددها زاد الطول الموجي وظهور لون مميز في الاشعة المرئية لذلك المركب كما في الاصباغ كدليل الفينولفثالين والمثيل الاحمر . [29]

كذلك وجود مجاميع مطورة للون (auxochrome) مثل NH_2 , OH , Cl تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي الى طول موجي اطول و طاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك n و التي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اضافة أصرة مزدوجة الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة.

1- ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص و من امثلة المذيبات كما في منطقة ال-UV ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ويوضح الجدول التالي اهم المذيبات [30].

المذيب	الطول الموجي	المذيب	الطول الموجي
Acetonitrile	190 nm	n-Hexane	201nm
Chloroforme	240 nm	Méthanol	205 nm
Cyclohexane	195 nm	Isooctane	195 nm
1,4Dioxane	215 nm	Water	190 nm

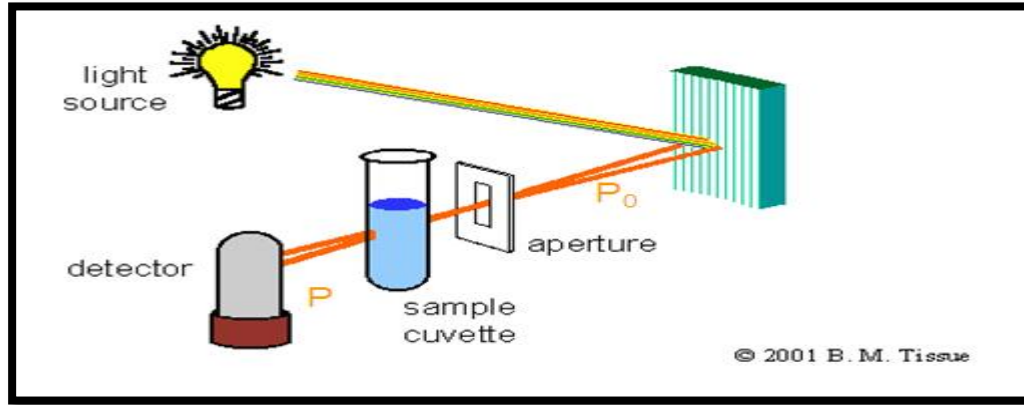
جدول (1-3) اهم المذيبات المستخدمة في التحليل [30]

كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق . ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون مثلا ويسبب استقرار الحالة المثيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 246,5. بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279 لانه لا يكون رابطة هيدروجينية مع n اي طاقة اقل للانتقال. [31]

٢.٢.٣. مطياف الأشعة فوق البنفسجية UV-Spectrophotometer

في مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز (شكل 2-3) ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-380 نانوميتر).

وتتناسب الطاقة الممتصة تناسباً طردياً مع تركيز هذه المركبات ، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة. ويوضح شكل (2-3) جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.



شكل (٣-٣) مطياف الأشعة فوق البنفسجية [31]

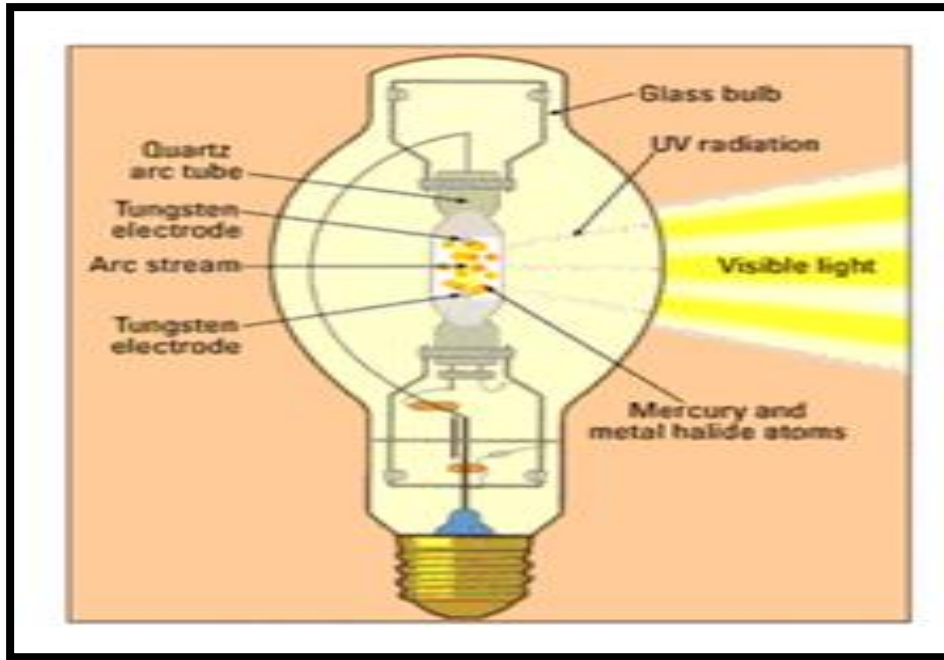
٣.٢.٣. مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية

مصدر الأشعة فوق البنفسجية : للحصول على الأشعة فوق البنفسجية تستخدم لمبة الهيدروجين Hydrogen lamp أو لمبة الديوتيريوم Deuterium discharge (شكل 3-3) ، وتتكون من قطبين في أنبوبة زجاجية ذات نافذة كوارتز ومملوءة بغاز الهيدروجين أو الديوتيريوم على ضغط منخفض ويتطلب شرارة كهربائية وهي تعمل تحت ضغط منخفض والتيار كهربائي متردد DC لانتاج الأشعة فوق البنفسجية وعند غلق الدائرة تثار الأليكترونات في الغازي إلى مستويات الطاقة الأعلى وعند

عودة الأليكترونات المثارة الى المستويات الأقل تتسع الاشعاعات في نطاق مستمر 180 - 350 nm . تستخدم لمبة التنجستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن (شكل 3-4) من فتيل من التنجستن في أنبوبة زجاجية ، ويسخن هذا الفتيل بواسطة تيار كهربائي مستمر منتظم ويشع فتيل التنجستن طيف مستمر بين 2500 - 350 nm وتنتج هذه الأشعة المستمرة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته الى درجة التوهج [32].



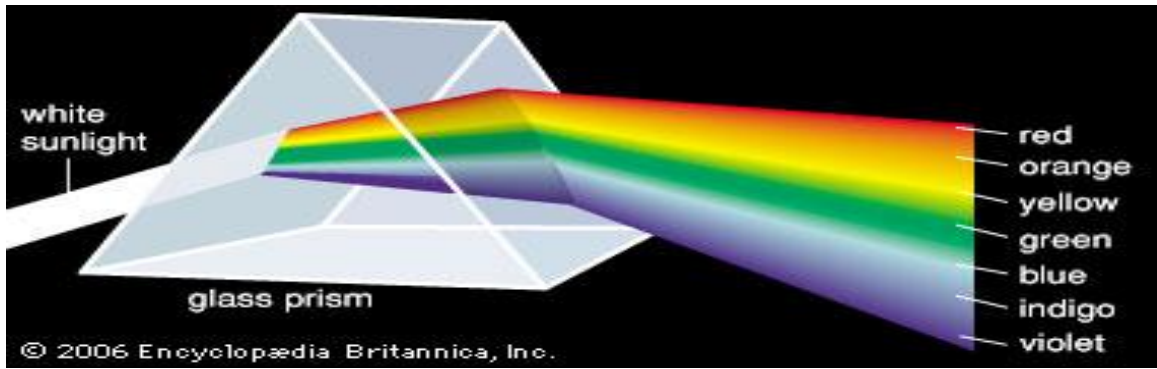
الشكل (3-3) مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم [32]



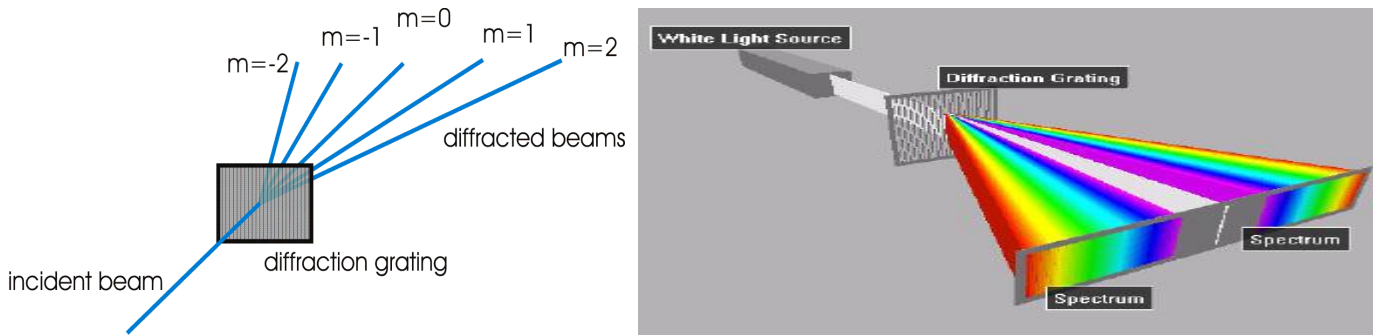
الشكل (4-3) مصباح التنجستن [32]

