

دراسة الناقلية الضوئية لفيلم رقيق من بلاستيك البولي ستايرين (PS) المحضر بطريقة التغطية بالدوران (Spin coating)

الدكتورة ختام قنجرأوي*

تاريخ الإيداع 28 / 9 / 2015. قُبل للنشر في 19 / 5 / 2016

□ ملخص □

درست في هذا البحث العلاقة بين الناقلية الضوئية σ_{op} (Optical Conductivity) وكلاً من طاقة الفوتون $(h\nu)$ ، ومعامل الامتصاص α (absorbance coefficient) ، والنفاذية T (Transmittance) ، ومعامل الانكسار n_o (refractive index) ، ومعامل العزل الكهربائي الحقيقي والتخيلي $(\epsilon_r , \epsilon_i)$ (real and imaginary part of dielectric coefficient) ، و v سرعة دوران جهاز الترسيب (Spin Coater) ، وذلك عند طول موجة محدد هو $(600nm)$ ، لفيلم رقيق نقي (pure thin film) محضر من مادة عضوية بوليميرية هي بولي ستايرين (Polystyrene) ، بطريقة التغطية بالدوران (Spin Coating) ، من أجل سرعات هي $(1000, 2000, 3000)$ RPM في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي النظامي.

تبين من هذه الدراسة أن فيلم PS الرقيق هو فيلم نفوذ للأشعة تحت الحمراء القريبة، حيث تراوحت نفوذيته بين 1.67×10^{14} % (85-90) ، وأن الناقلية الضوئية σ_{op} تزداد بازدياد طاقة الفوتون، فتأخذ أعلى قيمة لها 1.67×10^{14} 1/sec عند الطاقة $(h\nu = 3.1 \text{ eV})$ ، الموافقة لطول الموجة $(\lambda = 400nm)$ من أجل السرعة $1000RPM$ أي أنها تنشط في مجال الأشعة المرئية. ووجدنا أنها تتناقص مع ازدياد سرعة دوران ترسيب البوليمير. وكانت قيم E_g للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة مساوية الى (2.5eV) ، (2.4eV) ، (2.3eV) في الأفلام المحضرة وفق السرعات $1000RPM$ ، $2000RPM$ ، $3000RPM$ على الترتيب. أما للانتقالات الإلكترونية المباشرة الممنوعة فكانت تساوي (2.3eV) ، (2.2eV) ، (2.1eV) للأفلام المحضرة على الترتيب.

بينما كانت أكبر قيمة لطاقة يورباخ E_u تساوي الى (163meV) الموافقة للسرعة $1000RPM$ وأقل قيمة لها تساوي (109meV) الموافقة للسرعة $3000RPM$.

الكلمات المفتاحية: بلاستيك ، بوليمير ، بولي ستايرين ، طريقة التغطية بالدوران ، الناقلية الضوئية ، طاقة يورباخ ، خصائص ضوئية.

* أستاذ مساعد ، قسم العلوم الأساسية ، كلية الهندسة الميكانيكية و الكهربائية ، جامعة تشرين ، اللاذقية ، سورية .

Studying the optical conductivity of plastic polystyrene thin film prepared by spin coating technique

Dr. Khitam Kanjarawi*

(Received 28 / 9 / 2015. Accepted 19 / 5 / 2016)

□ ABSTRACT □

In this research we studied the relationship between the optical conductivity σ_{op} and photon energy ($h\nu$), the absorbance coefficient (α), transmittance (T), the refractive index (n_o), and the real part and imaginary part of dielectric constant (ϵ_r, ϵ_i), the spinning velocity of deposition device (v), for a specific wave length (600nm), for a pure thin film prepared from an organic polymer material, Polystyrene (PS), by spin coating technique, on three velocities (1000-2000-3000)RPM, in room temperature and 1atm.

It was shown that the PS film is a transmittive film with a transmittance values reach (85 – 90)% in the infrared region, and the optical conductivity σ_{op} increased with the photon energy, and for the velocity 1000RPM it took the highest value (1.67×10^{14})1/sec, at the photon energy ($h\nu = 3.1$ ev) and the wave length ($\lambda = 400$ nm), which means that the optical conductivity σ_{op} is active in the visible region, and also it decreases with the spinning velocity.

The values of energy gap for allowed direct transitions were (2.5ev), (2.4ev), (2.3ev) for the films prepared on 1000RPM, 2000RPM, 3000RPM, and for the forbidden direct transitions were (2.3ev), (2.2ev), (2.1ev) respectively .

The biggest value of Urbach energy E_u was (163mev) on the velocity 1000RPM and the lowest value was (109mev) on the velocity 3000RPM.

Key Words: plastic, polymer, polystyrene, Spin coating technique, Optical Conductivity, Urbach Energy, Optical properties.

* Associate Professor, Department of Basic Science, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Tishreen University, Lattakia, Syria.

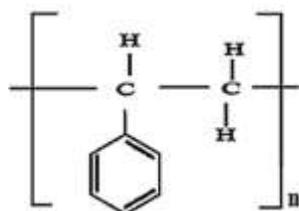
مقدمة:

الستايرين (styrene) هو من مجموعة الفاينيل المرتبطة كيميائياً مع حلقة البنزن، ويكون في درجة حرارة الغرفة وفي الضغط الجوي النظامي، سائلاً، عديم اللون، صيغته الكيميائية (C₈H₈)، ويبين الجدول بعضاً من خصائصه الفيزيائية: [1]

104.15 g/mol	الكتلة المولية
سائل زيتي (oily)، لزج عديم اللون	الشكل
0.909 g/cm ³	الكثافة
-30 °C	درجة الانصهار
أقل من 1%	ذوبانيته في الماء

يستخدم الستايرين في الصناعات الكيميائية، ويمكن أن يتحد عدد كبير من جزيئات الستايرين لتشكيل بولي ستايرين (Polystyrene)، والذي يستخدم في صناعة البلاستيك، تسمى الوحدة الأساسية فيه بمونومير الستايرين (monomer).

للبولي ستايرين الصيغة الكيميائية (C₈H₈)_n، وهو يعتبر بوليميراً صناعياً ينتمي الى مجموعة العطريات لأنه يحتوي في تركيبته الكيميائية على حلقة عطرية مغلقة [2] كما في الشكل:



وهو بوليمير خامل كيميائياً ، ويقاوم المواد المؤكسدة والأحماض الهالوجينية والقلويات [2]، لذلك يعتبر استعماله لحفظ مواد الطعام آمناً.

له عدة صفات من أهمها أنه:

- 1- بوليمير خطي السلسلة [3]، ويكون في صورة التركيب العشوائي (Atactic)، لذلك يعتبر بوليميراً غير متبلور [4]، مثله مثل بوليمير (PC)، وكذلك بوليمير PVC، و PMMA،
- 2- أحد أنواع البلاستيك الحراري (Thermoplast) [5]، لأن صفاته الفيزيائية تتغير بتغير درجة الحرارة، مثل: البولي إيثيلين، و بولي فينيل كلورايد، وتنطبق عليه القاعدة التالية: بما أنه بلاستيك فهو حتماً بوليمير، والعكس غير صحيح أي ليس بالضرورة أن يكون كل بوليمير هو بلاستيك. فمثلاً بولي أنيلين هو بوليمير ولكنه ليس بلاستيكاً.
- 3- ذو درجة انصهار تساوي (239°C) ودرجة الانتقال الزجاجي له هي (T_g = 100°C) [2].
- 4- يوجد بشكل صلب (rigid) [5]، أو رغوة (foam) [2]، أو شرائح أو أفلام رقيقة (Thin films) [3] [6].
- 5- الجزء الأكبر من انتاجه يذهب الى استخدامه في التغليف وفي صناعة الألعاب، ومواد حفظ الأطعمة والأدوات المنزلية [4].

6- بوليمير شفاف [7]، معامل انكساره النموذجي عالي ويساوي تقريباً 1.65، ولكن يمكن أن تزيد هذه القيمة أو تنقص حسب شروط وظروف عملية التحضير، وحسب الإضافات الممكنة.

7- ذو صفات عزل كهربائية عالية [2].

8- يذوب في المذيبات الأروماتية (العطرية) كالبنزن (C₆H₆)، والتولوين (Tolouene) (C₇H₈)، والمذيبات التي تحتوي على الكلور كالكلوروفورم (CHCl₃) [4].

- ومن عيوبه أنه:

1- ينشقق ويصفر عند تعرضه للعوامل الجوية، لأنه من أكثر أنواع البلاستيك هشاشة [7].

