



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

تأثير التركيز على الخصائص البصرية والتركيبية لبوليمر PVA وتطبيقاته الطبية

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

من قبل الطالبة

سارة سعيد حميد حسن

بإشراف

أ.م.د. صبا عبد الزهرة عبيد

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



Effect of concentration on optical and structural properties of PVA polymer and its medical 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

Sarah Saeed Hamid Hassan

Supervisor

Asst. Prof. Saba Abdel Zahra Obaid

2024 A.D

1445 A.H

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ)

صدق الله العلي العظيم

[سورة يوسف: الآية ٧٦]

اقرار المشرف

أشهد إن إعداد البحث الموسوم بعنوان { } تأثير التراكيز على الخصائص البصرية والخصائص التركيبية XRD لبوليمر PVA وتطبيقاته الطبية { } ، من قبل الطالبة (سارة سعيد حميد حسن) 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 :- أستاذ مساعد

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوفرة ارشح هذا البحث للمناقشة

التوقيع :-

اسم رئيس القسم الفيزياء :- د. سميرة عدنان مهدي

المرتبة العلمية :- أستاذ مساعد

التاريخ :- / / ٢٠٢٤

العنوان :- جامعة بابل_ كلية العلوم / قسم الفيزياء

إهداء أسرة

بعد سنين من المشوار الدراسي ها نحن نعانق نهاية المطاف لم يكن الامر سهلا كان دائما مكلا

بخطوات الصعاب والعثرات الا انهما لم تزدنا الا اصرا

الى من علله الله بالهيبة والوقار

الى من علمني العطاء بدون انتظار

الى من احمل اسمه بكل افتخار ... والدي العزيز

الى ملاكي في الحياة

الى معنى العنان والتفاني

الى بسمة الحياة وسر الوجود ... والدي الغالية

لم نكن نصل ما وطننا اليه لولا دعم احبتنا

شكرا لأساتذتنا لولاكم ما كنا ما نحن عليه الان

الشكر والعرفان

لا يسعنا بعد الانتهاء من إعداد هذا البحث إلا أن أتقدم بجزيل الشكر ومعظيم الامتنان إلى استاذتي

المحترمة

الدكتورة دبا عبد الزهرة محيد

التي تفضلت بالإشراف على هذا البحث ، حيث قدمت لي كل النصع والإرشاد طيلة فترة الإعداد

فلما مني كل الشكر والتقدير .

كما لا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى كل دكاترة

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة بابل .

لهم مني كل الشكر و التقدير .

سارة

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير الاغشية للبوليمر PVA وتم تعريض الاغشية الرقيقة الى درجة تسخين القاعدة والتي تصل الى 10 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 الأشعة السينية (XRD) حيث تم الحصول على نتائج جيدة

Abstract

In this research, films were prepared for the PVA polymer, and the thin films were exposed to a base heating temperature of up to 10, and physical measurements were carried out, including optical properties using a UV-visible light spectrometer to study the optical properties represented by absorbance, transmittance, and energy gap, and to study the structural properties represented by X-ray diffraction (XRD). where good results were obtained

جدول المحتويات

الصفحة	العنوان	ت
	الخلاصة .	
الفصل الاول : مقدمة عامة عن البوليمرات		
١	المقدمة .	١-١
٢	أنواع البوليمرات	٢-١
٤	تسمية البوليمرات	٣-١
٥	تركيب البوليمرات	٤-١
٧	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات	٥-١
٨	تكوين البوليمرات	٦-١
٩	استخدامات البوليمرات وتطبيقاتها	٧-١
١١	الدراسات السابقة	٨-١
١٤	الهدف من البحث	٩-١
الفصل الثاني : الجزء النظري		
١٥	المقدمة	١-٢
١٥	الخصائص البصرية للبوليمر	٢-٢
١٥	النفذية	١-٢-٢
١٦	الانعكاسية	٢-٢-٢
١٧	الامتصاصية	٣-٢-٢
١٨	حافة الامتصاص	٤-٢-٢
١٨	مناطق الامتصاص	٥-٢-٢
٢٠	انتقالات الالكترونية	٦-٢-٢
٢٢	الثوابت البصرية	٧-٢-٢
٢٣	معامل الامتصاص	٨-٢-٢
٢٣	معامل الانكسار	٩-٢-٢
٢٥	معامل الخمود	١٠-٢-٢
٢٥	ثابت العزل	١١-٢-٢

