الانتقالات الالكترونية للبولي مثيل ميثاكريلات المشوب بالنحاس النانوي

سناء سالم نجم
كلية التربية الأساسية – جامعة بابل
aldhnssh@yahoo.com

الخلاصة

في هذا البحث حضرت مادة متراكبة نانوية ذات أساس بوليمري وهو البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) والمشوب بالنحاس النانوي (Cu) وبنسب وزنيه مختلفة (5wt%,10wt%) . سجل طيفا الامتصاصية والنفاذيه لأغشية البوليمر النقي والمشوب ولمدى الأطوال الموجية (200–1100 nm) وحساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع.

الكلمات المفتاحية: المواد المتراكبة ، الانتقالات الالكترونية . فجوة الطاقة

Abstract

In this research we have prepared nanocomposite material based on polymeric material which it Poly methyl meth acrylate (PMMA) and doped by Copper Nanoparticles (Cu) with different weight percentages (5wt%,10wt%) . The absorption and transmission spectra has been recorded in the wavelength range (200-1100)nm, the absorption coefficient and energy gap of the indirect ,allowed,forbidden transition have been determined.

Keywords: Composite Materials , Electronic Transitions , Energy Gap

١. المقدمة Introduction

ازداد الاهتمام بالمواد المتراكبه Composite Materials في السنوات الاخيره كمادة هندسية وذلك لخواصها الفريدة وقد أثبتت هذه المواد نجاحا في الاستخدامات (الفضائية،الصناعات المدنية والطبية والعسكرية....الخ). أن المواد المتراكبة هي عبارة عن بناء مكون من مادتين أو أكثر ذات مواصفات مختلفة ترتبط مع بعضها بطريقه معينه لتعطي التراكيب المرغوب فيها وتكون ذات خصائص أفضل من خصائص المواد ألداخله في تكوينها فيما لو استخدمت بشكل منفرد[Clyne,1996] لذلك يمكن القول أن المادة المتراكبة تتكون من طورين هما الطور الأول ويمثل ألماده الأساس Matrix Materialوالطور الثاني يشمل مواد التشويب Reinforced Material يرتبط هذان الطوران ببعضهما عن طريق سطح رابط يسمى السطح البينيInterface [خلف،٢٠٠٦]. أما المواد المتراكبة النانوية Material Nanocompositesفحالها كحال المواد المتراكبة فهي عبارة عن جمع أو ربط مادتين أو أكثر على شرط أن تكون احداهما بحدود حجم النانومتر لتكوين مادة جديدة تمتاز بخواص جديدة تختلف عن خواص المواد المكونة لها لتكون أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية[Uzunpinar ,2010] .

١- ١ البولي مثيل ميثاكريلات Poly methyl meth acrylate (PMMA)

يعد البولي مثيل ميثاكريلات من البوليمرات الزجاجية المهمة صناعياً بدأ إنتاجه منذ أكثر من نصف قرن وهو احد أنواع المواد البلاستيكية غير المتبلورة (Amorphous Plastics) الشائعة [آل ادم، ١٩٨٣] . فهو مادة صلدة لها قوة عالية ولها بريق عال شديد المقاومة للظروف الجوية . يمتاز بأنه مادة غير سامة وغير ضارة بالصحة وصديقة للبيئة والتي يمكن استخدامها لإنتاج أدوات المائدة

والأدوات الصحية ويستخدم طبياً في صناعة بدائل عدسات العيون لمعالجة الماء الأبيض وحشوة الأسنان البيضاء وفي إصلاح العظام. أن البولي مثيل ميثاكريلايت شفاف للضوء المرئي ليوفر بديلا عن الزجاج ليستخدم كألواح شفافة واقيه في البيوت الزجاجية والطائرات والمختبرات وفي التقنيات البصرية المعقدة كالعدسات والمواشير لسهولة تصنيعه وكلفته الواطئة [Capan,2009] .أن البولي مثيل ميثاكريلايت هو عبارة عن مسحوق ليس له القابلية على الذوبان بالماء وإنما يذوب في الكلوروفورم وان أهم خصائصه الفيزيائية موضحه بالجدول رقم (1).