٤.٢.٣ موحد أطوال الموجات Monochromator

يعتبر المنشور prism (شكل ٣-٥) ، والمحزوز grating (شكل ٣-٦) من أهم موحدات الموجات monochromators التي تستخدم للحصول على نطاقات ضيقة من طيف الأشعة فوق البنفسجية حيث يمكنها تمييز النطاق المستمر للطيف المختلط الى حزم ضيقة narrow bands وبالتالي تزداد القدرة على التمييز resolution للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة مما يزيد من حساسية الجهاز ، وتختلف وحدة فصل الأطوال الموجية باختلاف تصميم الجهاز [33].



شكل (٣-٥): المنشور الضوئي Light prism



شكل (٣-٦): المحزوز الضوئي Light grating

ويمتاز كل من المنشور ومحزوز الحيود المستخدم في مطياف الأشعة فوق البنفسجية عن المرشحات الضوئية المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية بما يلي [34]:

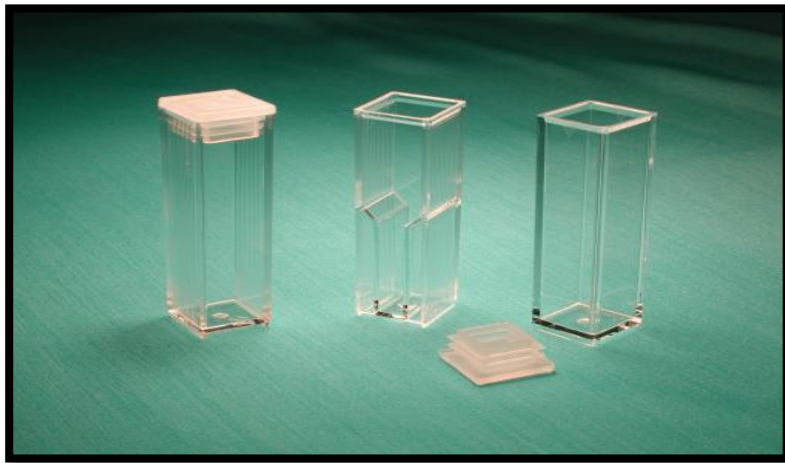
- ١- درجة الفصل تكون على درجة أعلى وتكون الحزم المفصولة في مدى ضيق جدا تتراوح بين 0.1 - 35 μm في حالة المنشورات والمحزوزات ، بينما تكون في حالة المرشحات 0.2 - 50 μm

2- يمكن توجيه الحزم المفصولة الواحدة بعد الأخرى على العينة وبصورة مستمرة عن طريق تغيير الوضع الهندسي للمنشور ، وبذلك يمكن عمل scanning للامتصاص على أطوال موجات مختلفة. ولذلك بدأت تحل موحدات الموجات محل المرشحات في أجهزة قياس الطيف المرئي ، وبذلك نجد أن موحد الموجات لها قدرة عالية على تمييز الأشعاع المختلط polychromatic radiation الى أطوال موجات منفردة في حزم مستدقة. حيث المرشحات عبارة عن مادة زجاجية ملونة بلون معين حيث كل لون يمرر حزمة من الأطوال الموجية المتعددة فتكون عملية التفريق بينها قليلة ويتم استبدالها ان كان المراد القياس في طول موجي مغاير لا يرشحه المرشح الملون .

٥.٢.٣ . خلايا العينات Sample containers

قد تكون العينات المختبرة بالأشعة فوق البنفسجية عينات سائلة أو غازية ، وتوضع العينات في خلايا مصنوعة من الكوارتز أو fused silica . وتكون سمك خلية القياس في خلايا الغازات من 0.1 - 10 mm بينما تكون في حالة المحاليل بين 1-10 cm وقد تستخدم خلايا دقيقة يطلق عليها micro cells في وجود مكثف شعاع يسمى beam condenser لكي نتمكن من فحص العينات الصغيرة الحجم. ويجب الحفاظ على نوافذ الخلايا نظيفة تماما من بصمات الأصابع والخدوش وآثار العينات السابقة وذلك لتفادي أي خطأ في القياس ويمكن تنظيف خلايا الكوارتز بشطفها بالماء أو الصابون مع الماء أو بحمض النتريك المركز [35].

ومكان وضع العينة يكون بعد موحد الموجات monochromator في جهاز ال-UV spectrophotometer كما وسبق أن بينا في جهاز.



الشكل (7-3) الخلايا [36]

٦.٢.٣ وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors

يمتص الكشاف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية ، ومعظم الكشافات الحديثة تولد اشارات أليكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين ، ويتميز الكشاف الجيد بالآتي:

- ١- أن يكون له حساسية عالية مع انخفاض الضجيج background noise حتى يمكنه كشف الأشعة الضعيفة أيضا.
- ٢- أن يكون له مدى قصير للاستجابة.
- ٣- الثبات على مدى واسع لضمان العلاقة الكمية بين قوة الاشارة وقوة الاشعاع الساقط عليه.
- ٤- يعطي اشارة أليكترونية يسهل تكبيرها وقرائها.

والكشافات المستخدمة في مطياف الأشعة - فوق البنفسجية هي الكشافات الكهروضوئية وهي تستخدم مع جميع أجهزة Spectrophotometers التي تستخدم المنشور أو المحزوز في فصل الأشعة لأن طاقة هذه الأشعة منخفضة جدا [37].

٧.٢.٣ وحدة التسجيل Recorder (meter)

هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:

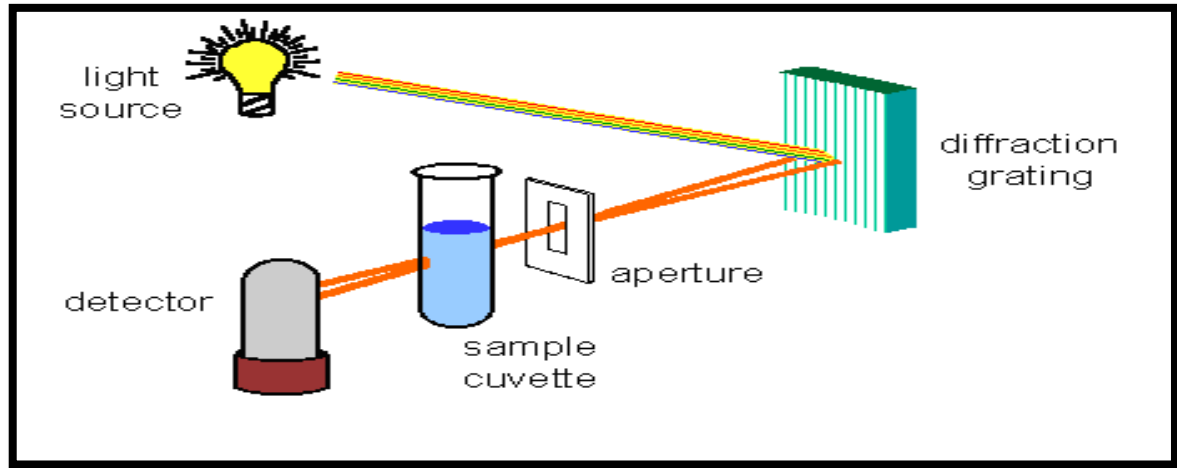
- ١- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية Digital
- ٢- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني spectrograph

٨.٢.٣ انواع أجهزة مطياف الأشعة - فوق البنفسجية

ويوجد العديد من طرز أجهزة مطياف الأشعة - فوق البنفسجية وهذه الطرز تختلف عن بعضها في التصميم ولكنها تشترك في الوحدات الأساسية [38].

