

دراسة بعض الخصائص البصرية لأفلام بولي فينيل الكحول (PVA) المشوبة بيوريد الصوديوم (NaI)

منال الصيد عبد السلام عثمان

أ. محمد أبوبكر حمزة

جامعة طرابلس / كلية التربية قصر بن غشير / قسم الفيزياء

الملخص:

Abstract

في هذا البحث سيتم دراسة الخصائص البصرية لأغشية بولي فينيل الكحول الغير مشوبة و المشوبة بيوريد الصوديوم و بنسب وزنية (5%,15%) بإستخدام جهاز التحليل الطيفي و في مدى أطوال موجية (320-800) nm ، ودراسة مدى تغير الامتصاصية بزيادة نسبة التشويب و حساب فجوة الطاقة البصرية لكل من الإنتقال المباشر و الغير مباشر بإستخدام معادلة Tauc .

1. المقدمة : Introduction

تعدّ البوليمرات من أهم نواتج الصناعة الكيميائية ، حيث دخلت في تفاصيل الحياة اليومية للفرد وحلت محل العديد من المواد التقليدية ، فمنذ الحرب العالمية الثانية و إلى حد الآن تتسابق الدول في إنتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية و المتراكبات المحضرة منها ، و نظراً للحاجة لبوليمرات عالية الإنجاز تغير تركيز الدراسات الحديثة في مجال علم البوليمر من تطوير بوليمرات متجانسة جديدة إلى تطوير خلائط بوليمرية جديدة . حيث أصبح علم الخلائط البوليمرية (polymer blends) أكثر أهمية في العقود الأخيرة لاسيما في المجالات الاقتصادية و التجارية ، إذ أن نجاح تقنية الخلائط البوليمرية كان له صدق واسع في العالم . و تختلف خصائص البوليمرات من بوليمر إلى آخر و تعد دراسة هذه الخصائص و خاصة الخصائص البصرية ذات أهمية كبيرة لمعرفة مجال استخدام كل نوع من أنواع البوليمرات و سنخصص هذا البحث لدراسة بعض الخصائص البصرية لأفلام بولي فينيل الكحول (PVA) المشوبة بيوريد الصوديوم (NaI) و ذلك وفق الآتي :

1.1 الجزء النظري : Theoretical part

2.1 الخواص البصرية : Optical properties

تختلف الخصائص البصرية من مادة لأخرى ، أو بمعنى أصح من بوليمر إلى آخر بحيث تزودنا دراسة الخصائص البصرية بمعلومات عن مجال استخدام كل نوع من أنواع البوليمرات كما أنها تنقسم إلى خواص بصرية يمكن ملاحظتها بالعين المجردة و أخرى يمكن معرفتها بواسطة أجهزة القياس .

■ الخواص البصرية التي تم قياسها :

1.2.1 الإمتصاصية (Absorbance) :

عند سقوط الضوء على مادة فإن عدة تفاعلات تحدث نتيجة تفاعل الأشعة الساقطة مع المادة منها عملية الامتصاص ، حيث أن جزءاً من الضوء الساقط يُمتص من قبل المادة و يتحول إلى حرارة، و الجزء الآخر يمر من خلال المادة و يعرف بالضوء النافذ، أما الجزء المتبقي فيعاني عملية انعكاس و يدعى بالضوء المنعكس [6] . و طالما أن جهاز قياس الطيف (Spectrophotometer) يحسب القيمة النسبية للضوء النافذ، فإن هذه القيمة لها علاقة وثيقة بالامتصاصية.

و ذلك حسب قانون لامبرت بير (Lambert – beer Law) الذي ينص على أن الجزء الممتص من الأشعة الساقطة يتناسب طردياً مع عدد الجزيئات الماصة و سمك النموذج حسب المعادلة الآتية:

$$I_t = I_o e^{-\alpha t} \quad (1)$$

إذ أن :

I_t : شدة الضوء النافذ .

I_o : شدة الضوء الساقط .

t : (السمك) المسافة التي يقطعها الضوء .

α : هي دالة للطول الموجي الساقط ، و تعرف بمعامل الإمتصاص الخطي و هي تمثل نسبة النقصان في طاقة الإشعاع الساقط باتجاه انتشار الموجة .