2- ليست له مقاومة عالية ضد مذيبات محددة كالبنزين فهو يذوب تماماً فيه عند درجة حرارة الغرفة.

3- بالرغم من درجة انصهاره العالية إلا أنه يتأثر بالحرارة عند درجة حرارة منخفضة تتراوح بين (80 -

85)°C، وهذا يعني أنه لا يمكن استعماله عند درجات حرارة عالية للتقويم وسواه.

4- كما أنه بطيء التحلل فيؤثر بذلك على البيئة، أي يجب الانتباه لذلك والعمل على تدويره والاستفادة من

اعادة تصنيعه.

وللتغلب على هذه العيوب أو لتحسين بعض خصائصه، ينصح بإنتاجه في صورة بوليمير مختلط

(copolymer)، أساسه من مونومير الستايرين مع مونوميرات أخرى، أو بشكل خلائط (Blends) [4]، أو مركبات

(Composites) .

أهمية البحث وأهدافه:

تعتبر دراسة الخصائص الضوئية للأفلام البوليميرية الرقيقة، موضوعاً متمماً لخصائصها الفيزيائية والميكانيكية والحرارية، كدراسة الامتصاصية والنفوذية والشفافية والمرونة وقوة الشد...، ويمكن بإضافة الشوائب أو الصباغ ...، ادخال كثير من التحسينات على هذه الخصائص، مثل زيادة الناقلية الكهربائية، ورفع درجة انصهارها أو درجة انتقالها الزجاجي أو درجة تبلورها، أو تحسين امتصاصيتها، وتأتي أهمية هذا البحث من وجود خصائص كثيرة لهذه الأفلام كالمرونة وخفة الوزن تضاهي خصائص الأفلام الرقيقة اللاعضوية [2]، والتي أثارت الاهتمام في البحث عن بوليميرات نصف ناقلة تنافس المواد نصف الناقلة الصلبة المعروفة، فدخلت بذلك مجال الإلكترونيات الدقيقة كالحساسات والديودات الضوئية وغير الضوئية والترانزستورات ...، وعالم التقنيات الفضائية الخ، علاوة على ذلك فنساعة البوليميرات نفسها تعتبر عملية سهلة ورخيصة التكلفة تنافس في ذلك كثيراً من الطرق الأخرى المعتمدة في تحضير الأفلام.

تم في بحثنا هذا استخدام البولي ستايرين لما يتمتع به من خصائص كيميائية جيدة تجعل منه مادة مرغوبة للإنتاج الصناعي الوفير كمقاومته للذوبان في الأحماض، وخصائصه الفيزيائية الهامة مثل الشفافيه العالية والمرونة. غالباً ما تدرس البوليميرات كأغشية (membranes) أو محاليل (Solutions) ، وفي هذا البحث تناولنا دراسة البوليمير بطريقة مختلفة وهي: ترسيبه على شريحة زجاجية بشكل فيلم رقيق لدراسة خصائصه الضوئية والكهربائية.

يهدف البحث الى دراسة الناقلية الضوئية σ_{op} لأفلام رقيقة نقيه من PS محضرة بطريقة (Spin Coating) [6]،

وعلاقتها بسرعة الدوران، و بمعامل الانكسار n_0 ومعامل الامتصاص α ، ومعامل العزل ϵ ،.....

كما يهدف الى دراسة طاقة يورباخ E_U بدلالة معامل الامتصاص α ، وإيجاد قيمتها ودراسة علاقتها بسرعة

دوران الترسيب.

طرائق البحث ومواده:

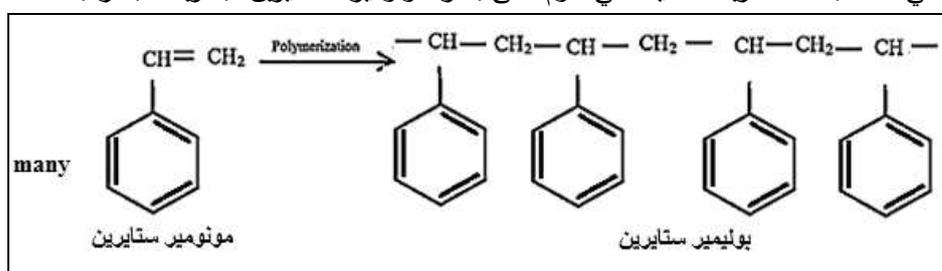
1- اتبعت في هذه الدراسة، المنهجية التجريبية في تحضير الأفلام وفق طريقة التغطية بالدوران (Spin Coating)، نظراً لميزات هذه الطريقة حيث أن تحضير الأفلام وفقها يتم في الظروف الاعتيادية من الضغط والحرارة (أي في جو المخبر)، كما أنها لا تحتاج الى منظومة تفريغ معقدة، وتم ترسيب الأفلام على ركائز زجاجية خاصة.

2- يتم الحصول على سائل البولي ستايرين بإحدى الطريقتين الآتيتين:

أ- إما بإذابة حبيبات البوليمير الجاهزة صناعياً في أحد مذيباته المعروفة مثل الكلوروفورم أو الهكسان الحلقي أو أي هيدروكربون حلقي عطري كالبنزين.

ب- أو بلمرة مونومير الستايرين بإحدى طرق البلمرة المعروفة كيميائياً.

استخدمنا في هذا البحث الطريقة الثانية التي تقوم على بلمرة مونومير الستايرين، بطريقة البلمرة بالأوكسدة.



الشكل (1)

ونظراً لوجود رابطة ثنائية في جزيء مونومير الستايرين، فإن جزيئات الستايرين تستطيع التفاعل مع بعضها

بعضاً في سلسلة طويلة مشكلة بوليمير (البولي ستايرين).

استخدمت في البحث المواد التالية:

1- مونومير ستايرين ذو الصيغة الكيميائية (C₈H₈)، وهو عبارة عن هيدروكربون سائل عديم اللون، لزج،

الشركة المصنعة: Aldrich – Sigma، Germany.

2- بودرة بنزويل بيروكسيد Benzoyl Peroxide وهي مادة عضوية مؤكسدة لها الصيغة الكيميائية

C₁₄H₁₀O₄، الشركة المصنعة: BDH، England.

استخدمت الأدوات والأجهزة التالية:

1- أدوات زجاجية (ببياشر و اسطوانات مدرجة، ألنيماترات، وماصات مناسبة...).

2- شرائح زجاجية من (Microscope cover glass) أبعادها (20X20) mm ذات السماكة

(0.13 - 0.17) mm صنع الصين، تستخدم لترسيب الفلم عليها.

3- محرك مغناطيسي من النوع (Yellow Line MSH basic, temp, and hot)، صنع إيطاليا.

4- ميزان تحليلي بدقة Sartorius TE65 (60gr X 0.1 mgr) ألماني الصنع.

5- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية Spectrophotometer من نوع Jasco-532،

يغطي المجال الموجي (200nm-1100nm)، موصول بجهاز كمبيوتر لإصدار النتائج والموجود في كلية الزراعة

بجامعة تشرين.

6- جهاز التغطية بالدوران Spin Coater محلي الصنع معاير ليزرياً بجهاز Tachometer بحيث يقيس سرعة الدوران ضمن المجال (1000-6000)RPM.

العمل المخبري:

1- تؤخذ كمية وزنية تساوي 10gr من السائل اللزج (مونومير ستايرين) في بيشر حجمه 50ml ، ويضاف اليه كمية قليلة جداً من بودرة المؤكسد العضوي (بنزويل بيروكسيد)، يوضع البيشر على الخلاط المغناطيسي للتحرريك لمدة 4 ساعات في درجة حرارة 70°C لإتمام عملية البلمرة وفق طريقة الأكسدة، وعندما يتحول اللون الى الأصفر المتجانس فيكون تفاعل البلمرة قد تم، والنتاج هو سائل بولي ستايرين.

2- تنظف الشرائح الزجاجية بالطريقة المعروفة وذلك بغسلها أولاً بمحلول صابوني مناسب، ثم بالماء المقطر، ثم بمحلول الايتانول و تجفف بعدها في جو المختبر، وتحفظ في مكان نظيف بعيداً عن التيارات الهوائية لحين الاستخدام.

3- يعاير جهاز الدوران Spin Coater على السرعة 1000RPM ويرسب السائل الناتج على الشريحة.

4- من جديد يعاير جهاز الدوران على السرعة 2000RPM ويرسب الفيلم الثاني على الشريحة الزجاجية.