• المطياف وحيد الحزمة Single Beam Spectrophotometer

يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من المصدر الضوئي الى وحدة القياس ، ويتم تشغيل الجهاز عادة على طول موجي معين يمكن توجيهه الى العينة بواسطة مفتاح في الجهاز يتصل بالمحزوز لتعديل وضعه الهندسي في المكان المناسب لتوجيه هذا الطول الموجي الى العينة ، وعلى ذلك يستخدم هذا النوع من الأجهزة في التقديرات الكمية (شكل 3-8).

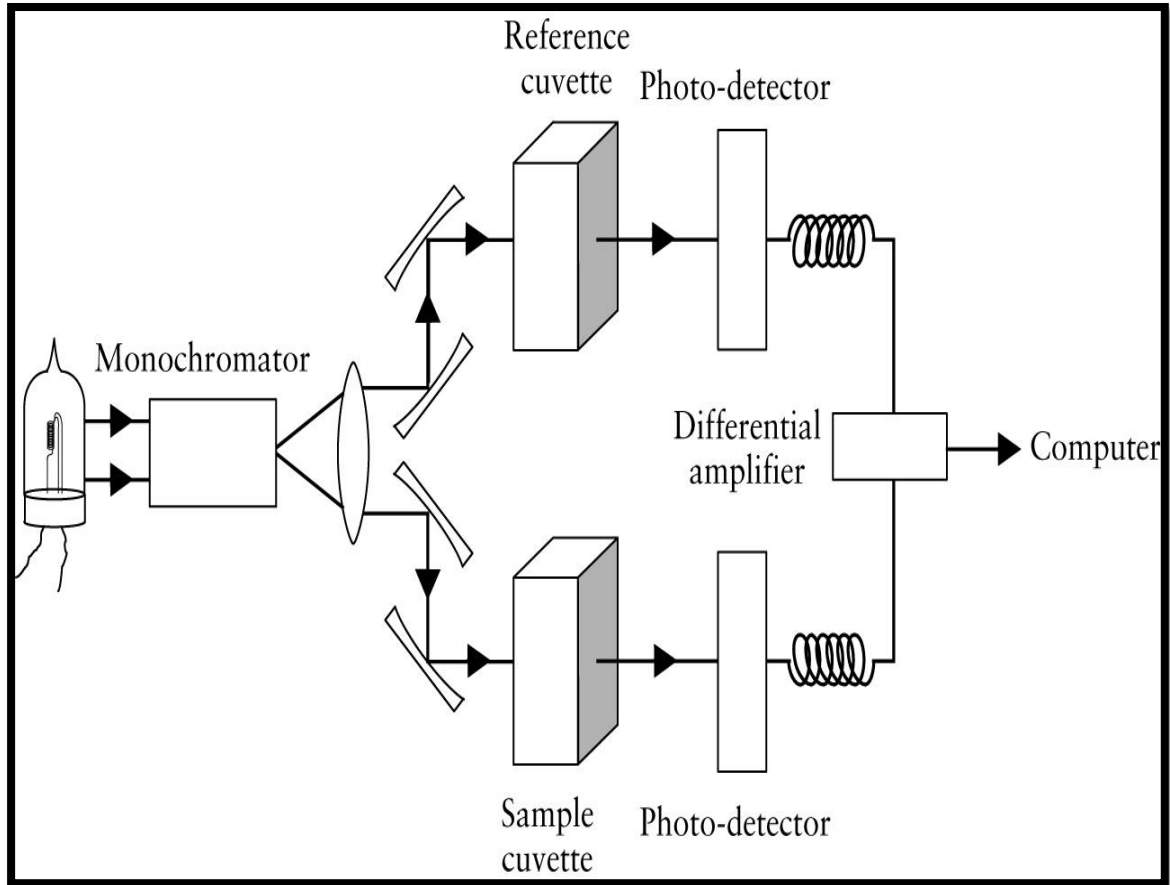


شكل (3-8): مطياف وحيد الحزمة [38]

• المطياف مزدوج الحزمة Double Beam Spectrophotometer

هذه الأجهزة مزودة بمجزيء للأشعة Beam splitter حيث يقوم المجزيء بتقسيم أشعة المصدر الى حزمتين احدهما تمر على العينة والأخرى تمر على المذيب أو العينة المقارنة ، وفي هذا النوع من الأجهزة يمكن تغيير الطول الموجي المستخدم في التقدير بطريقة ذاتية ومستمرة وبذلك يمكن تقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة والحصول على طيف الامتصاص وتسجيله.

وتستخدم هذه الأجهزة في التحليل الوصفي عندما يكون الغرض هو الحصول على طيف الامتصاص لمركب تحت الدراسة (شكل 3-9).



شكل (3-9): مطياف مزدوج الحزمة [39]

ويوجد تصميمان من المطياف مزدوج الحزمة وهما:

❖ مطياف الحزمة المزدوجة في الوقت Double beam in time arrangement

وهنا بعد خروج الأشعة من وحدة فصل الأشعة فانها تتناوب بين العينة والبلانك بتردد ثابت وعلى ذلك فان هاتين الحزمتين المتناوبتين تسقطان على خلية ضوئية واحدة.

❖ مطياف الحزمة المزدوجة في الفراغ Double beam in space

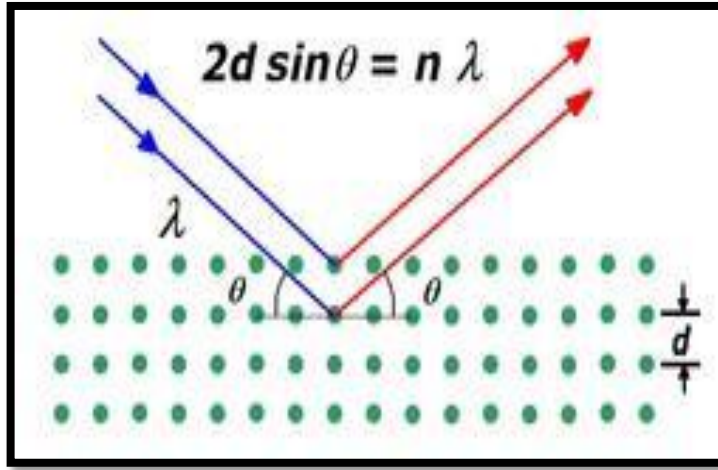
وهنا يوجد مساران ضوئيان منفصلين ينتجان من أشعة المصدر بواسطة مجزيء وعدة مرايا تسقط احدهما على العينة والأخرى على البلانك وتسقط بعد ذلك كل حزمة على خلية ضوئية مستقلة ويجري تقدير الامتصاص بمقارنة نسبة كثافة الأشعة الساقطة على الخليتين.

٣.٣. الخصائص التركيبية (X-Ray Diffraction) XRD

في عام ١٨٩٥ اكتشف عالم ألماني اسمه ويليام رونتجن Wilhelm Roentgen اشعة أكس بينما كان يجري تجربة تسليط شعاع الكتروني على أنبوبة تأين غازي gas discharge tube. لاحظ العالم رونتجن أن الشاشة الفوسفورية في المختبر بدأت تتوهج عند اصطدام شعاع الالكترونات عليها. هذه النتيجة في حد ذاتها لم تكن مدهشه حيث كان من المعلوم أن تتوهج الشاشة الفوسفورية بفعل الشعاع الالكتروني ولكن رونتجن احاط الانبوبة المفرغة بالواح سوداء سميكة لتتمكن من حجب الاشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من الأنبوبة المفرغة، كما وضع رونتجن عدة اجسام بين الانبوبة والشاشة الفوسفورية وكانت النتيجة ان الشاشة الفوسفورية لا زالت تتوهج. وحتى يتأكد من ان هناك اشعة جديدة هي التي اخترقت تلك الاجسام ووصلت للشاشة الفوسفورية قام رونتجن بتجربة اضافية وهي بأنه وضع يده امام الانبوبة المفرغة وشاهد على الشاشة الفوسفورية صورة لعظام يده، لاحظ هنا ان رونتجن اكتشف اشعة جديدة هي اشعة اكس وفي نفس الوقت اكتشف احد اهم تطبيقاتها [40].

رونجن اكتشف اعظم واهم انجاز طبي في تاريخ البشرية وهو التشخيص باستخدام اشعة اكس التي تسمح للاطباء بتشخيص الكسور في العظام بدون اجراء عملية جراحية كما تستخدم اشعة اكس للكشف على الاجسام الغريبة في جسم الانسان وتطور التشخيص باشعة اكس لتمكن الاطباء من تسوير الاوعية الدموية والاعضاء البيولوجية في جسم الانسان .