و يمكن كتابة المعادلة (1) بالصيغة الآتية :

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I_o}{I_t} \quad (2)$$

حيث يمثل المقدار $(A) \log \frac{I_o}{I_t}$ و هي امتصاصية الغشاء الرقيق ، و أن شدة الأشعة تتناقص بشكل أسي ($e^{-\alpha t}$) خلال المادة ،

حيث (α) تمثل معامل الامتصاص الذي يُعرف بأنه نسبة التناقص في طاقة الإشعاع خلال المادة ، و يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط و على خواص شبه الموصل و طول مسار الوسط الممتص . [2][3][4]

إذن يمكن حساب معامل الامتصاص كالآتي :

$$\alpha = 2.303 A/t \quad (3)$$

2.2.1 التوصيلية البصرية photo conductivity :

تعرف التوصيلية البصرية بأنها : الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الإلكترونات أو الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على سطح المادة ، و يتم حساب التوصيلية البصرية بالعلاقة الآتية :

$$\sigma = \alpha n c / 4\pi \quad (4)$$

حيث c : تمثل سرعة الضوء في الفراغ . [5]

3.2.1 فجوة الطاقة البصرية Optical Energy gap :

تعد فجوة الطاقة من الخصائص البصرية المهمة ، و تعتبر دالة لدرجة الحرارة إذ تتغير قيمتها تغيراً طفيفاً مع درجة الحرارة (T) ، و فجوة الطاقة البصرية تقيس الجزء من الطيف التي تمتصه الخلايا الضوئية ، يمكن حساب فجوة الطاقة من خلال عدة نماذج أهمها :

1- نموذج تاوس (Tauc) حيث يتم رسم العلاقة البيانية بين $(ahv)^2$ و (hv) بواسطة مد أفضل خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً

لمحور طاقة الفوتون (hv) ، إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(hv)^2 = 0$.

2- يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية من أخذ المشتقة الأولى للامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون ، إذ تمثل أعلى قمة على محور

طاقة الفوتون قيمة فجوة الطاقة المحسوبة . [5]

3.1 الثوابت البصرية Optical Constant :

تعد دراسة الثوابت البصرية للمواد ذات فائدة صناعية و مخبرية ، و ذلك لعدة أسباب منها أولاً: استخدام هذه المواد في الألياف البصرية (Optical Fibers) و الطلاءات العاكسة (Reflecting Coating) التي تتطلب معرفة دقيقة لثوابتها البصرية على المدى الواسع من الأطوال الموجية ، و السبب الثاني هو ارتباط الخواص البصرية لكل المواد بتركيبها الذري و تركيب حزمها الإلكترونية .

1.3.1 معامل الانكسار (n) Refractive Index

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسط (v) و هو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) , و يمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [5] :

$$n = \frac{c}{v} \quad (5)$$

كما يمكن التعبير عنه بالعلاقة التالية :

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \quad (6)$$

2.3.1 معامل الخمود (K) Extinction Coefficient

يعرف معامل الخمود بأنه كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها ، و يرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة الآتية [5]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (7)$$

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة .

و يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد على وفق العلاقة الآتية:

$$N = n - ik \quad (8)$$

N: معامل الإنكسار المعقد .

4.1 المواد المستخدمة :

أ- المادة الأساسية (Matrix Material) : إن المادة الأساسية المستعملة هي بولي فينيل الكحول (PVA) , و يكون على شكل حبيبات ذات لون أبيض.

يمتاز بولي فينيل الكحول بأن له القابلية على الذوبان في الماء, حيث أنه يذوب ببطء في الماء البارد ولكنه يذوب بسهولة و سرعة في درجات الحرارة العالية , كما أنه مادة غير سامة, و تبلغ درجة إنصهاره (230 C°) و له قابلية عالية على الامتزاج و صيغته الكيميائية n(C₂H₄O). هذا وقد تم قياس نقاوة PVA باستخدام جهاز نقطة الانصهار (Melting Point) فوجد أن درجة انصهاره عملياً مقدارها (229.5 C°) , أما القيمة النظرية فتساوي (230 C°) وبذلك تبلغ تفاوته 99.8%.