الجدول (1)

الخصائص الفيزيائية للبولي مثيل ميثاكريلايت [Fink,2005]

الخاصية	PMMA
ألصيغه الكيميائية	$CH_2=C(CH_3)COOH_3$
الكثافة	(1.15–1.19) g/cm^3
امتصاص الماء	(0.3–2)%
نقطة الانصهار	213 $^{\circ}C$
درجة الانتقال الزجاجية	105 $^{\circ}C$
معامل الانكسار	(1.49–1.498)

٢-١ جسيمات النحاس النانويه Copper Nanoparticle

المواد النانوية هي الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو إبعاد حبيباتها الداخلية بين (1–100 nm) وقد أدى صغر أحجام تلك المواد إلى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد إبعادها على (100 nm) وتتميز المواد النانوية بخواص فيزيائية وكيميائية وميكانيكية فريدة عن المواد التقليدية وذلك بسبب اتساع مساحة السطح الخارجي للمواد النانوية والتي تعد أهم خاصية لها حيث توجد علاقة طردية بين صغر الحجم وعدد الذرات على الأسطح الخارجية لأي جسم وتتنوع المواد النانوية من ناحية المصدر حيث تختلف باختلاف نسبها كأن تكون (مواد عضويه أو غير عضويه أو أشباه موصلات أو العناصر الفلزية وسبائكها أو المعادن والاكاسيد ..الخ) [الشيخلي، ٢٠١٢].

ويعد مسحوق النحاس النانوي احد المواد النانويه المهمة وذلك لكثرة التطبيقات التي يستخدم فيها فيمكن استخدام النحاس النانوي لاستبدال المعادن الثمينة في صناعة عجينة

التوصيل ومن ثم يعمل على تخفيض التكلفة بشكل كبير. ويستعمل أيضا في معالجة طلاء التوصيل لسطوح المواد المعدنية وغير المعدنية بسبب النشاط السطحي العالي للنحاس النانوي لذلك يستخدم في حالات الطلاء تحت الظروف اللاهوائية وفي درجة حرارة أقل من نقطة انصهار الجسيمات وهذه التكنولوجيا تستخدم في عمليات إنتاج الإلكترونيات الدقيقة. ويمكن استخدام مسحوق النحاس النانوي كمادة مضافة لأنواع معينة من الأدوية لعلاج ترقق العظام وغيرها من الأمراض. تمتاز جسيمات النحاس النانوي(Cu) بأنها كرويه الشكل ذات لون الأسود الأرجواني والنقاوة العالية (99.99%) ولها وزن جزيئي يبلغ (63.55g/mol) وكثافتها النسبية ($8.94g/cm^3$) وتكون نقطة الانصهار والغليان لها ($1083\ ^{\circ}C$) و($2567\ ^{\circ}C$) على التوالي. وعليه فقد حضرت في هذا البحث تحضير عينات من مواد متراكبة نانوية ذات أساس بوليمري متمثله باستخدام بوليمر البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) والتي تم تشوبيها بمادة النحاس النانوي لأجل التعرف على نوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة المتراكبة النانوية الناتجة ومن اجل تحسين خصائص المادة البوليمرية.

٢. الجزء النظري Theoretical Part

إن معرفة أطياف الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية للمادة تساعد في تحديد خصائص بصريةعديدة في مديات مختلفة من الطول الموجي فهي تعطي معلومات واسعة عن طبيعة المادة ومعرفة تركيب حزم الطاقة وخواصها وتبين مدى إمكانية استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية.

فقد تم حساب معامل الامتصاص (α) من طيف الامتصاصية وفقا للمعادلة الاتيه [Pankove ,1971] :

$$\alpha=2.303A/d \qquad \ldots\ldots (1)$$

حيث: (A): الإمتصاصية ، (d): سمك الغشاء.