٢٦	الخصائص التركيبية (Structural properties)	٣-٢
الفصل الثالث		
٢٧	المقدمة	١-٣
٢٧	جهاز امتصاص البصري الذري للموجات فوق البنفسجية (مخطط UV)	٢-٣
٣٧	جهاز الخصائص التركيبية XRD	٣-٣
الفصل الرابع		
٤٢	حيود الأشعة السينية	١-٤
٤٤	الخواص البصرية	٢-٤
٤٤	طيف الامتصاص	١-٢-٤
٤٦	طيف النفاذية	٢-٢-٤
٤٧	معامل الامتصاص	٣-٢-٤
٤٧	فجوة الطاقة المباشرة	٤-٢-٤
٤٩	الاستنتاجات	٣-٤
٥٤-٥٠	المصادر	

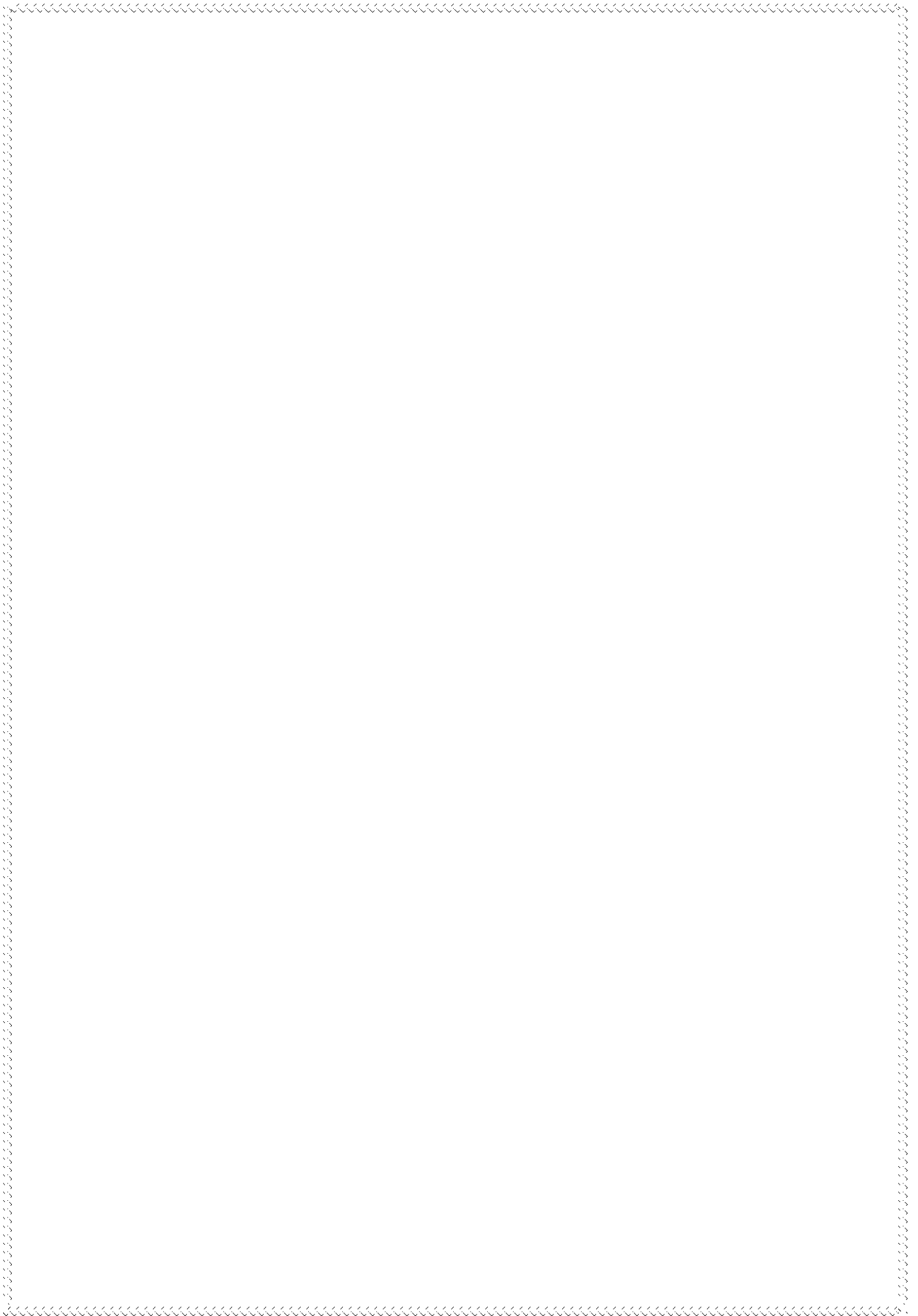
الاشكال

رقم الصفحة	العنوان	ت
٥	الشكل (١-١) يوضح تكوين جزيئة البوليمرات [6]	١-١
٨	الشكل (٢-١) يوضح نوع معين من البلورة الإسهامية تسمى البلورة التكاثفية [9]	٢-١
١٨	شكل (1-2): المناطق المختلفة C,B,A لحافة الامتصاص البصري. [20]	١-٢
٢٢	الشكل (١-٢) يوضح جميع أنواع الانتقالات الالكترونية [24].	١-٢
٢٨	شكل (1-3): تدرج مستويات الطاقة للمسارات الجزيئية المختلفة [27]	١-٣
٣١	شكل (٢-٣) مطياف الأشعة فوق البنفسجية [31]	٢-٣
٣٢	الشكل (3-3) مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم [32]	٣-٣
٣٢	الشكل (4-3) مصباح التنجستن [32]	٤-٣
٣٣	شكل (٥-٣): المنشور الضوئي Light prism	٥-٣
٣٣	شكل (٦-٣): المحزوز الضوئي Light grating	٦-٣

٣٤	الشكل (7-3) الخلايا [36]	٧-٣
٣٦	شكل (8-3): مطياف وحيد الحزمة [38]	٨-٣
٣٧	شكل (9-3): مطياف مزدوج الحزمة [39]	٩-٣
٣٩	الشكل (١٠-٣) يوضح قانون براغ [40].	١٠-٣
٤٠	الشكل (١١-٣) يوضح التمثيل التخطيطي لتقنية XDR	١١-٣
٤١	الشكل (١٢-٣) يوضح التمثيل التخطيطي لمبدأ عمل XRD. [42]	١٢-٣
٤٢	Fig(1): X-ray diffraction of PVA.	