ب- المادة المضافة (Doping Material) : إن المادة المستخدمة لتطعيم بولي فينيل الكحول هي ملح يوديد الصوديوم , و يوديد الصوديوم هو عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة (NaI) يكون على شكل بلورات عديمة اللون , شغوفة بالرطوبة , تحمل بنيتها البلورية جزيئي ماء NaI.2 H₂O , و يتبلور يوديد الصوديوم في شبكة بلورية مشابهة لكوريد الصوديوم.

ج- ماء مقطر : الماء المستخدم في المختبر يجب أن يكون نقياً خالياً من الشوائب.

2. تحضير العينات (Preparation of Samples) :

تم تحضير العينات الخاصة بالبحث على شكل أفلام من مادة بولي فينيل الكحول (PVA) مطعمة بمادة يوديد الصوديوم (NaI) بنسب وزنية (5% , 15%) باستخدام تقنية التدوير (Spin Coating) .

حيث تم تحضير الأفلام بإذابة (1 g) من مادة بولي فينيل الكحول (PVA) في (25 ml) من الماء المقطر و في درجة حرارة (340 K) . و ذلك باستخدام تقنية magnetic stirrer و لمدة ساعة واحدة .

بعد إذابة البوليمر كلياً في الماء المقطر ترك حتى يبرد ، و في درجة حرارة الغرفة تم إضافة مادة يوديد الصوديوم بنسب وزنية (5% , 15%) إلى المحلول المتجانس مع استخدام نفس تقنية التحريك لمدة نصف ساعة ، بعد ذلك نحصل على محلول متجانس من بوليمر البولي فينيل الكحول مطعم بمادة يوديد الصوديوم [7]. و يتم ترسيب المحلول المتكون على أرضيات زجاجية ذات سمك (2 mm) بعد تنظيفها بالماء المقطر و تجفيفها بورق الترشيح، يوضع المحلول عليها و تترك على سطح مستو و في درجة حرارة الغرفة لمدة 3 أيام أو أكثر حتى يتبخر المذيب بالكامل ، و تتكون لدينا أفلام بوليميرية من البولي فينيل الكحول مطعم بمادة يوديد الصوديوم. و يجري قياس سمك الأفلام المتكونة باستخدام المايكروميتر في مواضع مختلفة من الفيلم ثم نأخذ متوسط القياسات لكل عينة [1] .

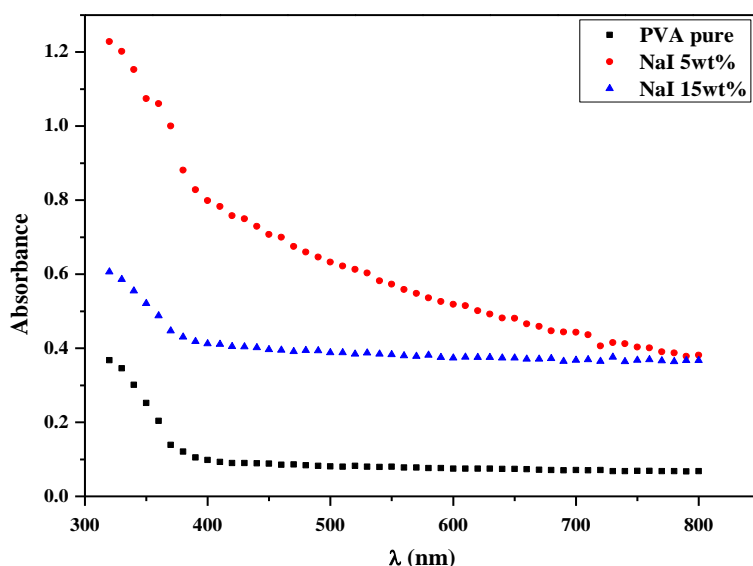
3. النتائج :

Absorbance

1.1.3 الامتصاصية (A):

لقد أجريت قياسات الامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية (320-800) nm لجميع أفلام البولي فينايل الكحول (PVA) غير المشوبة والمشوبة بيوريد الصوديوم ، الشكل (1) يبين تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي إذ أن الامتصاصية للأفلام كافةً تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية القصيرة ثم تقل مع زيادة الطول الموجي لتصل إلى أقل قيم لها في المنطقة المرئية من الطيف، و بذلك يمكن استخدام هذه الأفلام كنوافذ في تطبيقات الخلايا الشمسية، ويُعزى ذلك إلى أن الفوتون الساقط لا يستطيع أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل و ذلك لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لمادة الفيلم ، ولهذا فإن الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [5] .