هي عائلة من التقنيات التحليلية اللاتلافية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية، والتركيب الكيميائي، والخواص الفيزيائية للمواد والطبقات الرقيقة للمواد البلورية. تعتمد هذه التقنيات على مراقبة تبعثر شدة حزمة من الأشعة السينية الساقطة على العينة كتابع لزاوية السقوط والتبعثر، والاستقطاب، وطول الموجة أو القدرة [40].



الشكل (٣-١٠) يوضح قانون براغ [40].

الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات طاقات فوتونية في مجال ١٠٠ eV إلى ١٠٠ إلكترون فولت. وفي تطبيقات الحيود، تستخدم فقط الأشعة السينية ذات الأطوال الموجية القصيرة (الأشعة السينية القاسية) في مجال بضعة أنغسترومات إلى ٠.١ أنغستروم (١ إلكترون فولت إلى ١٢٠ إلكترون فولت). ولأن طول موجة الأشعة السينية يقارن مع حجم الذرات، فإنها نظريا مناسبة لكي تسبر الترتيب البنوي للذرات والجزئيات في طيف واسع من المواد. فالأشعة السينية القوية يمكنها اختراق المواد عميقا وتزويدنا بمعلومات عن بنية المادة .

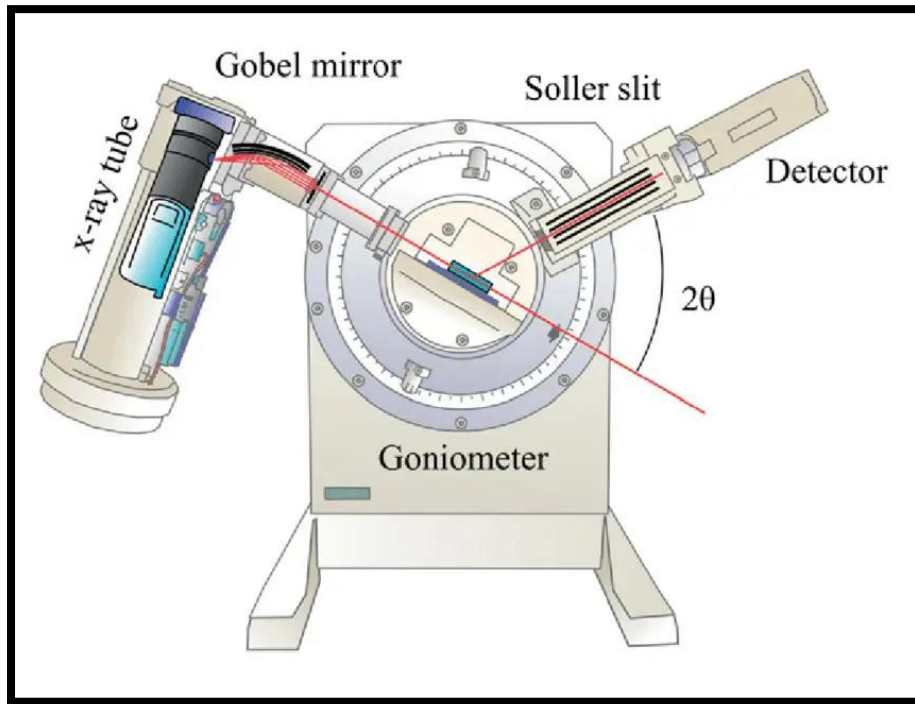
تتفاعل الأشعة السينية بالدرجة الأولى مع الإلكترونات في الذرة. فعندما تصطدم الفوتونات في الأشعة السينية بالإلكترونات، تحيد بعض فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي. إذا لم يتغير طول موجة الأشعة السينية الساقطة (أي أن فوتونات الأشعة السينية لم تفقد أي طاقة) تسمى العملية بالتبعثر المرن أو تبعثر طومسون حيث يتحول زخم الحركة فقط في عملية التبعثر. وهذه هي الأشعة السينية التي نقيسها في تجارب الحيود والتي تقدم لنا معلومات عن توزيع الإلكترونات في المواد. ومن جهة أخرى، في عملية التبعثر غير المرن أو تبعثر كومبتون تنقل الأشعة السينية بعض طاقتها إلى الإلكترونات فيكون للأشعة السينية المحادة طول موجة مختلف عن طول موجة الأشعة السينية الساقطة [41].

تتداخل الأمواج المحادة من الذرات المختلفة مع بعضها البعض ويتعدل توزيع الشدة الناتجة بهذا التأثير. فإذا كانت الذرات مرتبة بانتظام كما في البلورات، فإن الأمواج المحادة ستتكون من تداخل أعظمي (ذري) بنفس تناسق توزيع الذرات. إن قياس نموذج الحيود يتيح لنا استنتاج توزيع الذرات في المادة .

الذرى في صورة الحيود تتعلق مباشرة بالمسافات الذرية. ليكن لدينا شعاع من الأشعة السينية يتفاعل مع الذرات المرتبة بانتظام كما يظهر في الشكل ثنائي الأبعاد المجاور. الذرات الممثلة بنقط خضراء تشكل عدة مستويات في البلورة (الخطوط السوداء في الشكل اليميني). يعرف شرط حدوث الحيود من أجل مجموعة من المستويات الشبكية المتباعدة بمسافة d بقانون براغ [42]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{—————(1-3)}$$

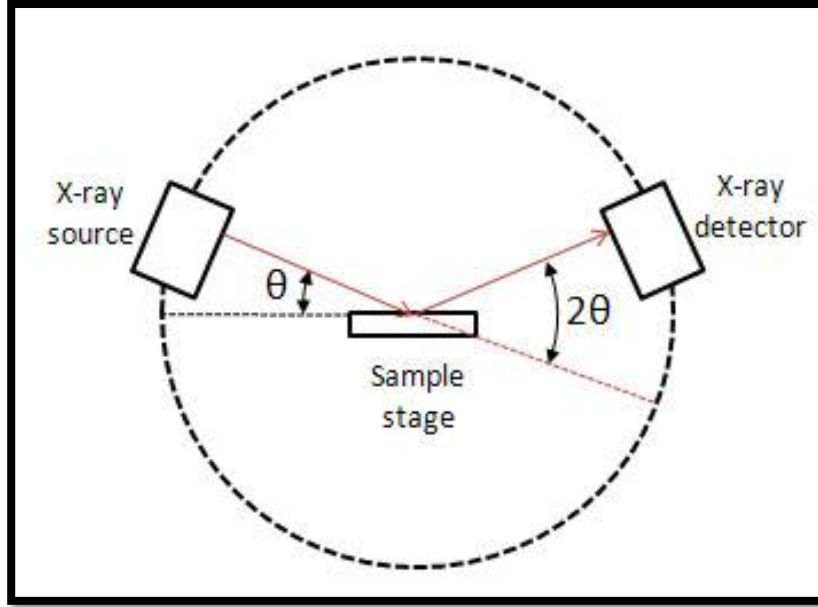
وقانون براغ هو من أهم القوانين المستخدمة في فهم معطيات حيود الأشعة السينية.



الشكل (١١-٣) يوضح التمثيل التخطيطي لتقنية XDR

• مبدأ العمل

الأشعة السينية هي نوع من الإشعاع الكهرومغناطيسي، عندما تنتشر الأشعة السينية أحادية اللون من مادة ذات بنية بهذا المقياس، فإنها تسبب تداخلات. يخلق هذا التداخل نمطاً من الشدة المنخفضة والعالية بسبب التداخل البناء والهدام (قانون براغ). إذا كانت هناك مادة بلورية يتم إنشاء نمط ثلاثي الأبعاد مثل المسافات بين المستويات في الشبكة البلورية، وتسمى هذه العملية بالتداخل البناء. ومن خلال جمع كل الأشعة السينية المنحرفة يمكن تحليل بنية العينات. الطريقة التي تكشف بها الأشعة السينية التركيب الذري للبلورات تعتمد على قانون براغ. يوضح الشكل ١٢-٣ التمثيل التخطيطي لمبدأ عمل XRD.



الشكل (٣-١٢) يوضح التمثيل التخطيطي لمبدأ عمل XRD. [42]

• ٣-٣-٢ المكونات XRD

المكونات الثلاثة الرئيسية لجهاز XRD هي أنبوب الأشعة السينية، وحامل العينة، وكاشف الأشعة السينية.

١. أنبوب الأشعة السينية: هو المصدر الذي تنبعث منه الأشعة السينية ويتكون من أنبوبة الأشعة الكاثودية المزودة بفتيل تنجستين للتسخين. وينتج عن ذلك الإلكترونات التي تتسارع على سطح العينة عن طريق تطبيق الجهد الكهربائي. يتم التحكم في قصف الإلكترونات على العينات بواسطة الخيوط التي تؤثر على كثافة خرج الأشعة السينية.