٤٣	Fig(2): X-ray diffraction of PVA: thin film at 2%	
٤٣	Fig(3): X-ray diffraction of PVA: thin film at 3%.	
٤٥	Fig 4: The effect of doping on absorbance spectrum	
٤٥	Fig 5: The Effect of 350 ⁰ C on absorbance spectrum	
٤٦	Fig 6: The effect of doping on transmittance spectrum	
٤٧	Fig 7: The effect of doping on absorption coefficient	
٤٨	Fig 8: The effect of doping on the energy gap	

الجداول

رقم الصفحة	العنوان	ت
٣٠	جدول (1-3) اهم المذيبات المستخدمة في التحليل [30]	
٤٢	Table1: Result of the PVA polymer at 1%.	
٤٣	Table2: Result of the PVA polymer at (1%).	
٤٤	Table3: Result of the PVA polymer at (2%).	
٤٤	Table4: Result of the PVA polymer at (3%).	
٤٥	Table (5) show the effect of doping on absorbance	
٤٦	Table (6) show the effect of annealing on absorbance	
٤٨	Table (7) show the effect of doping on energy gap	



الفصل الاول :
مقدمة عامة عن بوليمر بولي
فاينيل الكحول (PVA)

١-١- المقدمة Introduction

البوليمر أو بلمرة : هو مركب ذو وزن جزيئي مرتفع مكون من وحدات جزئية مكررة. قد تكون هذه المواد عضوية أو غير عضوية أو عضوية معدنية، وقد تكون طبيعية أو اصطناعية في أصلها.

أصبحت البوليمرات تلعب دورًا أساسيًا وكليًا في استخدامات الحياة اليومية وذلك بسبب خواصها الفريدة. فهي مواد أساسية في القطاعات الصناعية اليومية، مثل المواد اللاصقة، ومواد البناء، والورق، والملابس، والألياف، واللدائن، والسيراميك، والخرسانة، والبلورات السائلة Liquid crystal والمقاوم الضوئي، ومواد التغطية (coating) [1].