كما لوحظ زيادة الامتصاصية بزيادة نسبة الشائبة في الأفلام و هذا يعود للامتصاصية العالية ليوريد الصوديوم [9] .



شكل (1): الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأفلام البولي فينايل الكحول غير المشوبة والمشوبة بيوريد الصوديوم.

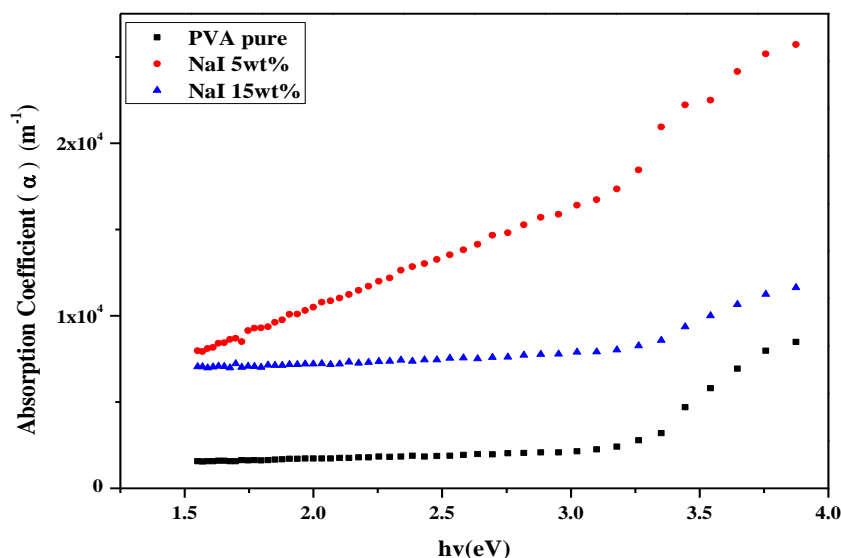
Absorption Coefficient

2.1.3 معامل الامتصاص (α) :

تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة (3) وبين الشكل (2) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة لطاقة الفوتون لأفلام البولي فينايل الكحول المشوبة وغير مشوبة.

إن تحديد قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية ، فإذا كانت قيمة (α) عالية ، أي أن (10^4cm^{-1}) فذلك يعني احتمالية حدوث انتقال إلكتروني مباشر، في حين تدل قيمة α القليلة ، أي ($\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$) على احتمالية حدوث انتقال إلكتروني غير مباشر [5] ، وكذلك فإن قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية مادة الفيلم لامتصاص طاقة الإشعاع الساقط. الشكل (2) يظهر تشابه في سلوك منحنى معامل الامتصاص لجميع الأفلام المحضرة إذ يكون قليلاً عند الطاقات الفوتونية الواطنة ، و فيها تكون احتمالية الانتقالات الإلكترونية قليلة و تزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية العالية.

إن معامل الامتصاص عند هذه الطاقات يمتلك قيمة أقل من (10^4cm^{-1}) مما يرجح حدوث انتقالات إلكترونية غير مباشرة [10] ، أما بالنسبة للتشويب فإن معامل الامتصاص يزداد بزيادة نسب التشويب بيوريد الصوديوم وذلك لأنه يعتمد على الامتصاصية.



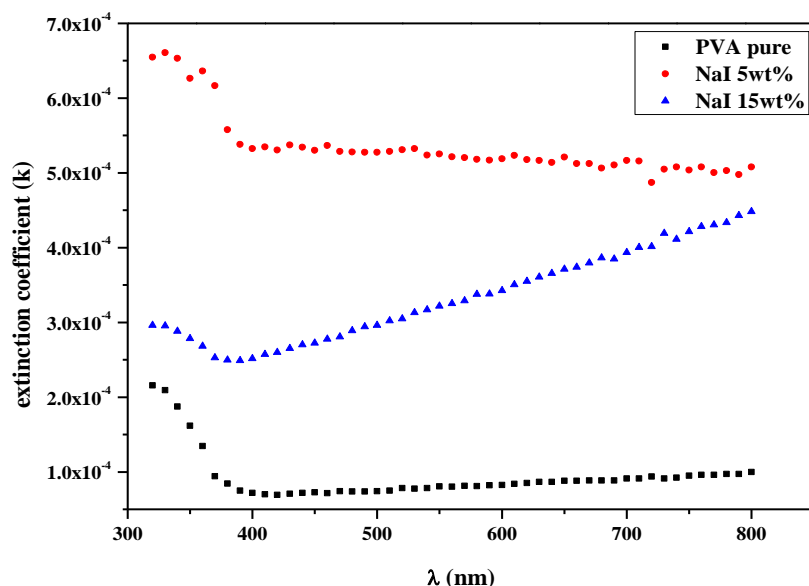
شكل (2) : تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأفلام البوليمر المشوبة وغير المشوبة والمشبوبة بيوريد الصوديوم .