وترتبط النفاذية (T) مع الامتصاصية بالعلاقة آلاتية [Saeed, 2012]:

$$T=e^{-2.303A} \qquad \ldots\ldots(2)$$

وتعرف حافة الامتصاص الأساس بأنها الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة وعليه فان حافة الامتصاص الأساس تمثل اقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل ، وتقسم حافة الامتصاص الأساس على ثلاث مناطق متميزة هي:

A- منطقة الامتصاص العالي

يوضح هذه المنطقة الجزء (A) من الشكل (1) فيكون مقدار معامل الامتصاص ($10^4\ cm^{-1}$ ≤ α) وتكتب علاقة معامل الامتصاص بطاقة الفوتون في هذه المنطقة على وفق العلاقة [Kittel,1981]:

$$(\alpha\ h\nu) = B_x\ (h\nu - E_g)^r \quad .....(3)$$

اذ ان:

B_x: ثابت ، E_g : فجوة الطاقة الممنوعة

$h\nu$: طاقة الفوتون الممتص

r:مرتبة الانتقال البصري ومقداره يعتمد على طبيعة الانتقالات إذ إن:

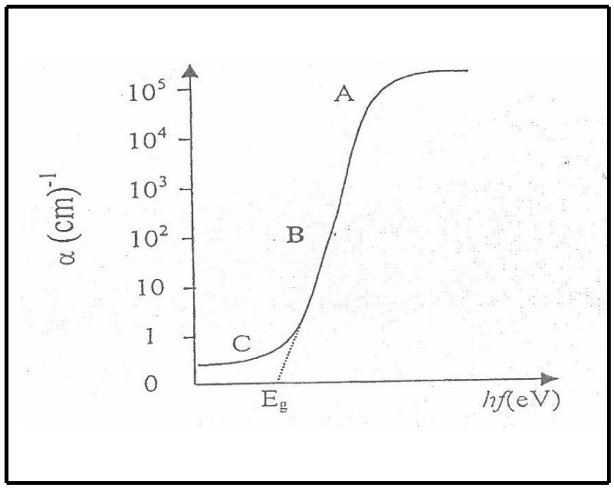
(r =1/2) للانتقال المباشر المسموح .

(r =3/2) للانتقال المباشر الممنوع .

(r =2) للانتقال غير المباشر المسموح .

(r =3) للانتقال غير المباشر الممنوع .

ان منطقة الامتصاص العالي هذه نتيجة للانتقالات الالكترونية من الحالات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى الحالات الممتدة في حزمة التوصيل ويمكن في هذه المنطقة التعرف على مقدار فجوة الطاقة البصرية المحظورة (E_g). حيث تعرف فجوة الطاقة البصرية بأنها مقدار الطاقة التي تلزم للالكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ حتى تنتقل إلى حزمة التوصيل وتكون اقل مدة يتواجد فيها الإلكترون [Blakmore ,1986] وهي واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية وذلك لأهمية تحديد قيمتها في تصنيع العديد من النبائط الالكترونية.



الشكل (1)

حافة الامتصاص ومناطق الامتصاص الرئيسية[Aljammal,2000]

B- المنطقة الآسية

تتراوح قيمة معامل الامتصاص بين cm^{-1} ($1< \alpha <10^4$) وتمثل الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل وكذلك من المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في قعر حزمة التوصيل ويوضح هذه المنطقة الجزء (B) من الشكل (1).

C- منطقة الامتصاص الضعيف.

يكون معامل الامتصاص في هذه المنطقة صغيراً جداً ($\alpha<1cm^{-1}$) وتعزى الانتقالات بين الانطقة هنا إلى كثافة الحالات داخل الفسحة الحركية الناتجة عن العيوب التركيبية كما يوضحها الجزء (C) من الشكل (1).

٣. الجزء العملي Experimental Part

حضر محلول بولي مثيل ميثاكريلات من إذابة (1g) من مادة البولي مثيل ميثاكريلات المجهز من الأسواق المحلية في حجم (30 ml) من الكلوروفورم إذ استخدام جهاز (Magnetic stirrer) في عملية الخلط للحصول على محلول أكثر تجانساً وبدرجة حرارة الغرفة ثم أضيفت النسب الوزنية (5%,10%) من مادة النحاس النانوي وخلطت لمدة (10) دقائق للحصول على مزيج أكثر تجانسا.