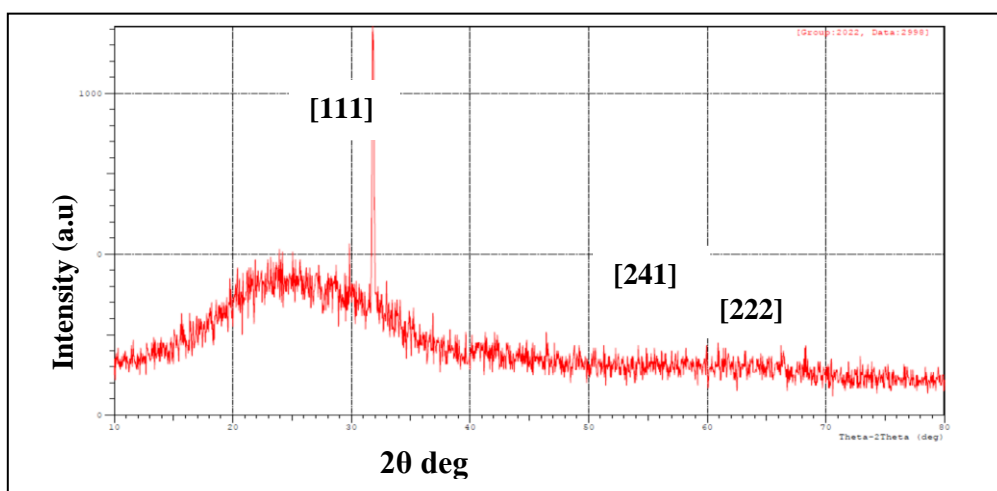
٢. حامل العينة: هو الطابق السفلي الذي توضع عليه العينة المراد تشخيصها ويمكن تدويره في اتجاه أنبوب الأشعة السينية والكاشف. يتم إجراء التعديلات حسب انعكاس وانبعث الأشعة السينية من العينة.

٣. كاشف الأشعة السينية: يستخدم كاشف الأشعة السينية لتسجيل ومعالجة إشارة الأشعة السينية الواردة من العينة. يتم تحويل الإشارات المستقبلية إلى معدل العد الذي يتم الحصول عليه كإخراج على الشاشة أو الطابعة.

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

١-٤ حيود الأشعة السينية

وتكمن أهمية هذا القياس في معرفة التركيب البلوري للمواد وإظهار أطوار المواد المترسبة وطبيعة ترتيب الذرات فيها واتجاهها. ويمثل الشكل (١) بطاقات (المعيار الأمريكي لمواد الاختبار) المرقمة (٠٣-٠٦٥-٠٦٠١) وكما هو مبين في الجدول (١) فقد كانت النتائج متطابقة إلى حد ما. يتم استخدام برنامج (x-pert) لاستخراج المقاييسات ذات المعلمات (XRD).

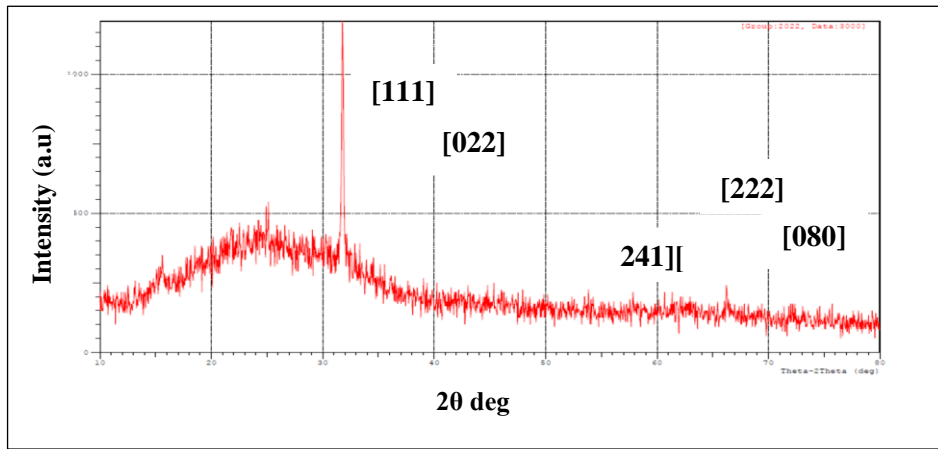


Fig(1): X-ray diffraction of Ag₂O.

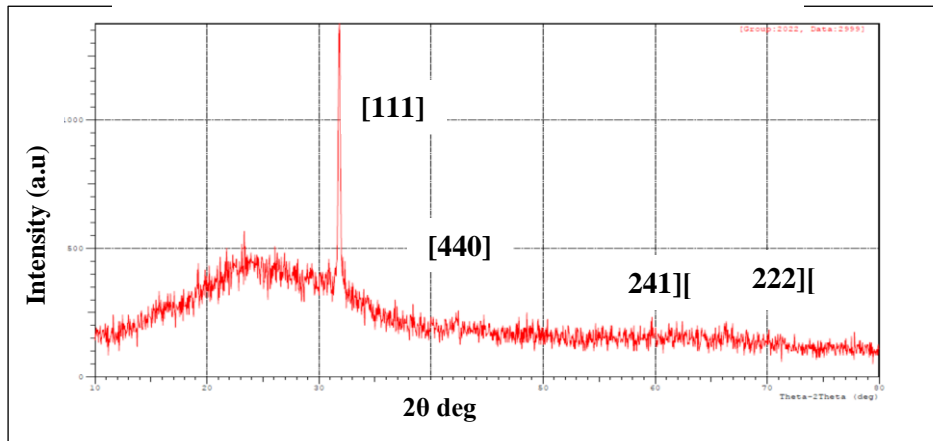
Table1: Result of the Ag₂O at 1%.

No	2θ	hkl	d(Å)	G.S (nm)	FWHM	I %	A	Sys.
1	32.944	111	2.716	33.7	0.254	99	a=3.778	orthorhombic
2	64.908	241	1.435	35.1	0.254	5.8	b=10.365	
3	69.123	222	1.357	61.4	0.165	2.1	c=4.221	
				Av.=43.4	Av.=0.231			

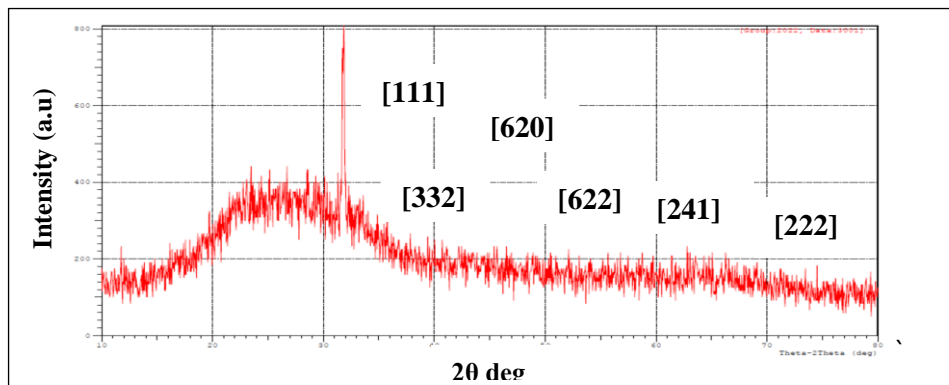
ويلاحظ من خلال الأشكال (٢) و(٣) و(٤) التي تمثل نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية (Ag₂O) المطحونة بـ (Al₂O₃) وبنسب تلقيح مختلفة (١,٢,٣)% مع ظهور النمو الذري في الاتجاهات البلورية السائدة والمميزة .



Fig(2): X-ray diffraction of Ag₂O:Al₂O₃ thin film at 1%.



Fig(3): X-ray diffraction of Ag₂O:Al₂O₃ thin film at 2%.



Fig(4): X-ray diffraction of Ag₂O:Al₂O₃ thin film at 4%.

ويلاحظ أنه حدث تغير ملحوظ في شدة قمم الحيود لبعض المستويات بعد التشويب، فتناقصت شدة القمم عند الاتجاه (٢٢٢)، (٢٤١)، وازدادت شدة القمم عند الاتجاه (١١١). التركيب البلوري أي أن بعض

المستويات مفضلة لنمو البلورات وهذا يدل على أن عملية التبلور تتحسن بإضافة أكسيد الألومنيوم (Al₂O₃) إلى أفلام (Ag₂O) وأفضل مستوى لنمو البلورات هو (111) ، وشدتها (I = 99) .