Extinction Coefficient

3.1.3 معامل الخمود (K)

تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة وفق العلاقة (7) ، الشكل (3) يظهر العلاقة بين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأفلام بولي فينايل الكحول المشوبة وغير مشوبة بيوريد الصوديوم . من الشكل نلاحظ أن معامل الخمود يزداد بازدياد نسبة الشائبة في الأفلام ، وذلك بسبب زيادة معامل الامتصاص وفقاً للعلاقة (7) .

[11]

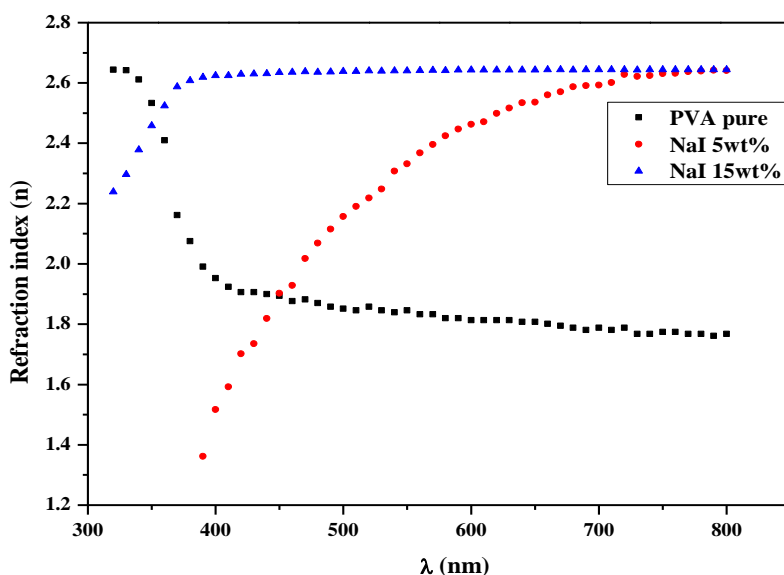


شكل (3): معامل الخمود لأفلام البوليمر المشوبة وغير المشوبة والمشبوبة بيوريد الصوديوم .

Refractive Index

4.1.3 معامل الانكسار (n)

إن العلاقة بين معامل الانكسار و الطول الموجي للفوتون الساقط تم تمثيلها بالشكل (4) . من الشكل (4) نلاحظ أن معامل الانكسار يقل بزيادة الطول الموجي للعينة المشوبة ، بينما يزداد بزيادة الطول الموجي للعينات المشوبة بيوريد الصوديوم ، كما أنه يزداد بزيادة نسبة التشويب ويعود هذا لزيادة الانعكاسية.



شكل (4): معامل الانكسار لأفلام البوليمر الكحول المشوبة والمشوبة بيوريد الصوديوم.