5- بنفس الطريقة تحضر العينة الثالثة بسرعة 3000RPM.

تترك العينات الثلاثة 1 و 2 و 3 المعدة وفق السرعة 1000RPM و 2000RPM و 3000RPM على الترتيب في جو المخبر لمدة 24 ساعة لتجف تماماً وبيبطء، لتصبح بعدها جاهزة للدراسة المطلوبة.

6- حسبت سماكات العينات بالطريقة الوزنية، فكانت تساوي تقريباً (200 - 180 - 150)nm على الترتيب.

النتائج والمناقشة:

تم استخدام السلوك الضوئي للمادة لتحديد ثوابتها الضوئية (كمعامل الامتصاص α ، ومعامل الانكسار n_0 ، ومعامل التخامد K_0 ، وثابت العزل الكهربائي ϵ ، و..... وكذلك الناقلية الضوئية σ_{op} ،.....)، حيث توجد عدة طرائق لقياس هذه الثوابت، اخترنا منها طريقة القياسات الطيفية للامتصاصية A (Absorbance) باستعمال جهاز السيكتروفوتوميتر المذكور. ومنها حسبنا المقادير التالية:

1- معامل النفوذية T :

بفرض أن I_t شدة الضوء النافذ من الفيلم، و I_0 شدة الضوء الوارد الى سطح فيلم رقيق سماكته d ، ومعامل الامتصاص فيه α فنكتب العلاقة الأسية التالية (حسب لامبرت- بير):

$$T = I_t / I_0 = e^{-\alpha d} \quad [7]$$

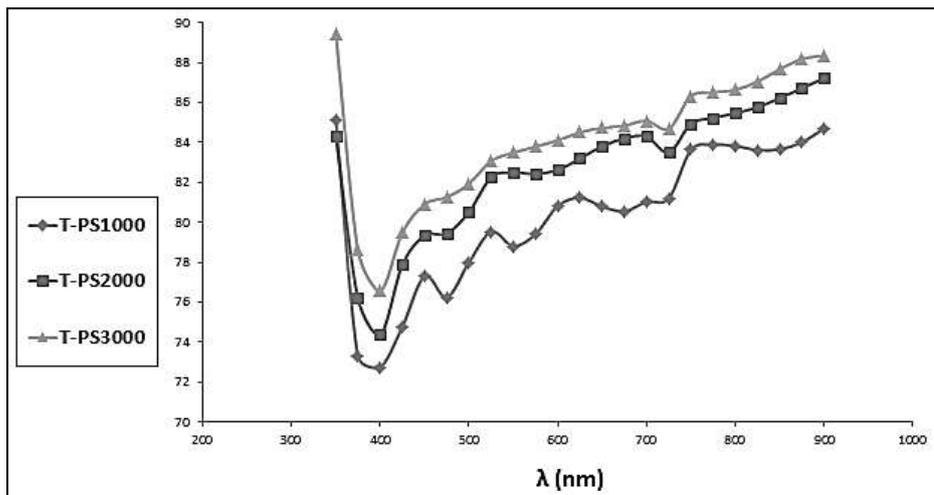
$$A = \log 1/T$$

وتعرف الامتصاصية بالعلاقة:

$$T = e^{-2.303A}$$

وبمعرفة قيم معامل الامتصاصية A يمكن حساب النفوذية من العلاقة:

يبين الشكل (2) معامل النفوذية لأفلام الثلاثة.

الشكل (2) تغيرات معامل النفاذية بدلالة λ (nm) للأفلام الثلاثة.

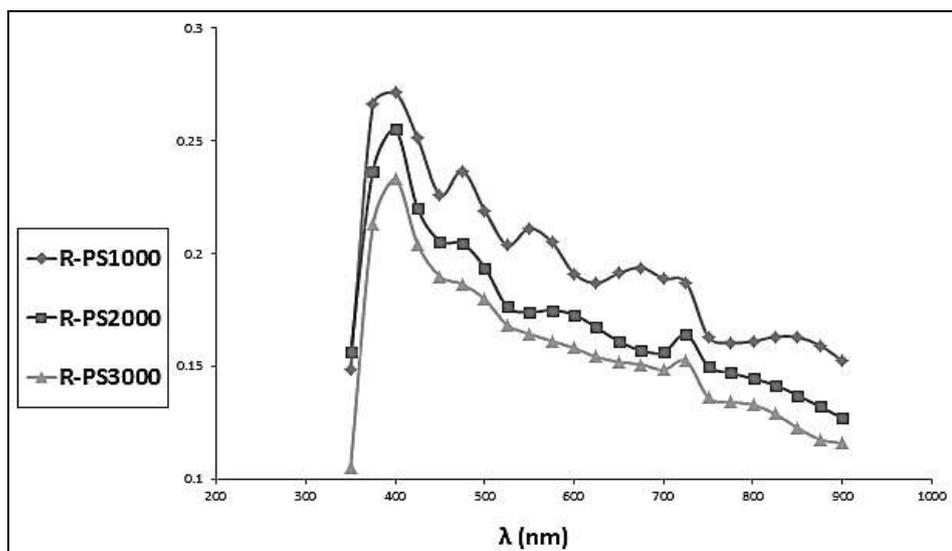
ويتوضح من هذا الشكل تزايد النفاذية بازدياد طول الموجة بالاقتراب من مجال الأشعة تحت الحمراء، وفي هذا المجال يكون الفيلم نفوذاً بشكل جيد حيث تبلغ قيمة النفاذية فيه حوالي (80-90%)، وبين الشكل (2) أن علاقة النفاذية بسرعة الدوران علاقة طردية فكلت زادت سرعة الدوران تزداد معها النفاذية. كما يُظهر الشكل أن النفاذية عالية أيضاً في المجال فوق البنفسجي القريب.

2- معامل الانعكاسية R:

يمكن حساب معامل الانعكاسية من العلاقة: $A + T + R = 1$ ومنه يكون $R = 1 - (A + T)$

تحسب R لأنها تدخل في علاقة معامل الانكسار n_0 .

يبين الشكل (3) تغيرات قيم الانعكاسية للأفلام الثلاثة كتابع لطول الموجة الضوء الوارد عليها، وكما هو واضح فإن قيم R صغيرة جداً نظراً لأن فيلم البولي ستايرين هو مادة عالية النفاذية، حيث لا تتجاوز أعلى قيمة لها (0.271) عند السرعة (1000RPM)، وكما هو ملاحظ من الشكل (3) فإن الانعكاسية R تتناسب عكساً مع سرعة دوران الترسيب.

الشكل (3) تغيرات معامل الانعكاسية بدلالة λ (nm) للأفلام الثلاثة.

3- طاقة يورباخ E_U :

تعرف عتبة الامتصاص: بأنها الزيادة السريعة في الامتصاص عندما تكون طاقة الاشعاع الممتص مساوية تقريباً لفجوة الطاقة، فهي بذلك تمثل أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأخفض نقطة في حزمة الناقلية.

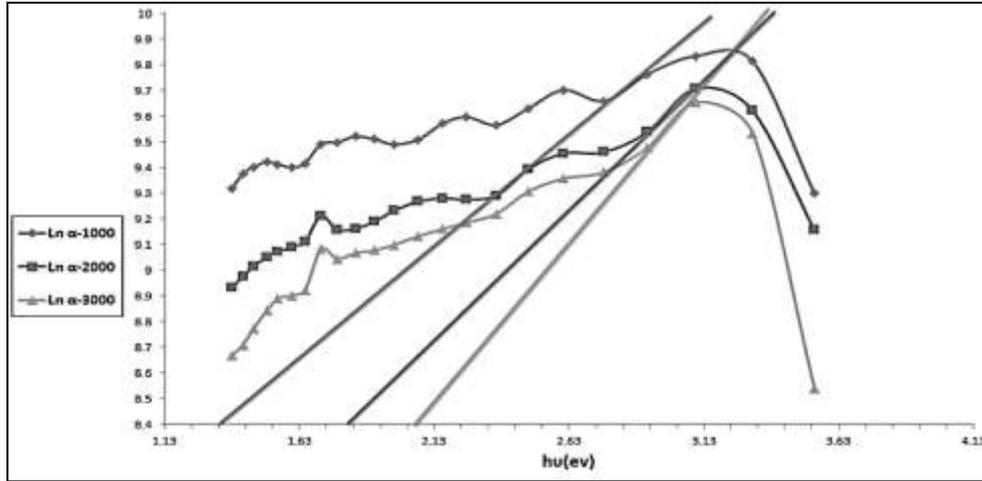
ان قيمة معامل الامتصاص α قرب عتبة الامتصاص تتبع القانون الأسّي لطاقة الفوتون $h\nu$ وتتطابق مع علاقة طاقة يورباخ - تاو [8]:

$$\alpha_{(h\nu)} = \alpha_0 e^{h\nu/E_U} \quad (1)$$

حيث α_0 : ثابت يتعلق بالمادة.