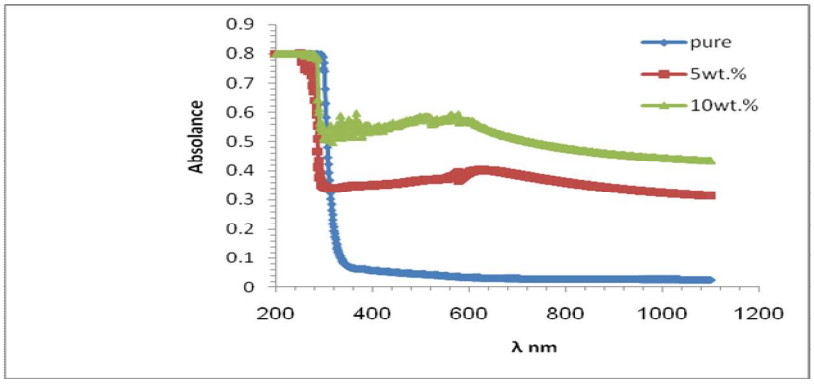
ثم استخدمت طريقة الصب (Casting Method) وذلك لعدم الحاجة إلى تقنيات متقدمه وأجهزه معقده لتحضير الأغشية من هذه الخلائط إذ صبت كل واحدة من هذه النسب على قواعد من الزجاج (Petri dish) الموضوعة على سطح أفقي بعد أن تم موازنتها وتنظيفها بالماء المقطر والأسيتون ثم تركت لتجف في درجة حرارة الغرفة ولمدة(٢٤) ساعة بعد ذلك إخرجت وقيس سمكها لجميعها بواسطة المايكروميتر. سجل طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام جهاز قياس الطيف المصنع من شركة (Shemadzo) اليابانية نوع (Double-Beam Spectrophotome (UV-1800))ولمدى من الأطوال الموحية (200-1100 nm) وقد سجلت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة.

٤. النتائج والمناقشة

٤-١ الامتصاصية Absorbance

يبين الشكل(2) طيف الامتصاصية البصرية للمتراكبات النانوية (PMMA- Cu) عند درجة حرارة الغرفة كدالة للطول ألموجي للمدى(200- 1100 nm حيث نلاحظ من الشكل تزايد قيم الامتصاصية بسبب الزيادة المنتظمة للتركيز حيث انه يتناسب طردياً مع الامتصاصية بحسب قانون لامبرت بير[Fowels,1975] ونلاحظ من الشكل أيضاً أن إضافة (Cu)النانوي أدى إلى زيادة الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية (UV-region) وتناقص الامتصاصية

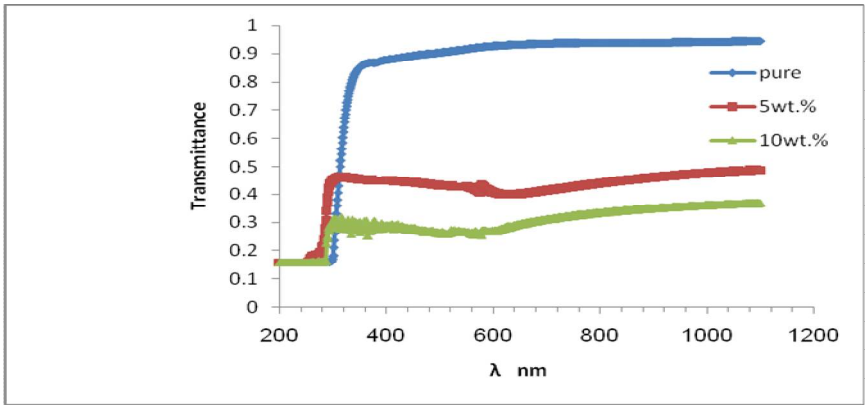
بشكل واضح في منطقة المدى المرئي(Vis-region) وهذا مفيد في تصنيع متحسسات وكواشف للأشعة فوق البنفسجية .



الشكل (2) الامتصاصية كداله للطول ألموجي للمتراكبات النانوية (PMMA– Cu)

٤-٢ النفاذية Transmittance

تم حساب قيم النفاذية من العلاقة (2) ويبين الشكل (3) طيف النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي للضوء الساقط على نماذج من المتراكبات النانوية (PMMA– Cu) وأظهرت النتائج زيادة النفاذية مع الطول الموجي لكافة التراكيز وذلك بسبب نقصان الإمتصاصية مع الطول الموجي لكون علاقة النفاذية بالامتصاصية هي علاقة لوغاريتمية أما تأثير إضافة (Cu) النانوي فإنه أدى إلى نقصان قيم النفاذية ضمن مدى الأشعة فوق البنفسجية بسبب زيادة قيم الإمتصاصية أي ان أي زيادة في قيم الإمتصاصية تسبب نقصان قيم النفاذية .