Optical energy gap

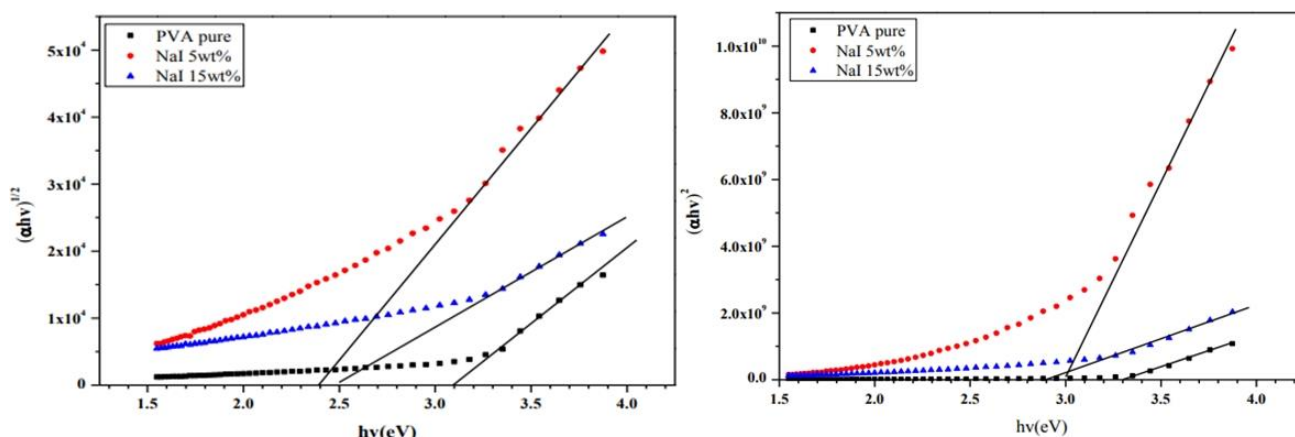
5.1.3 فجوة الطاقة البصرية (E_g) :

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة والمباشرة لأفلام بولي فينايل الكحول المشوبة و غير المشوبة بيوريد الصوديوم باستخدام نموذج تاوس ، إذ تكون قيمة ($r=2$) للانتقال الإلكتروني غير المباشر و ($r=1/2$) للانتقال المباشر، و ذلك برسم العلاقة الخطية بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وبين طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) للانتقال غير المباشر ، وبين $(\alpha h\nu)^2$ و ($h\nu$) للانتقال المباشر و بأخذ أفضل خط مواعمة (fitting) للجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ و $(\alpha h\nu)^2=0$ كما في الشكل (5)، وبمعنى آخر فإن ($E_g=h\nu$) ، أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقال غير المباشر و المباشر على التوالي.

يمكن فهم الانخفاض في قيم فجوة الطاقة البصرية بزيادة تركيز NaI من خلال النظر إلى اختلاف قيم الفجوة الإنتقالية في البوليمر المشوب. بالإضافة إلى ذلك ، قد يكون انخفاض قيم فجوة الطاقة البصرية ناتجاً عن الانتقال بين المدارات الجزيئية المشغولة التي لها طاقة أعلى بدلاً من الانتقال بين فجوات نطاق التكافؤ.

البوليمرات هي عادة عوازل غير متبلورة ويمكن النظر إلى ذلك بسبب الانتقال بين أعلى مدارات جزيئية مشغولة وأقل مدارات جزيئية غير مشغولة بدلاً من فجوة النطاق التناوبية [8].

يمكن أن يعزى هذا الانخفاض في فجوة النطاق إلى وجود عيوب غير مُنشأة ، مما يزيد من كثافة الحالات الموضعية في فجوة الطاقة ، وبالتالي يقلل من فجوة الطاقة [8].



شكل (5): فجوة الطاقة للانتقال المباشر و الغير مباشر لأفلام البوليمر المشوبة والغير مشوبة بيوريد الصوديوم.

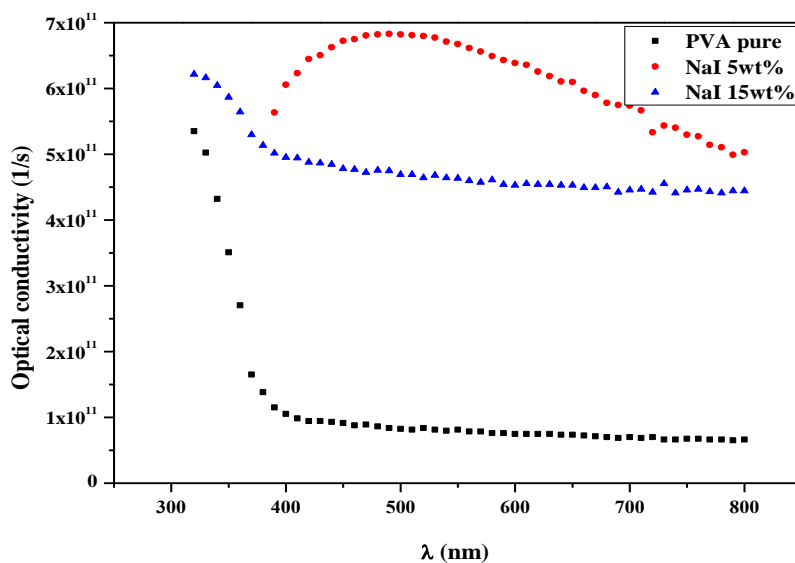
Optical Conductivity

6.1.3 التوصيلية البصرية :

تم حساب التوصيلية البصرية وفقاً للعلاقة (4) .