Table2: Result of the Ag₂O at (1%) Al₂O₃.

No	2θ	hkl	d(Å)	G.S (nm)	FWHM	I %	a	Sys.
1	44.924	022	2.016	18.5	0.472	0.2	a=3.77	orthorhombic
2	72.192	080	1.307	14.8	0.672	0.4	b=10.46 c=4.37	
3	32.944	111	2.716	43.8	0.197	99	a=3.778	orthorhombic
4	64.9.8	241	1.435	35.1	0.276	5.8	b=10.365	
5	69.123	222	1.357	113.5	0.093	2.1	c=4.221	
				Av.=45.14	Av.=0.342			

Table3: Result of the Ag₂O at (2%) Al₂O₃.

No.	2θ	hkl	d(Å)	G.S (nm)	FWHM	I%	a	Sys.
1	40.964	440	48.7	48.7	0.128	6.5	a=b=c=12.433	Cubic
2	32.944	111	2.716	43.8	0.197	98	a=3.778	Orthorhombic
3	64.908	241	1.436	35.1	0.276	5.8	b=10.365	
4	69.123	222	1.315	113.5	0.093	2.2	c=4.221	
				Av.=60.275	Av.=0.187			

Table4: Result of the Ag₂O at (3%) Al₂O₃.

No.	2θ	hkl	d(Å)	G.S (nm)	FWHM	I %	a	Sys.
1	46.107	620	1.967	59.5	0.135	0.1	a=b=c=12.441	Cubic
2	48.498	622	1.875	9.3	0.945	0.3		
3	33.765	332	2.652	14.8	0.578	22		
4	32.944	111	2.726	43.8	0.197			
5	64.908	241	1.432	35.1	0.276			
6	69.123	222	1.354	113.5	0.093			
				Av.=46	Av.=0.370			

عند التلدين لوحظ زيادة في عرض الوسط وهذا يؤدي إلى تناقص في حجم الجسيم مع زيادة في درجة الحرارة والذي كما هو موضح في الأشكال فكلما زادت درجة حرارة القاعدة يؤدي إلى تناقص في المستويات الثانوية، بالإضافة إلى زيادة تبلور الفيلم، وأيضاً يصبح الغشاء أكثر انتظاماً والعيوب البلورية تقل وتزيد. كذلك حدة القمم، ويعود ذلك إلى زيادة التبلور والانتظام الذي يحدث في الطبقة الرقيقة، وزيادة

ارتفاع القمم عند زيادة درجة حرارة القاعدة ويعزى ذلك إلى أن الحرارة تعمل على تقليل العيوب البلورية عن طريق إعطاء ذرات المادة طاقة كامنة لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية [23].

٢.٤ الخواص البصرية

١.٢.٤ طيف الامتصاص

شكل (٥) يوضح طيف الامتصاص يظهر كدالة لتغيير الطول الموجي للمدى من ٢٩٠ إلى ١١٠٠ نانومتر للأغشية الرقيقة Ag₂O النقية والمطعمة بـ (Al₂O₃) بنسب تطعيم مختلفة (١,٢,٣)% على الركائز الزجاجية، حيث لوحظ أن قيمة الامتصاصية تزداد مع زيادة نسب التشويب بسبب زيادة حجم الجسيمات، وكذلك بسبب انخفاض فجوة الطاقة الضوئية لتكوين مستويات شوائب أكسيد الألومنيوم (Al₂O₃) ضمن فجوة الطاقة .

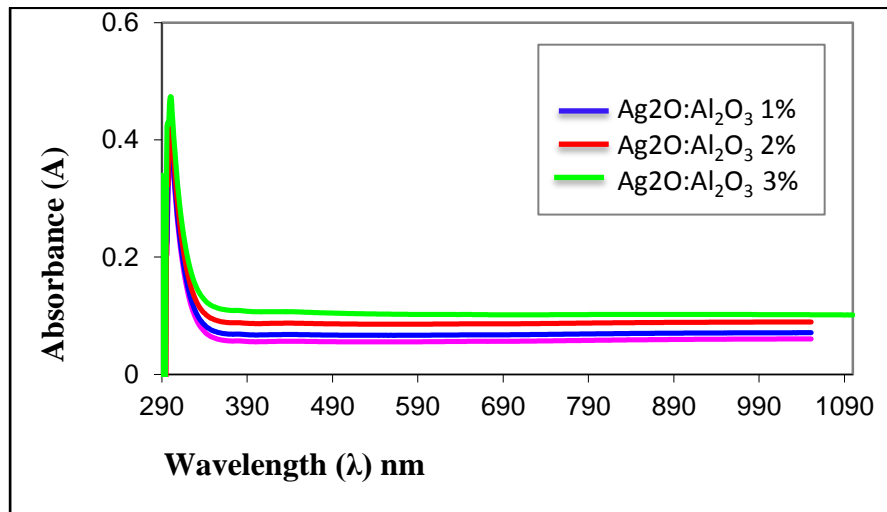


Fig ٥: The effect of doping on absorbance spectrum

عند التلدين بدرجة حرارة ٣٥٠ درجة مئوية، لوحظ أن الامتصاصية تتناقص مع زيادة درجة التلدين بسبب زيادة النفاذية والمسامية للأغشية، كما هو مبين في الشكل (٦) أدناه.

هذه النتائج تعني أن الفوتونات الساقطة غير قادرة على إثارة الإلكترون ونقله من نطاق التكافؤ لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل. وهذا يؤدي إلى انخفاض الامتصاصية مع زيادة الطول الموجي. مع زيادة الامتصاصية عند زيادة المنشطات Al_2O_3 وهذا يتفق مع الإشارة .

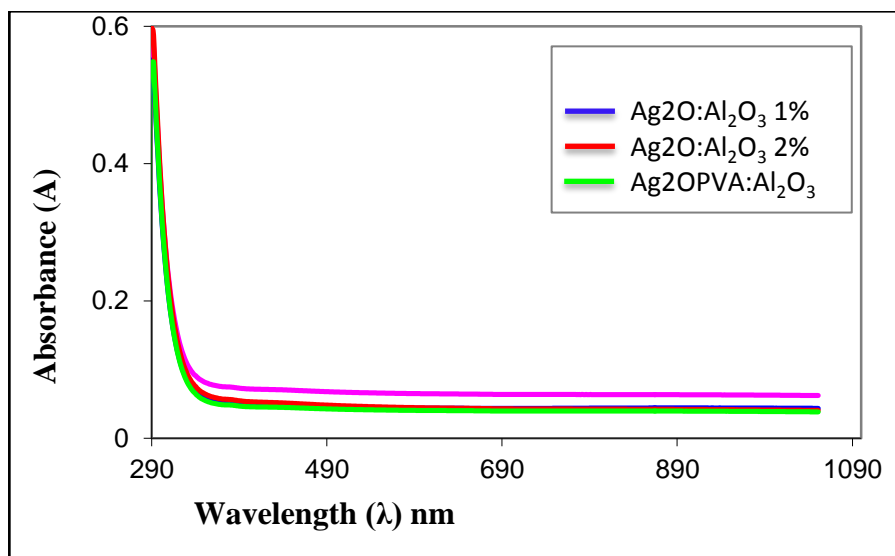


Fig 6: The Effect of 350°C on absorbance spectrum

Table (5) show the effect of doping on absorbance

Doping	Absorbance
1%	0.0706
2%	0.0860
3%	0.0970

Table (6) show the effect of annealing on absorbance

Annealing 350°C	Absorbance
1%	0.0537
2%	0.0479
3%	0.0464

٢.٢.٤ طيف النفاذية

شكل (٧) يشرح طيف النفاذية كدالة لتغير الطول الموجي للمدى من ٢٩٠ إلى ١١٠٠ نانومتر للأغشية الرقيقة (Ag_2O) النقية والمطعمة بأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3)، حيث لوحظ أن النفاذية تتناقص مع