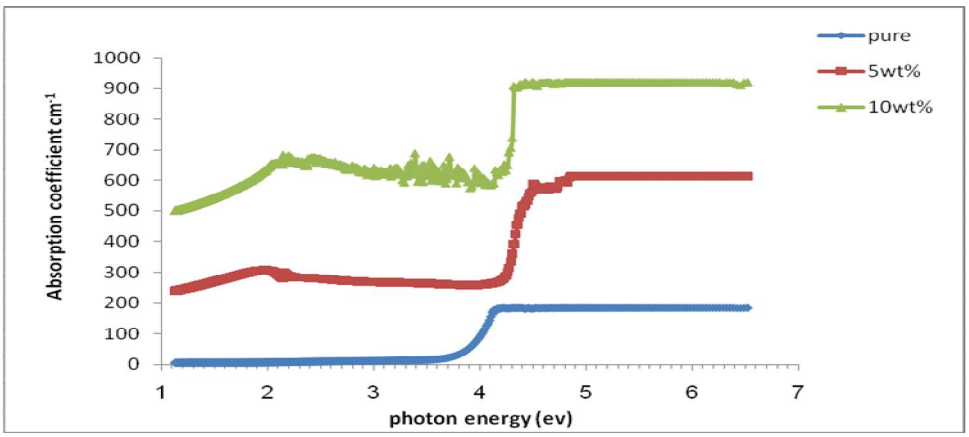


شكل (3) النفاذية كداله للطول ألموجي للمتراكبات النانوية (PMMA– Cu)

٤-٣ معامل الامتصاص Absorption coefficient

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة الفقدان في فيض طاقة الإشعاع باتجاه انتشار الموجه داخل الوسط ويعتمد على طبيعة مادة الوسط وسمك الغشاء وامتصاصية مادة الغشاء للأشعة الساقطة، ويعد من الثوابت البصرية المهمة وان حسابه قرب حافة الامتصاص الأساس يوفر معلومات مهمة عن تأثير امتصاص الفوتونات الضوئية من المادة في حدوث الانتقالات الالكترونية ومن ثم إمكانية تعين قيمة فجوة الطاقة للمادة . تم حساب معامل الامتصاص باستخدام المعادلة (1) إذ نلاحظ من النتائج في الشكل (4) أن تأثير التشويب في الامتصاص يبدو واضحا إذ يزداد معامل الامتصاص في حالة التشويب ويعزى ذلك إلى زيادة

تـــركـيـــز ذرات الشوائـــب الـــممتصة، وكـــذلك ان تغـير معامل الامتصاص في الطاقات الواطئة يكون قليلاً وعـــليه فأن احتمالية الانتقالات الالكترونية قـــليلة اما فـــي الطاقـــات العالية فـــأن تـــغـير معامل الامتصاص يكون كبيراً ويدل ذلك على احتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية .

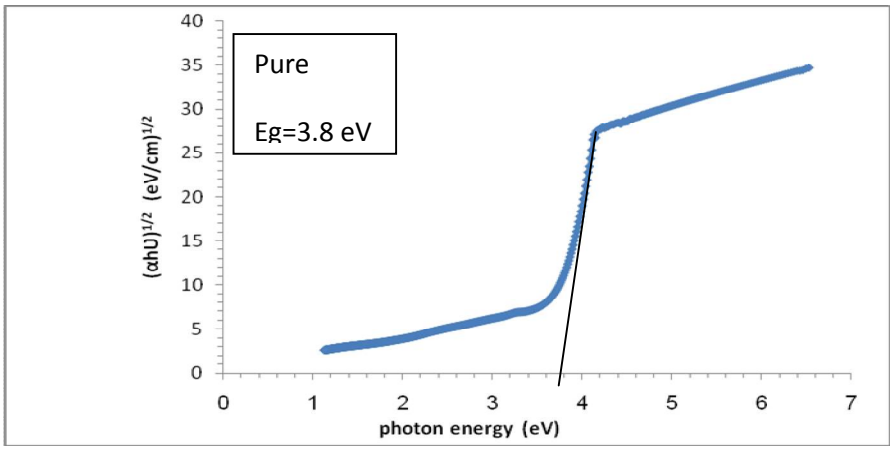


شكل(4) معامل الامتصاص كداله لطاقة الفوتون للمتراكبات النانوية (PMMA– Cu)