ويوضح الشكل (6) تغير التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي للأفلام المحضرة.

يتضح جلياً من الشكل أن هناك إزاحة للتحولات البصرية في اتجاه الأطوال الموجية العالية وكذلك زيادة في التوصيلية البصرية بزيادة نسبة الشوائب في العينات المحضرة , وهذا يرجع إلى نشوء مستويات طاقة جديدة في فجوة الطاقة والتي تسهل عبور الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى هذه المستويات الموضعية ومن ثم إلى نطاق التوصيل و بالتالي تقل فجوة الطاقة وتزداد التوصيلية [7].



شكل (6) : التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي للأفلام الغير مشوبة والمشوبة بيوريد الصوديوم

الخلاصة

ومن خلال البحث قد وجد أن الامتصاصية تزداد بزيادة نسبة التشويب كذلك تم حساب فجوة الطاقة البصرية لكل من الانتقال المباشر و الغير مباشر باستخدام معادلة Tauc وقد وجد أنه عند نسبة التشويب (0%) تصل الى اعلى قيمة لها ، و وجد انها كانت بحدود 3.35 eV للأغشية الغير المشوبة في حالة الانتقال المباشر , في حين كانت قيمتها للأغشية المشوبة على التوالي (2.90,3)eV

أي أن فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة نسبة التشويب. كذلك تم دراسة التوصيلية البصرية للأفلام المحضرة كدالة في الطول الموجي و وجد أنها تزداد بزيادة نسبة الشائبة في العينات المحضرة ، و كذلك تم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة التي تتضمن (معامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود) كدالة للطول الموجي .

- المراجع :

- 1- Faisal A . Mustafa ,. Optical Properties Of NaI Doped Polyvinyl Alcohol Films . Laser Physics Department, College of Science for Women . , Babylon University, Iraq (2013) .
- 2- 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.
- 3- J. H. Nahida , " Spectrophotometric Analysis for the UV-Irradiated (PMMA)", International Journal of Basic & Applied Sciences IJBASIJENS, Vol. 12, No, 2 ,PP.58-67,2012.
- 4- Sh. Hadi , A. Jewad and A. Hashim " Optical properties of (PVALiF) Composites , Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol.9 ,No. 5 , PP. 2192-2195 , 2011.
- 5- ردينة صديق عبد الستار , دراسة الخصائص التركيبية لأغشية أكسيد النيكل الغير مشوية و المشوية بالخارصين , و المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري / مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى ، (2011) ف .
- 6- G. R. Fowels, "Introduction to Modern Optics", Holt Rinehart and Winston ,. (1975) .
- 7- Mansour, A.F., Mansour, S.F., Abdo, M. A.: Improvement Structural and Optical Properties of ZnO/ PVA Nanocomposites J. Appl. Phys. **7**, 60-69(2015).
- 8-Shaymaa Hadi, Ahmed Hashim And Alaa Jewad , " Optical Properties Of (PVA-LiF) Composites" , Australian Journal Of Basic And Applied Sciences , ISSN 1991-8178 , 2011 .
- 9- Optical Properties of (PVA-CaO) Composites, Ahmed Hashim, Majeed Ali and Bahaa H. Rabee, American Journal of Scientific Research ISSN 2301-2005 Issue 69 (2012), pp. 5-9, © Euro Journals Publishing, Inc. 2012.
- 10- كامران ياسين قادر، هبه سعد رشيد، لقاء غالب صبحي، نادر فاضل حبوبي ، خضير عباس مشجل ، تأثير السمك على الخواص البصرية لأغشية (SnO₂:3%Cu), " الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي "مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد 8 ، العدد 3 ، الصفحة 22 (2012) .
- 11- Omed, Gh. A., Dlear, R. S., Sherzad, A. T.: The optical characterization of polyvinyl alcohol: cobalt nitrate solid polymer electrolyte films Adv. Mater. Lett. **6**,153-157 (2015).