تسمى عتبة الامتصاص هذه، في مراجع كثيره بحافة الامتصاص أو عرض الذبول للحالات الموضعية في فجوة الطاقة، أو طاقة يورباخ E_U ، وتحسب من العلاقة (1).

أما تجريبياً فتحسب E_U من المنحني البياني لتغيرات لوغاريتم معامل الامتصاص $\ln \alpha$ كتابع لطاقة الفوتون $h\nu$ ، وتمثل E_U في هذه الحالة مقلوب ميل المماس للمنحني المرسوم في الشكل (4):



الشكل (4) تغير قيم $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ للأفلام الثلاثة.

حيث يؤخذ المماس لأفضل وأبعد جزء خطي من المنحني، كانت قيمة طاقة يورباخ للأفلام الثلاثة هي

كالتالي: (109 ، 134 ، 163) mev الموافقة للسرعات RPM (3000 ، 2000 ، 1000) على الترتيب.

هناك عدة عوامل تؤثر في قيمة E_U في البوليمرات، منها العشوائية (Randomness)، ودرجة التبلور (degree of crystallinity)، وخطية البوليمير (linearity of polymer) ووجود المجاميع المعوضة، وسرعة دوران الترسيب.

1- تكون المادة عشوائية البنية، عندما لا تكون نقية أو عندما تحتوي على شوائب أو غير متبلورة بشكل جيد

أو لها بنية غير منتظمة، وتسمى البوليمرات غير منتظمة البنية بالعشوائية أو الأتاكتيكية (Atactic). وتعتبر قيمة E_U الكبيرة دليل على نقاوة المادة وخلوها من الشوائب، وعلى انتظاميتها وارتفاع درجة تبلورها. أما زيادة العشوائية فتؤدي الى نقصان في قيمة E_U ، والسبب يعود الى تشكل مستويات موضعية (Localized States)، أو تشكل ذبول عند الحافات الحركية لحزمتي التكافؤ والناقلية، تؤدي الى ازاحة بعض المستويات الى داخل فجوة الطاقة مكونة حزم

ذيلية (Band Tails)، والتي تتحرك خلالها حاملات الشحنة بالقفز في مكانها (التنطط hopping) لأن حركة الإلكترونات فيها تكون مقيدة حول موضع ذري محدد على عكس المستويات اللاموضعية (أو المستويات الممتدة)، حيث تمتد فيها حركة الإلكترونات خلال المادة الصلبة، وبإمكانها أن تتواجد عند أي موضع ذري [9]. ان جميع المستويات في حالة المواد البلورية هي لا موضعية وفقاً لنظرية بلوخ. بينما معظم البوليمرات لها بنية لا بلورية، وفي الواقع لا يوجد بوليمير متبلور كلياً، أو بنسبة 100%، وعليه فيقصد دائماً بالبوليمير المتبلور (Crystalized Polymer) بأنه البوليمير الذي يحتوي على نسبة عالية من التراكيب البلورية وتسمى النسبة المئوية للمناطق المتبلورة بدرجة التبلور (Degree of Crystallization)، أما طاقة يورباخ E_U فهي تتناسب طردياً مع درجة التبلور لأنه كلما زادت درجة التبلور زادت معها الانتظامية وبالتالي تقل العشوائية، فتزداد E_U .

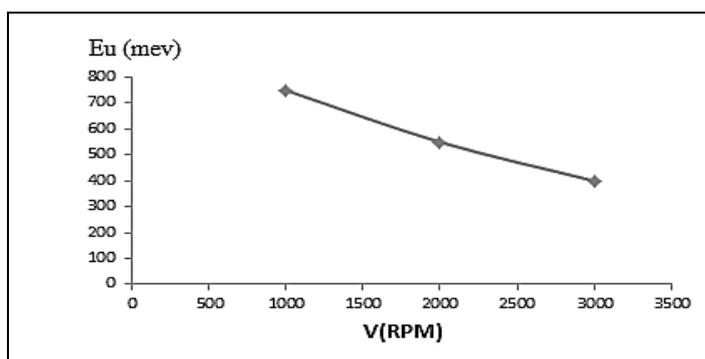
بينما في البوليمرات الخطية تكون درجة التبلور أكبر منها في البوليمرات المتفرعة، لأن وجود التفرعات يعيق تشكل التراكيب البلورية، وبالتالي فإن قيمة E_U ستزداد كلما ازدادت خطية البوليمير. حيث يعيق الخطية الكاملة للبوليميرات وجود بعض المجاميع المعوضة على سلسلة البوليمير. فمثلاً يكون البوليمير خطياً مثل الشكل التالي:



ويكون خطياً مع وجود مجاميع معوضة مثل PS الشكل (1). فإذا وجدت مجاميع معوضة على سلسلة

البوليمير كما في الـ PS، فإنها تعيق تقارب السلسلة البوليميرية من بعضها، الى مدى القوى الجزيئية، فتبقى الرابطة الموجودة هي رابطة قوى فاندرالس الضعيفة، وبالتالي فإن هذه البنية تقلل من درجة التبلور فيكون ذلك عاملاً إضافياً في نقصان E_U [10].

أما سرعة دوران الترسيب فقد برهنا تجريبياً على أنها تؤثر بشكل فعال على قيمة E_U التابعة لبوليمير PS المعد بشكل فيلم رقيق بطريقة (Spin coating). يوضح الشكل (5) علاقة E_U بسرعة الدوران v . ويتوضح من هذا الشكل أن E_U تتناقص بتزايد السرعة.



الشكل (5) تغيرات طاقة يورباخ E_U بدلالة سرعة الدوران v عند الطول الموجي $\lambda=600\text{nm}$.

من الممكن أن يكون السبب في نقصان قيمة E_U في هذه الحالة، هو أن تزايد السرعة يؤدي الى عدم تشكل

تراكيب بلورية كافية، وبالتالي تقل درجة التبلور التي بدورها تؤدي الى نقصان في الانتظامية. وبالاعتماد على كل الخواص السابقة فإن PS هو بوليمير عشوائي غير متبلور خطي يحتوي على مجموعة معوضة. وبناءً عليه فقد بلغت أكبر قيمة لـ E_U عند السرعة 1000RPM المقدار 163mev، وكانت أصغر قيمة لها عند السرعة 3000RPM هي 109mev.

4- معامل التخماد K_0 :

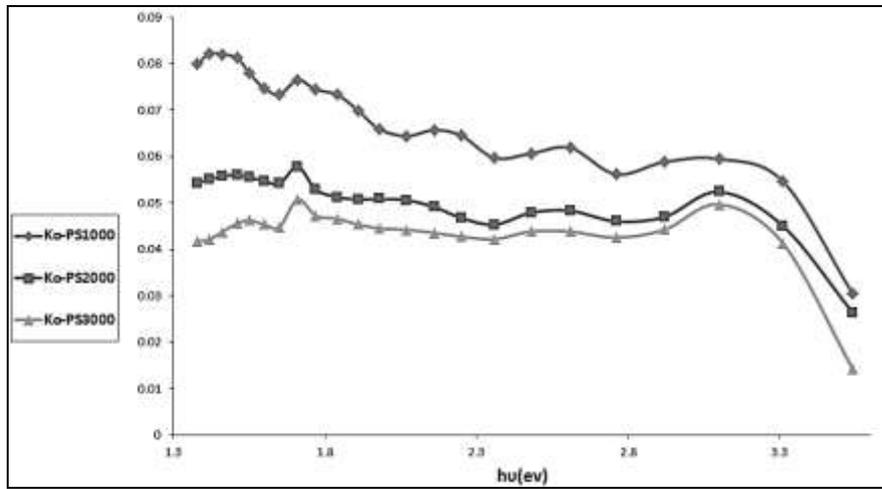
يعرف K_0 بأنه كمية ما تمتصه الكترونات المادة المدروسة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها ، وبحساب قيم α من العلاقة : $\alpha = 2.303 A/d$ ، نحسب قيم K_0 من العلاقة [11]:

$$K_0 = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

ويمثل معامل التخماد K_0 القسم التخيلي من معامل الانكسار العقدي الذي يعطى بالعلاقة [12]:

$$n = n_0 - iK_0 \quad (2)$$

يوضح الشكل (6) قيم معامل التخماد للأفلام الثلاثة، حيث يظهر الشكل أن قيم K_0 صغيرة جداً لكون الفيلم نافذ، وأن K_0 تتزايد مع تناقص السرعة، فكلما تناقصت السرعة تزداد السماكة وكذلك يزداد التخماد نظراً لتناقص النفوذية.