كما أن البوليمرات متواجدة في معظم مكونات التربة، والنباتات، والكائنات الحية. وهي مهمة في التغذية، والهندسة الميكانيكية، وبنية الكائنات الحية، والطب، والحواسيب، واستكشاف الفضاء، والصحة، والبيئة، وتستخدم كلمة بلاستيك أو لدائن استخدامًا خطأ للدلالة على البوليمرات، في حين أن البوليمرات تضم أصنافًا ضخمة من المواد التركيبية والطبيعية المتباينة في الخواص.

تشمل البوليمرات الطبيعية غير العضوية الألماس، والجرافيت، والرمل، والأسبستوس، والعقيق، والصوان، والفلسبار (سيليكات الألومنيوم)، والميكا، والمرو، والتلك. تشمل البوليمرات الطبيعية العضوية عديد السكريد مثل النشا، والسيليلوز، والحموض الأمينية، والبروتينات. وتشمل البوليمرات التركيبية غير العضوية نتريد البورون، والخرسانة، والعديد من الموصلات الفائقة لدرجات الحرارة العالية، والعديد من الزجاجيات. وتمثل مركبات السيلوكسان (Siloxanes) البوليمرات التركيبية العضوية المعدنية [2].

وتوفر البوليمرات التركيبية في استخدام الطاقة الشمسية عند مقارنتها مع المعادن. فخفة وزنها تقلل من استهلاك الوقود في العربات والطائرات. وهي تفوق معظم المعادن بالنسبة إلى نسبة قوتها إلى وزنها. وقد طورت البوليمرات فامتلكت خواص جيدة وأصبحت اقتصادية التصنيع. كما أمكن استخدامها للأغراض الهندسية، فأصبحنا نستخدم المسننات، والمدحرجات، والهياكل المصنعة من البوليمرات.

١-٢- أنواع البوليمرات

يوجد نوعان من البوليمرات؛ البوليمرات الطبيعية (Natural Polymer)، والبوليمرات الاصطناعية (Synthetic Polymer)، وفيما يأتي توضيح لهما [3]:

١-٢-١- البوليمرات الطبيعية

تصنّف البوليمرات الطبيعيّة إلى نوعين وهما: بوليمرات عضوية وغير عضوية، وتؤدي البوليمرات الطبيعية العضوية دورًا مهمًا في الكائنات الحية، إذ تُوفّر المواد البنائية الأساسية، وتشارك في العمليات الحيوية، وفيما يأتي مجموعة من الأمثلة عليها:

- ❖ السليلوز : يعرف بأنه مجموعة من المواد المتواجدة في النباتات، وتُشكل الأجزاء الصلبة منها، فالسيليلوز (Cellulose) هو عديد السكريات (Polysaccharide)، إذ إنّه يتكون من جزيئات السكر.
- ❖ اللجنين والراتنجات : يعد اللجنين (Lignin) شبكة معقدة ثلاثية الأبعاد من البوليمرات، أما راتنجات الخشب (Various Resins) فهي بوليمرات مكونة من هيدروكربون بسيط وأيزوبرين.
- ❖ البروتينات والأحماض النووية : تتكون بوليمرات البروتين (Protein) من الأحماض الأمينية، في حين تتكوّن الأحماض النووية (Nucleic Acid) من النيوكليوتيدات، وهي جزيئات معقدة تتكوّن من قواعد تحتوي على النيتروجين والسكريات وحمض الفوسفوريك.
- ❖ النشويات : تعدّ النشويات (Starches) من مصادر الطاقة الغذائية، لأنّها بوليمرات طبيعية تتكون من الجلوكوز.

يُوجد بعض الأمثلة على البوليمرات غير العضوية في الطبيعة مثل؛ الألماس والجرافيت، اللذان يتكونان من الكربون، إذ ترتبط ذرات الكربون مكونة شبكة ثلاثية الأبعاد في الألماس؛ ممّا يمنحه خاصية الصلابة، كما يستخدم الجرافيت في عملية التشحيم وصنع أقلام الرصاص [4].