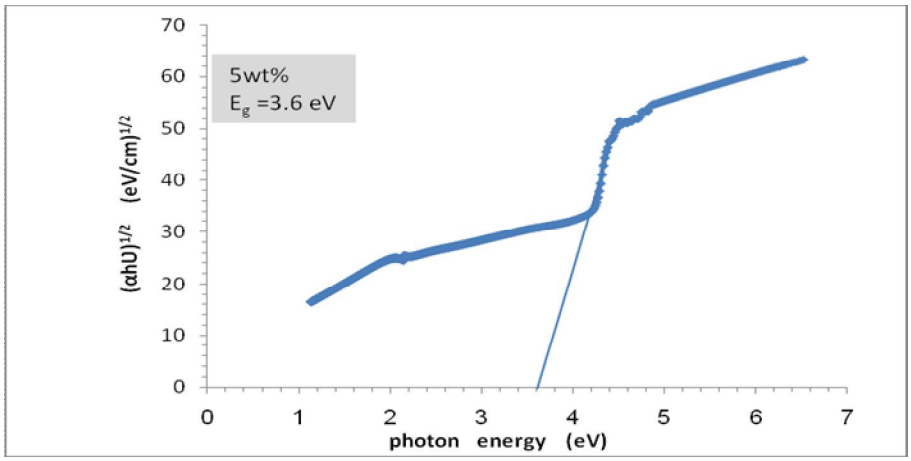
٤-٤ فجوة الطاقة Energy Gap

إن النتائج بينت إن قيمة معامل الامتصاص للبوليمر النقي والمشوب أقـل من(10^4 cm^{-1}) مما يدل على أن الانتقـــالات الإلكترونية هـــي انتـــقالات غـــيـــر مـــباشرة ، وقـــد تـــم حساب فجـــوة الـــطاقـــة البصرية للانتقال غير المباشر بنوعيه المسموح والممنوع باستخدام العلاقة (3) .

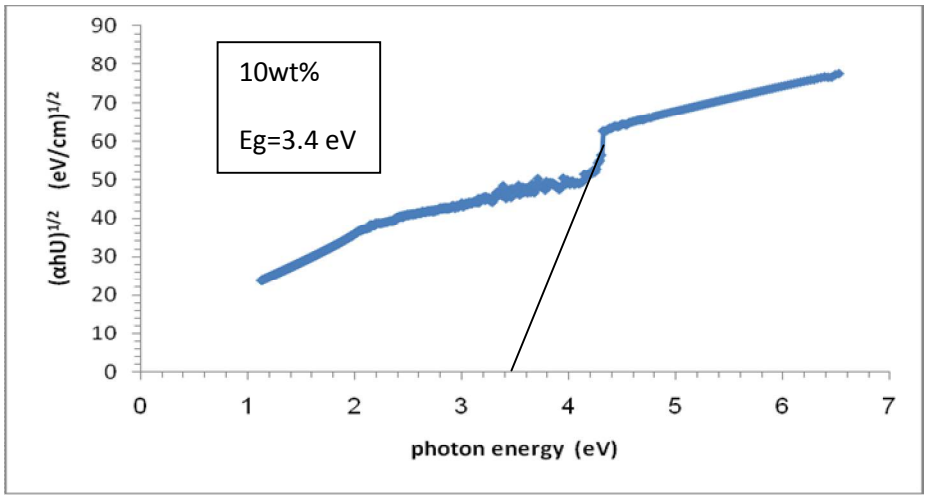
ومـــــن رسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون تم حساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح من تقاطع المماس للمنحني مـــع المحور السيني عندمـــا$((\alpha h\upsilon)^{1/2}=0)$ فـوجد أنها تقل بازدياد التركيز للمضاف وهـــذا يعـــود إلى زيـــادة المستويـــات الموضعية بين حـــزمتي الـتكافؤ والتوصيل التي تـــزداد بـــازدياد التركيز [Tintu,2010] كما موضح بالشكل (5 a,b,c).