زيادة نسبة التشويب وهذا يتفق مع المرجعين وأكبر نفاذية هي للفيلم النقي وأقل نفاذية هي نسبة التشويب (3%) وقد يعزى سبب ذلك إلى تكوين مستويات الشوائب (Al_2O_3) ضمن فجوة الطاقة مما يؤدي إلى زيادة الانعكاسية وبالتالي انخفاض النفاذية حسب العلاقة التالية [24]:

$$T = 10^{-A} \dots (1)$$

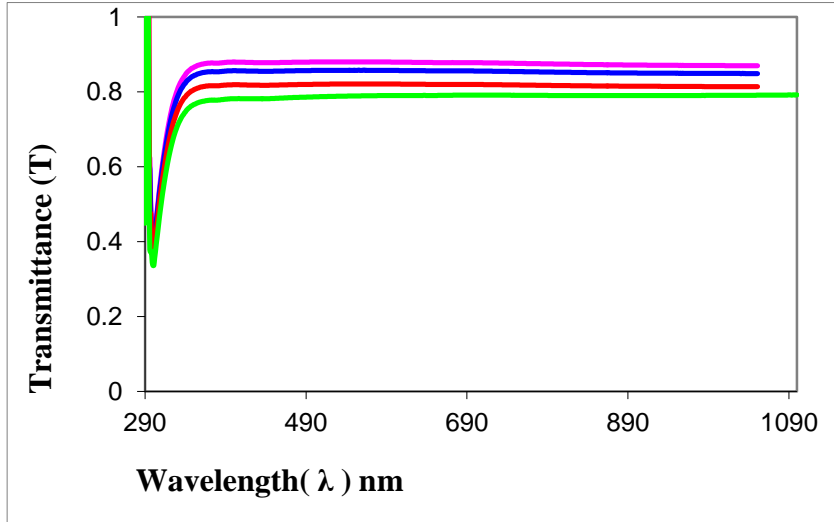


Fig 7: The effect of doping on transmittance spectrum

أظهرت النفاذية سلوكاً معاكساً للامتصاصية حيث أن النفاذية للأغشية المحضرة تتناقص مع زيادة التشويب. أما عند التلدين فإن نفاذية الأغشية النقية والمشوبة تزداد مع زيادة درجة الحرارة (التلدين) وهذا يتفق مع ما يشير إليه لأن مسامية الغشاء تزداد مع هذه الزيادة.

٣.٢.٤ معامل الامتصاص

يوضح الشكل (٨) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي الساقط لأغشية ($Ag_2O:Al_2O_3$) المرسبة على ركائز زجاجية كدالة للطول الموجي، حيث يلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد مع زيادة نسبة التشويب فيه وتزداد مع زيادة معدلات التلحيق لتكون مستويات الشوائب المضافة ضمن فجوة الطاقة.

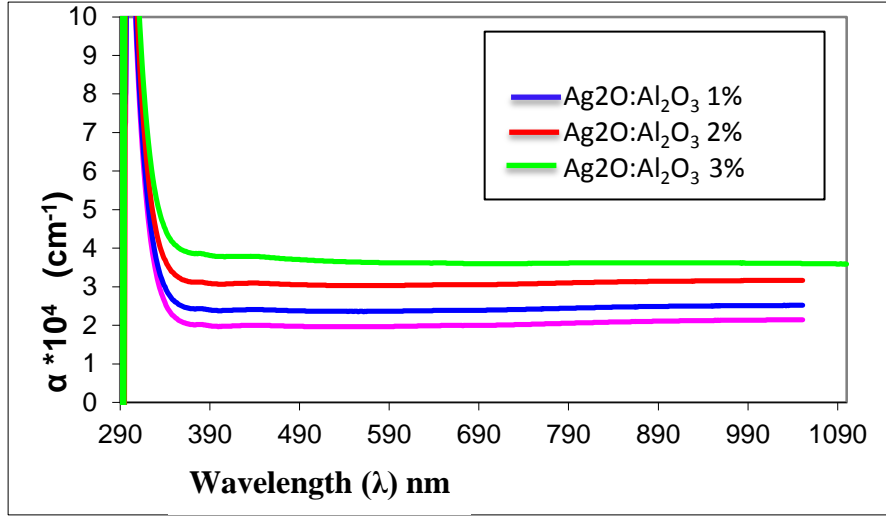


Fig 8: The effect of doping on absorption coefficient

ند التلدين فإن معامل الامتصاص يتناقص مع زيادة درجة التلدين ٣٥٠ درجة مئوية وذلك بسبب زيادة تبلور المادة والذي بدوره يقلل من العيوب البلورية.

٤.٢.٤ فجوة الطاقة المباشرة (Eg)

تعتبر فجوة الطاقة من أهم الثوابت في فيزياء أشباه الموصلات، حيث تعتمد قيمة هذا الثابت على استخدامات أشباه الموصلات في التطبيقات البصرية والإلكترونية المحسوبة من خلال المعادلة.

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g^{opt})^r \dots\dots (2)$$

الشكل (٩) يوضح قيمة فجوة الطاقة للطبقة الرقيقة النقية (Ag2O) المطحونة بدرجات مختلفة (١،٢،٣) % من أكسيد الألومنيوم (Al2O3) قبل عملية التلدين. ويؤدي هذا الانخفاض في قيم فجوة الطاقة إلى تكوين مستويات شوائب (Al2O3) داخل فجوة الطاقة، ويزداد عرض هذه المستويات مع زيادة نسب التلويح، مما يؤدي إلى انخفاض عرض الفجوة.

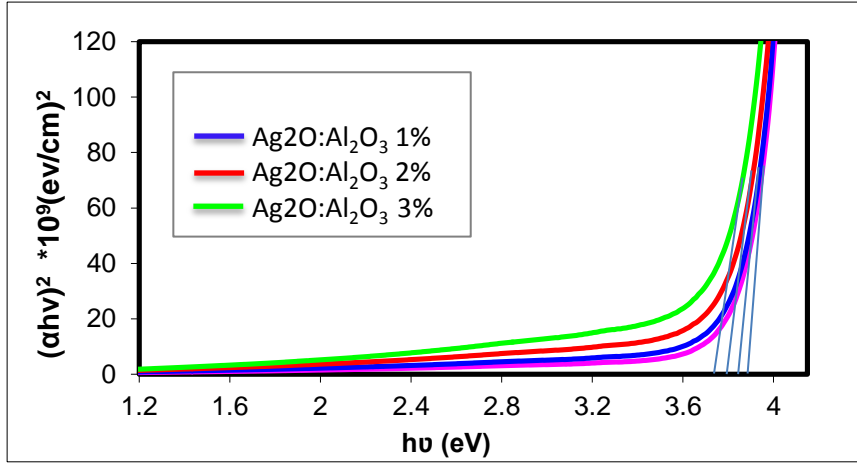


Fig 9: The effect of doping on the energy gap

ويبين الشكل (٩) أن الزيادة في درجة التلدين تزيد من قيم فجوة الطاقة المباشرة، وأن سبب هذه الزيادة في فجوة الطاقة يعود إلى تحسن الخواص التركيبية للأغشية.

Table (7) show the effect of doping on energy gap

Doping	Energy gap (eV)
1%	3.7
2%	3.6
3%	3.5

ومن خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذا البحث تم التوصل إلى ما يلي:

- (١) إمكانية تطعيم (Ag_2O) باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري، ووجدنا أن امتصاصية الأغشية تزداد بزيادة معدلات التشويب وتنخفض مع التلدين، وكان الامتصاص الأفضل.
- (٢) نسبة التطعيم (٣%) وأفضل نفاذية عند نسبة التطعيم (٣%) ٣٥٠ درجة مئوية، ومع زيادة درجة الحرارة يتناقص معامل الامتصاص ويزداد مع زيادة التشويب، وكانت أعلى قيمة لمعامل الامتصاص بنسبة (٣%) .
- (٣) تحتوي الاغشية النقية والمشوبة (Ag_2O) على فجوة طاقة ضوئية للانتقالات المباشرة فقط، وقيمة فجوة الطاقة للفيلم النقي (Ag_2O) هي (٣.٨ eV) وتنخفض هذه القيمة عند زيادة نسب التطعيم، وتصل إلى (٣.٥ eV) عندما تكون نسبة التشويب (٣%) تزداد فجوة الطاقة مع التلدين لتصل إلى (٣.٧٩ eV) عند التلدين عند درجة حرارة ٣٥٠ درجة مئوية عندما تكون نسبة التشويب (٣%).
- (٤) ومع إضافة الشوائب (Al_2O_3) لا يحدث أي تغيير في التركيب البلوري للأغشية متعددة البلورات (Ag_2O)، بل تقلل من شدة القمم في كلا الاتجاهين (٢٤١)، (٢٢٢) وتزيد شدة القمم في الاتجاه السائد ويظهر التأثير في مواقع القمم بنسب مختلفة وبشكل محدود، وهذا سيؤدي إلى تحسين البنية البلورية.
- (٥) يزداد متوسط حجم الجسيمات مع زيادة نسبة التشويب، ووصل إلى أكبر حجم جسيمي عند نسبة التشويب (٣%)، حيث بلغ الحجم الجزيئي (٤٦ نانومتر)، ولكن عند تلدين الأغشية بدرجة (٣%) ٣٥٠ درجة مئوية .