الشكل (6) تغيرات معامل التخماد K_0 بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ للأفلام الثلاثة.

5- معامل الانكسار n_0 :

ويعرف معامل الانكسار n_0 الحقيقي بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الخلاء إلى سرعته في الوسط:

$$n_0 = C/v$$

$$n_0 = [(1+ R/ 1 - R)^2 - (K_0^2 + 1)]^{1/2} + (1+ R/ 1-R) \quad :$$

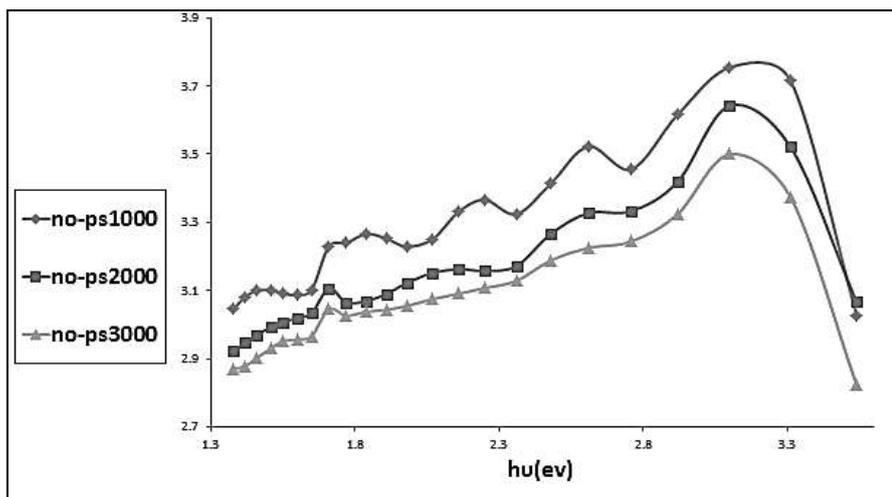
ويعتمد n_0 على نوع المادة، وعلى التركيب البلوري.

وكما أوردنا في الفقرة 4- السابقة فإن: معامل الانكسار n هو الأساس كمية عقدية تعطى بالعلاقة (2)،

حيث n_0 : معامل الانكسار الحقيقي، وهو المقدار الذي نحسبه ونتعامل معه.

يمثل الشكل (7) تغيرات معامل الانكسار n_0 بتابعية $h\nu$ ، والذي نلاحظ منه أن معامل الانكسار يتناسب طردياً

مع طاقة الفوتون بشكل عام، كما نلاحظ تناقص قيم معامل الانكسار مع زيادة سرعة الدوران



الشكل (7) تغيرات معامل الانكسار no بدلالة طاقة الفوتون hv للأفلام الثلاثة.

6- معامل العزل الكهربائي ϵ :

هو عملية فقدان الطاقة الناتجة عن حدوث اختلاف في سرعة الضوء في الفراغ وسرعته في وسط معين، بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات ذلك الوسط، وما ينتج عن ذلك من استقطاب لشحنات الوسط، وهذا الاستقطاب يوصف عادة بمعامل العزل العفدي ϵ ، والذي يمثل فيزيائياً استجابة الكترولونات الوسط للمجال الكهرومغناطيسي.

في التجارب الضوئية لا تقاس الثوابت الضوئية (ϵ و n_0 و K_0 و...) بشكل مباشر، بل تحسب من قوانين محددة، بينما المقادير التي يمكن قياسها مباشرة هي A أو T. فتأثير العازل ϵ يمكن أن يحسب من العلاقة [13]:

$$\epsilon = \epsilon_r + 4\pi i \sigma_{op}$$

حيث تعبر ϵ_r عن صفات الشحنات المقيدة، بينما تدل σ_{op} على الشحنات الحرة. ومن جهة أخرى فإن ϵ لها

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad \text{الشكل العفدي التالي [12]:}$$

حيث ϵ_r هو القسم الحقيقي (real part)، و ϵ_i القسم التخيلي (imaginary part) من قيمة ϵ .

ويرتبط معامل الانكسار العفدي n بمعامل التخامد K_0 من جهة، ومن جهة أخرى بثابت العازلية ϵ وفق

$$n = n_0 - iK_0 = \sqrt{\epsilon} \quad \text{العلاقة التالية [12]:}$$

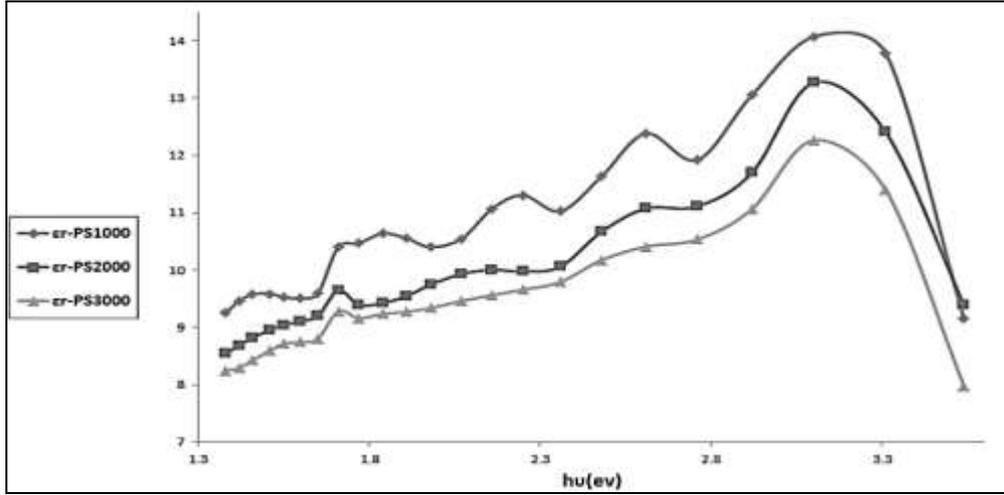
$$\epsilon = (n_0 - iK_0)^2 = n_0^2 - K_0^2 - 2in_0K_0 \quad \text{طرفي هذه العلاقة:}$$

$$\epsilon_r = n_0^2 - K_0^2 \quad (3) \quad \text{و بمطابقة طرفي العلاقتين نجد أن:}$$

$$\epsilon_i = 2n_0K_0 \quad (4)$$

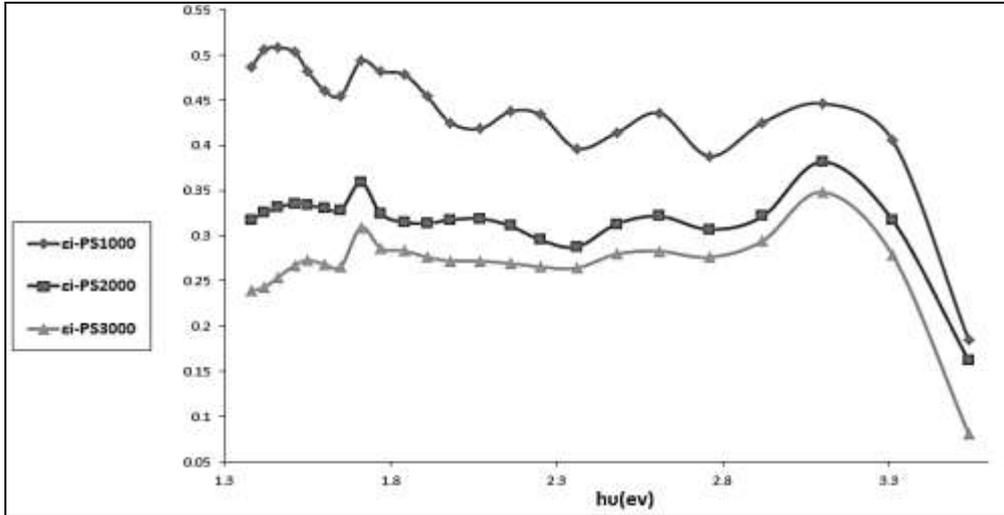
يمثل الشكل (8) تغيرات معامل العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_r بتابعية hv للأفلام الثلاثة، ونلاحظ أن قيم ϵ_r

تتزايد مع قيم hv بشكل عام، وتتناقص مع تزايد سرعة الدوران.