a



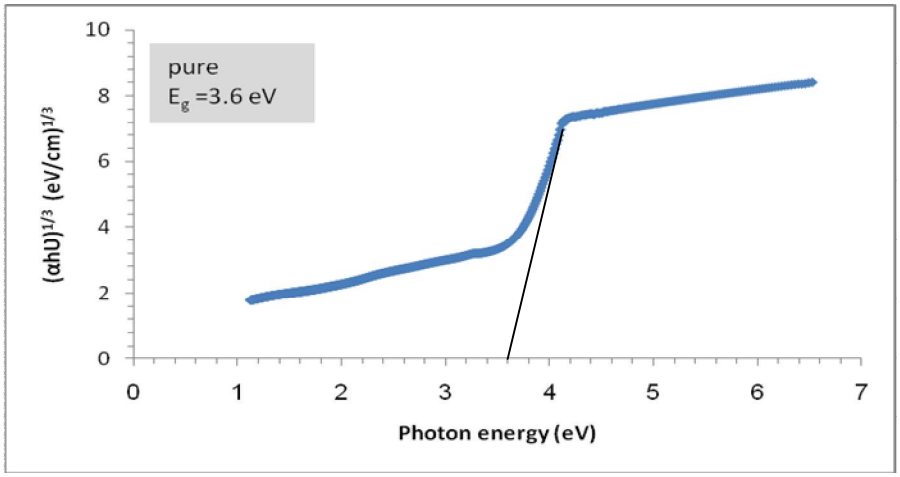
b



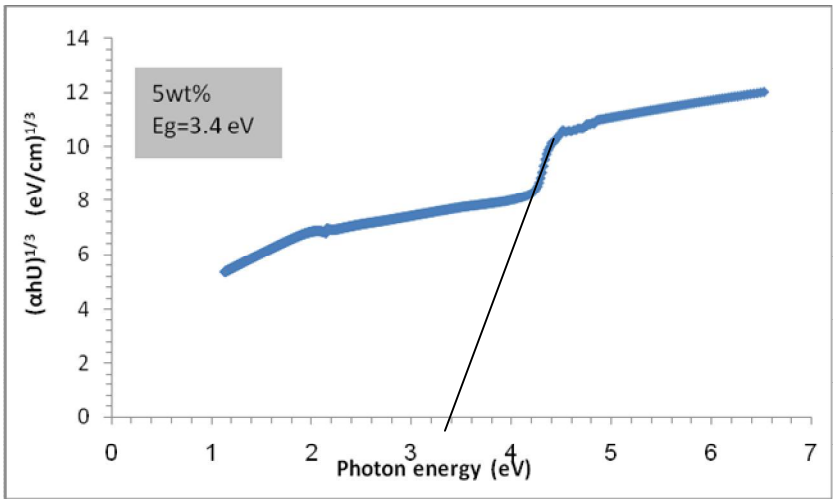
C

الشكل (5) $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون للمتراكبات النانوية (PMMA– Cu)

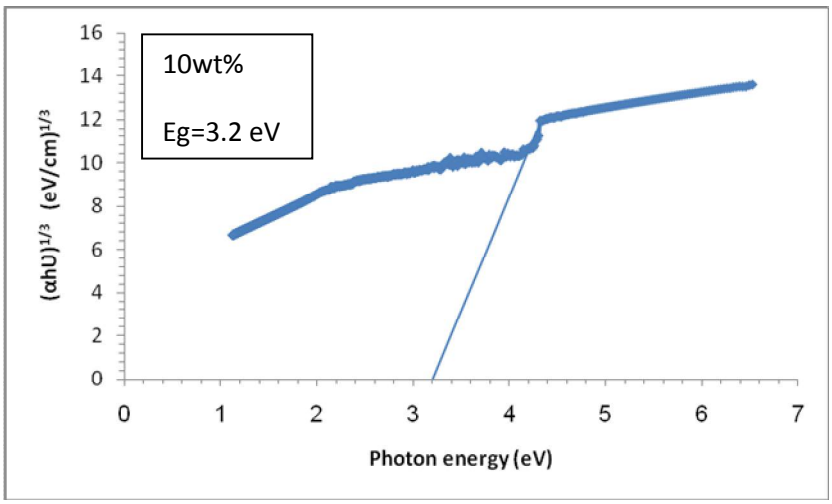
وكــذلك تم حساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر الممنوع من رسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/3}$ وطاقة الفوتون ومن تقاطع المماس للمنحني مع المحور السيني عندما $((\alpha h\upsilon)^{1/3} = 0)$ فوجد أنها تقل بازدياد التركيز للمضاف وهذا يعود أيضا إلى زيادة المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل كما هو موضح بالشكل (6 a,b,c) .