- [1] S. H. Hadi , "Gamma Radiation Effect on Some Physical Properties of High and Low Viscosity Carboxymethyl Cellulose", M.Sc Thesis, College of Science, Babylon University, 1998.
- [2] R. Reeves , A. Ribeiro , L. Lombardo, R. Boyer and J. B. Leach, " Synthesis and Characterization of Carboxymethylcellulose- Methacrylate Hydrogel Cell Scaffolds", Polymers, Vol.2, PP.252-264 ,2010.
- [3] S. K. Saxena, "Polyvinyl Alcohol (PVA)", Chemical and Technical Assessment 6^{1st} JECFA , 2004.
- [4] F. W. Bilmeyer, Textbook of polymer science 2nd Edition. John Wiley and Sons. Inc. New York, 1971.
- [5] C. M. Hassan and N. A. Peppas, " Structure and Applications of poly Vinyl alcohol Hydrogels produced by conventional crosslinking or by Freezing \ Thawing Methods", Advanced in Polymer Science , Springer- Verlag Berlen Heideiberg , Vol. 153, PP.38- 62 , 2000.
- [6] V. N. Reddy¹, K.S. Rao , M.C Subha and K. C. Rae "Miscibility Behavior Of Dextrin/PVA Blends In Water at 35° C", International Conference on Advances in Polymer Technology, India, Feb. 26-27, PP.356-368 ,2010.
- [7] G. R. Fowels, "Introduction to Modern Optics", Holt Rinehart and Winston, Inc., 2nd Edition, PP. 70-160 , 1975.
- [8] الشربيني، حسن والخياط، بتول وحسون، صبحي كمال ، "البصريات الفيزيائية"، كلية التربية، جامعة بغداد، ص: 36-63 ، 1982.
- [9] N. M. Saeed and A.M. Suhail." Enhancement the Optical Properties of Zinc Sulfide Thin Films for Solar Cell Applications", Iraqi Journal of Science , Vol.53, No.1, PP. 2012.

- [10] J. H. Nahida , " Spectrophotometric Analysis for the UV-Irradiated (PMMA)", International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS, Vol. 12, No, 2 ,PP.58-67,2012.
- [11] Sh. Hadi , A. Jewad and A. Hashim " Optical properties of (PVA-LiF) Composites , Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol.9 ,No. 5 , PP. 2192-2195 , 2011
- [12] J. H. Ibrahim , " Effect of Gamma Radiation on Physical Properties of Styrene Butadiene Rubber", Journal of Babylon University,Vol.17, No.1, 2009.
- [13] 13. S. H. Abd Al- Amiree , " Effect of Gamma Ray and Temperature on Some Physical Properties of Poly Styrene- Butadien (SBR)", M.Sc. Thesis , College of Science , Babylon University ,2003.
- [14] N.A .EL- Shistawi , M.A.Hamada and E.A.Gomaa , "Opto Mechanical Properties of FeCL3 in Absence and Presence of PVA and 50% (V\V) Ethanol- Water Mixtures, Chemistry, Vol.18,No.5, PP.146-151, 2009.
- [15] S.H. Al-Nesrawy and A.K.J. AL- Bermany " Journal of Babylon University ", Vol.7 , No.3 ,2002.
- [16] M. S. Iovu , A. M. Andriesh , S. A. Buzurniuc and V. I. Verlaine, "Optical Properties of As₂S₃:Pr AND As₂Se₃:DyAmorphous Composites" Digest Journal of Nanomaterial's and Bio structures Vol. 2, No. 2, PP. 201 – 206,2007.
- [17] R. J. Sengwa , S. SanKhla and S. Sharma" Refractmetric Study of Polymers and their Blends in Solution", Indian Journal of Chemistry,Vol.46 ,PP. 1419- 1422,2007.
- [18] R.H.Abbas , " Study of Gamma Radiation in Physical Properties of Polymer (PAAm) ", M.Sc. Thesis, College of Science , Al- Mustansiryah University,2006.

- [19] M. C. RAO and M. S. Shekhawat "A Brief Survey on Basic Properties of Thin Films for Device Application", *Journal of Modern Physics*, vol. 22, pp. 576–582, 2013.
- [20] V. Nagarajan, C. S. Ganpule, A. Roytburd, and R. Ramesh, "Nanoscale phenomena in ferroelectric thin films", *Journal of Nanostructure*, vol. 42, pp.534-351, 2002.
- [21] S. A. ALShiaa, " Investigation of structural, electrical and optical properties of nickel oxide thin films doped by Ge, Zn and Sn by PVD methods", Ph.D. dissertation, Razi Univ., Tahran, Iran, 2016.
- [22] H. Bach and D. Krause, "Thin Films on Glass", Springer, Germany, 2003.
- [23] R.W. Berry, P.M. Hall & T. Harris "Thin Film Technology " New York, (1979).
- [24] H. B. Wang, G. Y. Meng and D. K. Peng, "Thin Solid Films", *Chemical Vapor Deposition* 368, 275, 2000.
- [25] C. Bellecii, A. Bonanno, M. Camarca, M. Conti, La Rotondo, G. Piccini, R . Visentin, IL *Journal of Nuovo Cimento*, vol. 5c, No. 3, 1982.
- [26] M. Cao, X. Zhang, J. Ren, Y. Sun, Y. Cuia, J. Zhang and Jun Ling, "Chemical bath deposition of SnS:Cu/ZnS for solar hydrogen production and solar cells", *Journal of Alloys Compd*, vol. 863, p. 158727, 2021.
- [27] G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the Pyrosol Process, Thin Solid Films", *Journal of Nanostructure*, vol. 77, no. 1–3, pp. 81–90, 1981.
- [28] Grimsrud, Tom K; Andersen, "Evidence of carcinogenicity in humans of water-soluble nickel salts", *Journal of Occupational Medicine and Toxicology Aage*, Vol. 46, no. 2–3, PP. 7–15, 2010.

- [29] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, 2007.
- [30] Karen Davis, "Material Review: Alumina", *European Union Journal*, Vol. 2, no. 1–2, PP. 109–114, 2010.
- [31] M. A. Aswad, "Residual Stress and Fracture in High Temperature Ceramics," Ph. D. dissertation, The Univ., of Manchester, Britain, 2012.
- [32] Karen Davis, "Substrate Temperature Effect on Some Physical Properties of NiCl₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis", *European Union Journal*, Vol. 4, no. 6–7, PP. 119–122, 2010.
- [33] [15] M. F. Minoru, "Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders Ceramics", Ph. D. dissertation, The Univ., of Damascus, Syria, 2009.
- [34] R. Anand, "Preparation of Dense Alumina Ceramic By Slip Casting Method", M.S. thesis, Univ. of Rourkela, India, 2014.
- [35] D. W. Richerson, Ed., *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design* New York: McGraw-Hill, 1996.
- [36] Subhajit Biswas, Soumitra Kar, and Subhadra Chaudhuri, "Optical and Structural Properties of SnO₂ Films Fluorinated", *Journal of Physics*, Vol. 109, no. 3-4, PP. 170-175, 2005.
- [37] Z. M. J. Zwaid, "Preparation and Characterization of (NiO:Cu/Si) Solar Cell by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition," M.S. thesis, Univ of Babylon, Babil, Iraq, 2021.
- [38] V. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M. Constantino, E. Rosendo Andre, T. Diaz, R. Delgado Macuil, M. Rojas Lopez", *Journal of Vacuum*, Vol. 84, pp.1191–1194, 2010.

- [39] R. K. Jasim, " Substrate Temperature Effect on Some Physical Properties of SnS Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis," M.S. thesis , Univ. of Babylon, Babil, Iraq, 2022.
- [40] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, S. Soo Park, M. Choi, R. Sahraei, M. Ullah, A. Avane, and H. Chang Sik, " Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺", *Journal of Chem. Mater*, Vol. 21, No. 12, pp.2375–2385, 2009.
- [41] T. Sall, B. M. Soucase, M. Mollar, and J. A. Sans, " SnS Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis at Different Substrate Temperatures for Photovoltaic Applications," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 3, pp. 1714–1719, 2017.