الشكل (8) تغيرات معامل العزل الكهربائي الحقيقي ϵ_r بدلالة $h\nu$ للأفلام الثلاثة.

أما الشكل (9) فيبين تغيرات معامل العزل الكهربائي التخيلي ϵ_i بتابعية $h\nu$ للأفلام الثلاثة، ونلاحظ أن قيم ϵ_i تتزايد بشكل بسيط مع قيم $h\nu$ ، كما أنها تتناسب عكساً مع سرعة الدوران.



الشكل (9) تغيرات معامل العزل الكهربائي التخيلي ϵ_i بدلالة $h\nu$ للأفلام الثلاثة.

من المعلوم بيانياً أن ϵ_r و n_0 لهما نفس شكل الخط البياني كما هو وارد في الشكلين (8)، (7)، ويتوضح ذلك من العلاقة (3).

وأن ϵ_i و K_0 لهما نفس شكل الخط البياني كما هو وارد في الشكلين (9)، (6)، ويتوضح ذلك من العلاقة (4). مما يؤكد صحة النتائج التجريبية.

7- حساب عرض فجوة الطاقة الممنوعة E_g : هناك نوعين أساسيين للانتقالات الالكترونية المباشرة في البنية الطاقية للمادة هما: انتقالات الكترونية مسموحة، و انتقالات الكترونية ممنوعة. ويمكن حساب معامل الامتصاص α للانتقالين من المعادلة التالية:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^r \quad (5)$$

حيث B : ثابت يعتمد على خصائص حزمتي التكافؤ والناقلية، $h\nu$: طاقة الفوتون الممتص.

E_g : فجوة الطاقة ، α : معامل الامتصاص.

أما قيمة الأس (r) فتعتمد على طبيعة الانتقالات. ففي الانتقالات المباشرة المسموحة تكون قيمته $1/2$ وتأخذ المعادلة (5) الشكل:

$$(\alpha h\nu)^2 = B^2 (h\nu - E_g)$$

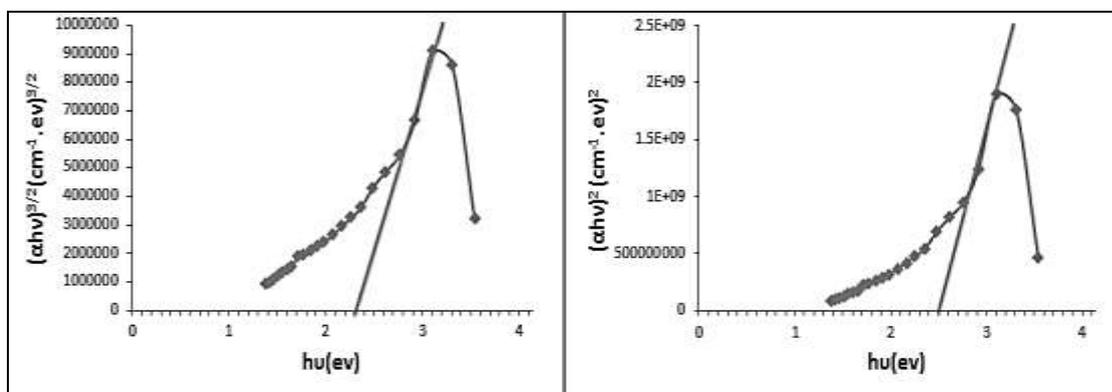
وفي حالة الانتقالات المباشرة الممنوعة تكون قيمته $2/3$ وتأخذ المعادلة (5) الشكل:

$$(\alpha h\nu)^{3/2} = B^{3/2} (h\nu - E_g)$$

ويتم تحديد قيمة فجوة الطاقة E_g الموافقة للانتقالات الالكترونية المباشرة بيانياً من رسم المنحني البياني لتغيرات $(\alpha h\nu)^m$ بدلالة $(h\nu)$ ، ثم يتم أخذ أفضل وأبعد جزء خطي من المنحني ويرسم مستقيم مماس له، فيكون تقاطع ممد هذا المماس مع المحور الأفقي $(h\nu)$ ، يقابل قيمة فجوة الطاقة E_g أي تصبح $h\nu = E_g$ ، عندما تصبح قيمة 0 $(\alpha h\nu)^m =$

تمثل الأشكال (10) و (11) و (12) فجوة الطاقة للأفلام الثلاثة في الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة

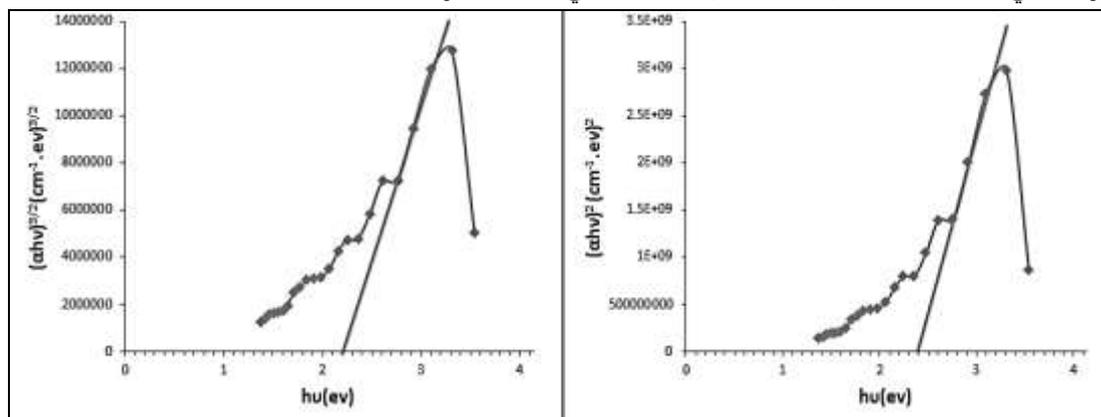
و الممنوعة:



الشكل (10) قيم فجوة الطاقة في الانتقالات المباشرة المسموحة و الممنوعة للفيلم الأول (1000 RPM) على الترتيب.

حيث نجد من الشكل (10) أن فجوة الطاقة في الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة للفيلم الأول هي

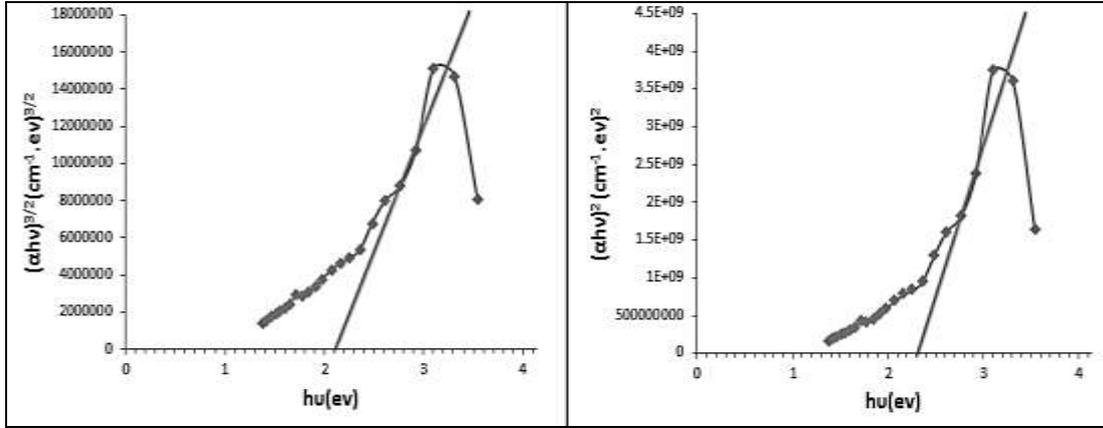
$E_g = 2.5 \text{ eV}$ ، وفي الانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة هي $E_g = 2.3 \text{ eV}$.



الشكل (11) قيم فجوة الطاقة في الانتقالات المباشرة المسموحة و الممنوعة للفيلم الثاني (2000 RPM) على الترتيب.

ومن هذا الشكل نجد أن فجوة الطاقة في الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة للفيلم الثاني هي

$E_g=2.4\text{ev}$ ، وفي الانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة هي $E_g=2.2\text{ev}$.