a



b



c

الشكل (6) $(\alpha h\nu)^{1/3}$ كدالة لطاقة الفوتون للمتراكبات النانوية (PMMA– Cu)

وعليه فان قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر بنوعيه المسموح والممنوع التي حصل عليها موضحة في الجدول (2).

الجدول (2) قيم فجوة الطاقة للانتقالات غير المباشرة المسموحة والممنوعة لـمتراكبات (PMMA– Cu)

(Cu) wt.%	فجوة الطاقة(eV) Eg	
	المسموحه	الممنوعة
0	3.8	3.6
5	3.6	3.4
10	3.4	3.2

الاستـنتاجات

إن أهـم الاستنتاجات الـتي تـوصلـنا إلـيها في هـذا البحث تبين أن أغشية البوليمر (PMMA) تكون ذات انتقـالات الـكـترونية غـير مـباشرة وان تـأثير التشويب بالنحاس النانوي يؤدي إلى تقـليل فـجـوة الطاقـة وزيـادة مـعامـل الامتصـاص . حـيـث أن الـتـشويب لـم يـغـيـر مـن طبيعة الانتقالات الالكـترونيـة ولكنه أثر بشكل سلبي على قـيم فـجـوة الطاقـة الأمـر الـذي يجـعـل مـن هـذا التأثير ذات فائدة كبيرة في مجال التطبيقات البصرية والكهربائية.

References

ال ادم، كوركيس عبد وكـاشـف الـغـطـاء، حسـين عـلي (1983)" تكـنـولـوجـيـا وكيمياء الـبـوليمرات"، جامعة البصرة.

الشيخلي، محمد عبد الستار(2012) " علم النانويات وتقانتها"، الطبعة الأولى، مركز دراسات الوحدة العربية ،بيروت.

خلف، لميس علي(٢٠٠٦)" دراسة الـخصـائـص الـمـيكانـيـكيـة والـفيـزيائية لمـتراكبات البولي استر غير المشبعة والـمـدعـمـة بألياف الـزجاج وألياف الـنـايـلون "، رسالة ماجستير، قسم هندسة المواد،الجامعة التكنولوجية.

Kittel, C. (1981)."Introduction to solid state physics", (5th Ed.), Willy, New York.

Uzunpinar C. (2010). "Effect of Dispersion of Swcntson the Viscoelastic and Final Properties ofEpoxy Based Nanocomposites", M. Sc. Thesis,Graduate Faculty of Auburn University.

Fowels, G.R. (1975)."Introduction to Modern Optics",(2nd Ed.),Holt Rinehart and Winston,Inc,

Capan, I.; Tarimci, C.; Hassan A.K. (2009)."Materials Science and Engineering", Vol.29, P.140.

Fink, J. (2005)."Reactive Polymers Fundementals and applications",William Andrev, Inc. U.S.A.

Pankove, J.I. (1971)."Optical Process in Semiconductors", Dover Publishing, Inc., New York.

Blakmore J.S. (1986)." Solid State Physics"(2nd Ed.),Cambridge Press,

Saeed N. M. (2012)." Enhancement the Optical Properties of Zinc Sulfide Thin Films for Solar Cell Applications", Iraqi Journal of Science, Vol.53.

Tintu, R.; Saurav, K.; Sulakshna K. (2010)."$Ge_{28}Se_{60}Sb_{12}$/PVA composite films for photonic application",Journal of Non-Oxide Glasses Vol. 2, p. 167.

Clyne T.W. (1996)." An Introduction to Composites Materials ",Cambridge University Press.

Aljammal Y.N. (2000)." Solid State Physics"(2nd Ed.), Al-Mosel University .