بولي فاينيل الكحول (Polyvinyl Alcohol (PVA)

وهو بوليمر صناعي عديم الرائحة وقابل للذوبان في الماء يصنع من خلات الفاينيل الأحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة اخضاعها بالبلمرة والتحلل الجزئي عن طريق اذابته في الماء، والسماح للماء بالتبخر ليتكون غشاء شفاف ذو لدائة عالية ومقاوم للتمزق، وان ذوبانية البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [٤٤]، ويقسم بوليمر الـ (PVA) المتوفر تجاريا الى نوعين هما البولي فاينيل الكحول التام التحلل بالماء (Fully Hydrolyzed) (PVA) والبولي فاينيل الكحول الذي يتحلل جزئيا بالماء (Partially Hydrolyzed) (PVA) بالإعتماد على عدد مجاميع الخلات Acetate Groups في العمود الفقري للبوليمر أن الاستقرارية الكيماوية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع امتلاكه خصائص فيزيائية وكيماوية ممتازة أدت الى استخدامه في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب ومواد التجميل والاذنية والصناعات الصيدلانية والتغليف. كما يستخدم بوليمر (PVA) بشكل اساسي في منتجات الألياف والافلام مثل الطلاءات الورقية (١.١٩-١.٣١). إذ $45,46 \text{ g/cm}^3$ يمتلك ميزة التصاق عالية وكثافته تتراوح [Paper Coating] (إن كميات بوليمر (PVA) الكبيرة تكون خطيرة و خصوصا عند مزجها مع الماء، ويكون غير سام ما دام غير محروق بدرجات الحرارة العالية [٤٤].

١-٢-٢- البوليمرات الاصطناعية

تنتج البوليمرات الاصطناعية من خلال أنواع متعددة من التفاعلات الكيماوية، ومن أهم الأمثلة عليها ما يأتي [4]:

- البولي إيثيلين (Polyethylene) : يتّصف بأنّه بلوري، وشفاف، ولدن (أي يصبح أملسًا عند تعرضه لدرجة الحرارة)، كما أنّه يستخدم في الدهان وتصنيع الزجاج والحاويات.
- البولي بروبيلين (Polypropylene) : يُعرّف بأنه مادة بلورية لدنة، حيث تستخدم في صناعة النسيج.
- بولي بوتادين، وبولي إيزوبرين، وبولي كلوروبرين : تُستخدم كلّ من مادة بولي بوتادين (Polybutadiene)، وبولي إيزوبرين (Polyisoprene)، وبولي كلوروبرين (Polychloroprene) في صناعة المطاط.

- البوليستيرين (Polystyrene) : يتصف بكونه مادة زجاجية وشفافة ولدنة، كما أنّها تستخدم في صناعة الألعاب، والمجسمات البلاستيكية.
- بولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride) : يعد من البوليمرات الاصطناعية، وهي مادة صلبة لا لون لها، كما أنّها لدنة وقابلة للتشكيل، حيث تستخدم كمادة لاصقة، وفي أعمال الدهان.

١-٣-٣ - تسمية البوليمرات

مشتق اسم البوليمر من اسم المونومر الذي يدخل في تركيبه ، وفي مثال على ذلك يسمى بوليمر بولي إيثين (Poly Ethene) نتيجة تكوّنه من مونومر إيثين (Ethene) ، وفيما يأتي توضيح لكيفية تسمية البوليمرات [5]:

١-٣-١ - تسمية المونومر

يبدأ بتسمية المركب الكيميائي الأساسي (المونومر) عن طريق حساب عدد ذرات الكربون ؛ مثلاً يبدأ اسم المركب الذي يحوي ذرة كربون واحدة بـ(ميث) والذي يحوي ذرتين بـ(إيث)، ثم تحديد أنواع الروابط؛ أحادية أم ثنائية وهكذا، والمجموعات الوظيفية المتواجدة وأعدادها كالكحول والكيونات وغيرها [5].

١-٣-٢ - تسمية البوليمر

تُوضع كلمة (Poly) ثم يفتح قوسين لوضع اسم المونومر بداخلهما، وذلك في حال كان البوليمر يحتوي على مونومر واحد مثل (Poly Methyl Methacrylate) ، وإذا كان المونومر كلمة واحدة يحذف كلّ من القوسين مثل؛ Polystyrene.

تتكوّن البوليمرات المشتركة من أكثر من مونومر، فتُسمى باستخدام بعض المحددات التي تكتب بالخط المائل التي تشير إلى البوليمر المكون من مونومرات موزعة عشوائيًا، بحيث توضع هذه المحددات في بداية التسمية أو بين أسماء المونومرات مثل؛ (cyclo-polystyrene-graft-polyethylene).