الشكل (12) قيم فجوة الطاقة في الانتقالات المباشرة المسموحة و الممنوعة للفيلم الثالث (3000 RPM) على الترتيب.

بينما نجد من الشكل (12) أن فجوة الطاقة في الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة للفيلم الثالث هي

$E_g=2.3\text{ev}$ ، وفي الانتقالات الالكترونية المباشرة الممنوعة هي $E_g=2.1\text{ev}$.

يبين الجدول (1) التالي مقارنة بين قيم فجوة الطاقة E_g وطاقة يورياخ E_u بتغيير السرعة للأفلام الثلاثة:

الجدول (1) مقارنة بين تغيرات قيم فجوة الطاقة E_g وطاقة يورياخ E_u بدلالة السرعة V

3000 RPM	2000 RPM	1000 RPM	
2.3	2.4	2.5	E_g للانتقال المباشر المسموح (ev)
2.1	2.2	2.3	E_g للانتقال المباشر الممنوع (ev)
109	134	163	طاقة يورياخ E_u (mev)

8- الناقلية الضوئية (σ_{op}):

تعرف بأنها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات أو الثقوب) نتيجة لسقوط حزمة ضوئية

على المادة. وقد تم حساب σ_{op} من العلاقة [13]: (6)

وتدرس الناقلية الضوئية σ_{op} بأكثر من طريقة اخترنا منها طريقة الحساب وفق العلاقة (6)، ومنها يتضح ان

تتعلق مباشرة بالمقدارين α و n_0 . وتمت دراسة علاقة σ_{op} بكل من:

1- طاقة الفوتون $h\nu$.

2- معامل الامتصاص α .

3- النفوذية T .

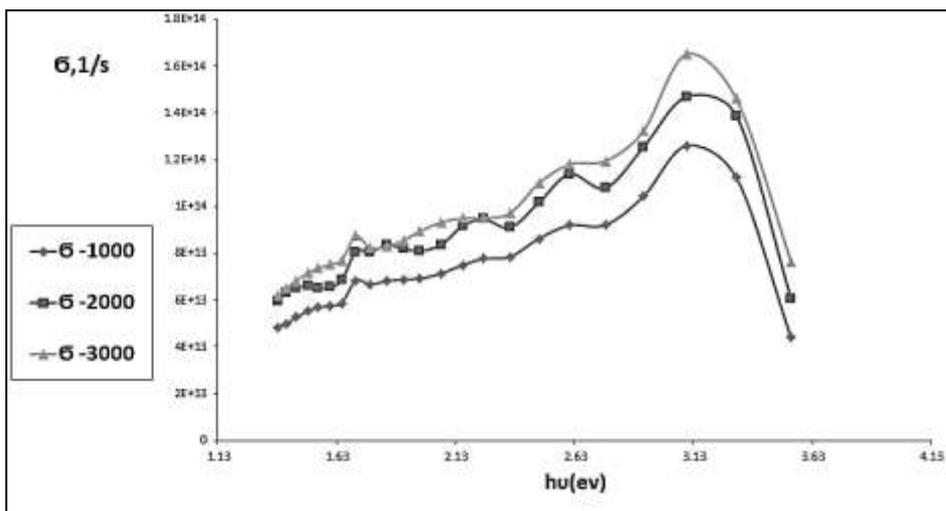
4- معامل الانكسار n_0 .

5- معامل العزل الحقيقي ϵ_r .

6- سرعة الدوران V .

وذلك عند طول موجة محدد وهو ($\lambda=600\text{nm}$) والذي يوافق طاقة تساوي 2.07 eV .

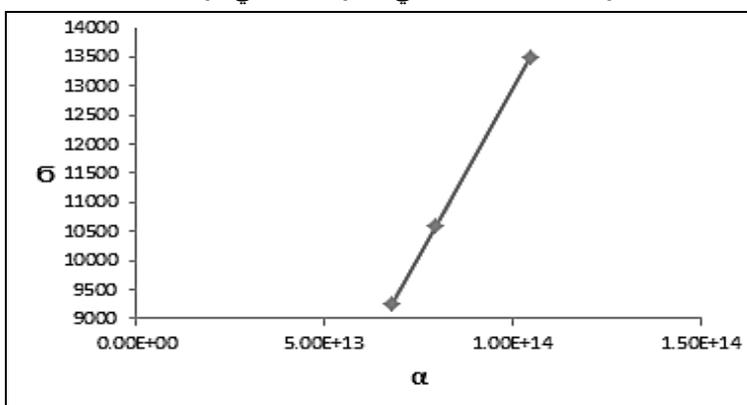
1- يبين الشكل (13) تغيرات الناقلية الضوئية بدلالة طاقة الفوتون الوارد للأفلام الثلاثة.



الشكل (13) تغيرات الناقلية الضوئية σ_{op} بدلالة $h\nu$ للأفلام الثلاثة.

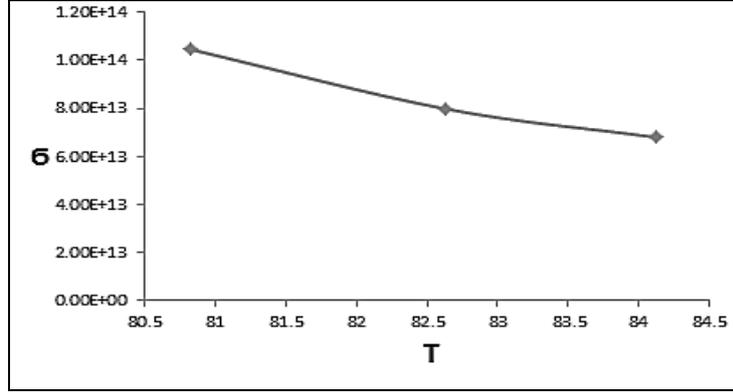
نلاحظ من الشكل (13) أن σ_{op} تزداد بازدياد طاقة الفوتون $h\nu$. حيث بلغت أصغر قيمة لـ σ_{op} عند السرعة 1000RPM القيمة (4.86×10^{13}) وأعلى قيمة لها عن السرعة 3000RPM القيمة (1.65×10^{14}). أي تراوحت قيم الناقلية الضوئية ضمن المجال $[4.86 - 16.5] \times 10^{13}$.

2- ويبين الشكل (14) علاقة الناقلية الضوئية بمعامل الامتصاص α ، و نلاحظ من الشكل أن سلوك σ_{op} يشابه سلوك معامل الامتصاص α ، لأن العلاقة بين σ_{op} و α ، علاقة طردية. ويفسر ذلك بأنه كلما زاد امتصاص المادة للضوء فإن حاملات الشحنة الأكثرية و الأقلية تنشط في الحركة وبالتالي يزداد عددها.



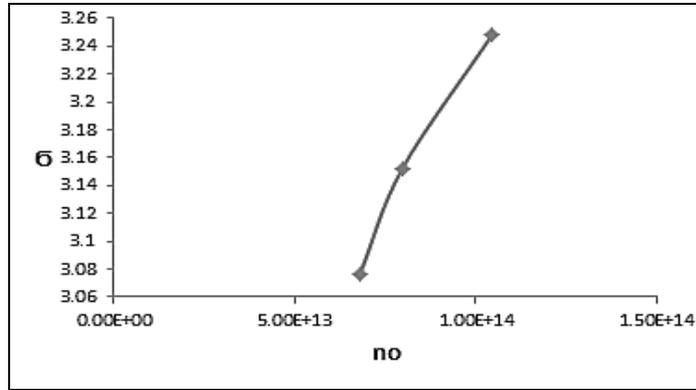
الشكل (14) تغيرات الناقلية الضوئية σ_{op} بدلالة معامل الامتصاص α عند الطول الموجي $\lambda=600nm$.

3- يعرض الشكل (15) علاقة التناسب العكسي بين الناقلية الضوئية والنفوذية T:



الشكل (15) تغيرات الناقلية الضوئية σop بدلالة النفوذية T عند الطول الموجي λ=600nm.