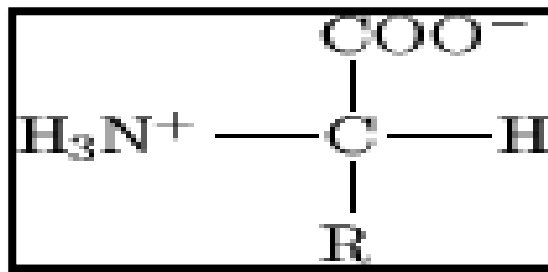
١-٣-٤- التسمية القائمة على الهيكل

يُمكن تسمية البوليمرات وفقًا لهيكلها بدلًا من المونومرات المكونة لها، تحديدًا حسب وحدة التكرار (الوحدة الفرعية الهيكلية) التي يحصل عليها بتجزئة بنية البوليمر إلى أصغر وحدة تكرر ممكنة مثل؛ 1,2-diol-bromoethane.

١-٤- تركيب البوليمرات

تتكون البوليمرات من بنى تتمثل في وحدات بنائية متطابقة متكررة. وهذه الوحدات بدورها تتكون من جزيئات أصغر تسمى المونومرات. تتفاعل المواحيد مع بعضها لتشكل البوليمر. يوضح الشكل الجانبي موحود البروبيلين والوحدة المتكررة التي تشكل عديد البروبيلين [6].

وباستثناء المجموعة الطرفية في سلسلة عديد البروبيلين، فإنها تتكون كاملا من هذه الوحدة المتكررة. ويسمى عدد هذه الوحدات (n) في سلسلة البوليمر بدرجة البلمرة أو DP. والبوليمرات الأخرى، مثل البروتينات، يمكن وصفها بكتابة الوحدة المتكررة التقريبية كما في الشكل التالي.



الشكل (١-١) يوضح تكوين جزيئة البوليمرات [6]

حيث تكون طبيعة R متغيرة (يستعاض عنها بذرة أو مجموعة من الذرات).

وتؤثر التغييرات التي تحدث في المونومرات على خواص البوليمر مثل المرونة، وقابلية الذوبان، أو قوة شد البوليمر. ويمكن لهذه التغييرات في البروتينات أن تجعل للبوليمر القدرة على أن يكون له التركيب المناسب، بدلا من حدوث لف عشوائي "Random Coil" له. ومع أن معظم البوليمرات عضوية (أي أنها مكونة من سلسلة كربونية)، فإنه يوجد أيضا بوليمرات غير عضوية، وغالبا ما تكون سلاسلها مبنية على أصل من السيليكون. ويغطي مصطلح بوليمر مدى واسع من الجزيئات، متضمنا أيضا بعض المواد مثل البروتينات والخيوط التي لها قوة شد عالية مثل خيوط كيفلر. والأساس في التفريق بين البوليمرات والجزيئات الأخرى الكبيرة هو وجود الوحدات المتكررة (المونومرات) في سلاسل البوليمر. ويحدث هذا في عملية البلمرة، والتي ترتبط فيها المواحيد معا لتكوين سلسلة طويلة من البوليمر. فمثلا، عملية تكون البولي إيثيلين "Polyethylene or Polyethene" تتضمن تشابك آلاف الوحدات من جزيئات الإثنين معا لتكوين سلسلة لها الوحدة المتكررة. ويتكون البوليمر بولي إيثيلين (Polyethylene) وفقاً للمعادلة الآتية :- $C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$. غالبا ما تسمى البوليمرات على اسم المونومرات المكونة للبوليمر [7].

ولأن التفريق بين البوليمرات يكون غالبا بالمواحيد المكونة لها، فإن سلاسل البوليمرات في أي مادة لا يكون لها نفس الطول. وهذا بعكس الجزيئات الأخرى التي تتكون من عدد معين من الذرات، ويكون لكل جزيء ووزن جزيئي محدد. وتختلف أطوال سلاسل البوليمرات لأن السلاسل تنتهي بطريقة عشوائية أثناء تطور عملية البلمرة.