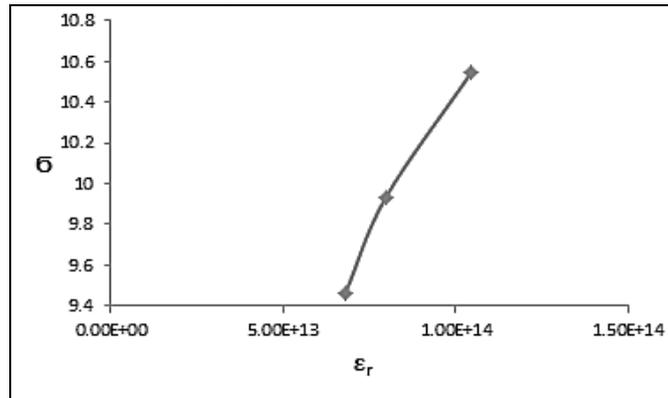
4- يوضح الشكل (16) علاقة الناقلية الضوئية بمعامل الانكسار n0:



الشكل (16) تغيرات الناقلية الضوئية σop بدلالة معامل الانكسار n0 عند الطول الموجي λ=600nm.

حيث نجد من هذا الشكل أن العلاقة بين σop و n0 هي طردية أيضاً، فكلما ازدادت hv، يزداد معامل الانكسار n0 (الشكل 7) وبالتالي فإن σop تزداد أيضاً.

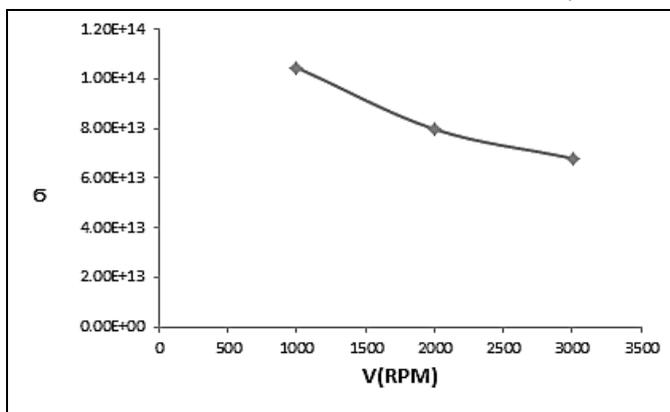
5- يبين الشكل (17) علاقة الناقلية الضوئية بمعامل العزل الحقيقي εr:



الشكل (17) تغيرات الناقلية الضوئية σop بدلالة معامل العزل الحقيقي εr عند الطول الموجي λ=600nm.

حيث يتوضح من هذا الشكل التناسب الطردية بين εr و σop لأنه كلما زاد hv فإن εr تزداد حسب الشكل (8) ويزيادة εr تزداد σop.

6- يوضح الشكل (18) علاقة الناقلية الضوئية بسرعة دوران ترسيب الأفلام، حيث تتناقص الناقلية الضوئية بزيادة السرعة، والسبب في ذلك يعود الى أنه بزيادة السرعة تقل قرينة الانكسار حسب الشكل (7) فيؤدي الى قلة نشاط حاملات الشحنة مما يؤدي الى تناقص σ_{op} .



الشكل (18) تغيرات الناقلية الضوئية σ_{op} بدلالة سرعة الدوران V عند الطول الموجي $\lambda=600nm$.

يبين الجدول (2) قيم σ_{op} بدلالة سرعة الدوران وذلك عند طول الموجة $(\lambda=600nm)$:

الجدول (2) قيم σ_{op} بدلالة سرعة الدوران وذلك عند طول الموجة $(\lambda=600nm)$

سرعة الدوران $V(RPM)$	1000	2000	3000
الناقلية الضوئية $\sigma_{op} (1/s) \times 10^{13}$	10.46	7.976	6.803

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- تعتبر طريقة Spin Coating طريقة جيدة للحصول على فيلم رقيق من PS حيث أخذت القياسات في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي العادي ودون الحاجة الى تفرغ، والفلم الناتج يستخدم كفلم قياسي في مجال الأشعة تحت الحمراء.
- 2- يمتاز فيلم PS بمعامل عزل كهربائي جيد.
- 3- هو فيلم ذو معامل انكسار عالي يمكن استخدامه في مجالات ذات قيم n_0 كبيرة.
- 4- نفوذته تصل الى % (80-90) في مجال الأشعة تحت الحمراء.
- 5- تم البرهان تجريبياً على أن قيمة طاقة يورباخ تتناقص بتزايد سرعة الدوران.
- 6- تؤكد نتائج دراسة طاقة يورباخ على أن PS هو بوليمير غير متبلور تماماً، وهو خطي مع وجود مجموعة معوضة.
- 7- تتناقص الناقلية الضوئية مع تزايد سرعة الدوران.
- 8- تزداد الناقلية الضوئية σ_{op} لفيلم PS بازدياد طاقة الفوتون، وتكون نشطة في مجال الأشعة المرئية، حيث تبلغ أعلى قيم لها عند طول الموجة $(\lambda=400nm)$ ، من أجل جميع السرعات.
- 9- تسلك الناقلية الضوئية نفس السلوك الضوئي للمعاملات الثلاث الأتية α ، n_0 ، ϵ_r .

التوصيات:

- 1- يمكن اجراء أبحاث اضافية باستخدام PS المشوب بالصبغ الطبيعية والصناعية. ودراسة تأثير الصبغة على الخصائص الفيزيائية لبوليمير PS.

- 2- يمكن تحضير بوليميرات مختلفة يشترك فيها PS مثل PVC + PS/Pani، لتحسين الصفات الفيزيائية للبوليميرات التي يشترك معها كالبولي أنيلين، فقوم البولي أنيلين هش جداً، وكذلك لتحسين الناقلية الكهربائية للبوليميرين PS و PVC، حيث أن كل منهما بمفرده (في حالة النقاوة) هو عازل جيد للكهرباء.
- 3- كما أنه من المتاح دراسة تأثير التشعيع بأشعة عالية التردد مثل أشعة γ و أشعة β على الصفات الضوئية لبوليمير الستايرين.
- 4- تحضير أغشية من PS بطريقة الـ Casting بدلاً من الفيلم الملصق بالقاعدة، ودراسة خصائصها كألكترودات انتقائية.
- 5- دراسة التركيب البنوي لأفلام و أغشية البوليميرات وفق طريقة XRD (X-ray diffraction)، لتحديد معاملات الشبيكة للمادة وكثير من خصائص البنية البلورية.

المراجع:

- 1- EPA ,OPPT Chemical Fact Sheets, United States Environmental protection Agency, USA, 1994, 1-14.
- 2- H. NEAMA et al, *The effect of ferrous chloride (FeCl₂) on some optical properties of polystyrene*. Academic research International, Iraq, Vol.5 (2), 2014, 161-166.
- 3- BECKER M.R. et al, *wave guide optical properties of poly styrene doped with P-nitroaniline derivatives*, Journal of Optical Materials, Germany, Vol. 32, 2010, 1526 - 1531.
- 4- ASRAR A. S. et al, *Optical properties of poly vinyl chloride polystyrene blends*, International journal of application of innovation in Engineering of management, Iraq, Vol.3, 2014, 61-64.
- 5- TARIQ J.A. , *gama irradiation effect on the optical properties and refractive index dispersion of dye doped polystyrene films*, Turkish Journal of physics, Turkey, Vol.36, 2012, 377-384.
- 6- CHEVREAU A. et al, *Processing and Optical properties spin-coated polystyrene containing CdS*, Journal of Material Chemistry , USA, Vol.6, 1996, 1643-1647.
- 7- TARIQ J.A., *refractive index dispersion and optical properties of dye doped polystyrene films*, Malaysian Polymer Journal, Malaysia, Vol. 5, 2010, 204-213.
- 8- TAHER D. A. , *optical properties of polymer composite PS-PC thin films*, Journal of Kirkuk University- Scientific Studies, Iraq, Vol.5, No.2 , 2010, 93-102.
- 9- STUDENYAK I. , KRANJCES M., KURIK M., *Ureback Rule in Solid State Physics*, International Journal of Optic and Applications, Ukrania, Vol.4, No.3, 2014, 76-83.
- 10- عمر بن عبد الله الهزاري، *البوليميرات*. الطبعة الأولى، دار الخريجي للطباعة والنشر، السعودية، 2000، الفصل السادس عشر 516-524.
- 11- TIGAU N. et al, *Structure and Optical Properties of thermally vacuum Evaporated Sb₂O₃ Thin Films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Romania, Vol.6, No2, 2004, 449-457.
- 12- KHALEEL R.I. et al, *Effect of Doping Ni(etx)₂ on Optical Properties of Poly styrene*, Al-Mustansiriyah Journal Sci. ,Iraq, Vol.22, No. 6, 2011, 129-136.
- 13- ABDUL ZAHRA S. , *Effect of additive Al on the Optical properties of Polystyrene- Aluminum Composites*, Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applli. Sci. Iraq, Vol.26(3), 2013, 111-120.