البروتينات ما هي إلا حمض أمينية في شكل بوليمر. ومن ستة إلى عدة مئات تقريبا من أشكال المونومرات التي تكون السلسلة، فإن التتابع الذي يتكون به البروتين يحدد خواصه ونشاطه. ولكن يوجد في هذه البروتينات ما يسمى مناطق نشيطة، والتي تكون محاطة بما يعتقد بأنه مناطق تركيبية، والتي يكون دورها الأساسي هو إظهار هذه المنطقة (المناطق النشطة). وعلى ذلك فإن التتابع الأصلي للحمض الأميني ليس له أهمية كبيرة، طالما أن هذه المناطق النشطة يمكن الوصول إليها بفاعلية. وحيث أن تكون البولي إيثيلين يحدث بطريقة عشوائية، فإن من يقوم بتصنيع البروتينات الحيوية والحموض النووية يجب أن يكون لديهم عامل حفز (مادة تقوم بتسهيل أو تعجيل التفاعل). ومنذ الخمسينيات من القرن العشرين، كان للعوامل الحفازة دور كبير في تصنيع البوليمرات. وبوجود مزيد من التحكم في تفاعلات البلمرة، فقد صنعت بوليمرات ذات خصائص فريدة، مثل القدرة على إصدار ضوء ملون [7].

وللحصول على خصائص جيدة للمبلمر فإنه لابد من ضبط عدة عوامل. وهذا لأن البوليمر يتكون في الحقيقة من توزيعات من السلاسل بأطوال مختلفة، وكل سلسلة تتكون من حصيلة المونومرات التي تؤثر على خواص البوليمر. وبعض هذه العوامل مشروحة بالأسفل.

١-٥- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات

تتميز البوليمرات بمجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، والتي تتضح فيما يأتي [8]:

١-٥-١- الخصائص الفيزيائية للبوليمرات :

من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات ما يأتي:

- (١) تتمتع بقوة شد كبيرة؛ بسبب ازدياد طول السلسلة.
- (٢) غير قابلة للذوبان، إذ إنها تتحول من الحالة البلورية إلى شبه بلورية.
- (٣) غير موصلة للحرارة، وهي قابلة للتمدد الحراري بكميات واتجاهات مختلفة.

١-٥-٢- الخصائص الكيميائية للبوليمرات :

من أهم الخصائص الكيميائية للبوليمرات ما يأتي:

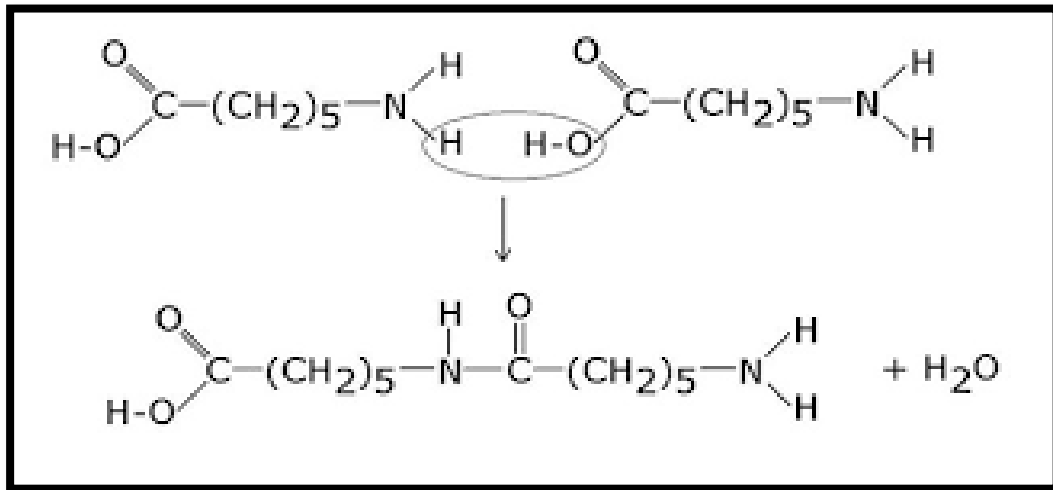
- (١) تتميز بقوة ربط عرضي؛ نتيجة الترابط الهيدروجيني والأيوني .
- (٢) تتميز بمرونة عالية؛ بسبب الرابطة ثنائية القطب الناتجة عن السلاسل الجانبية.
- (٣) تمتلك درجة انصهار منخفضة؛ بسبب السلاسل التي تربط بقوى فان دير فالس الضعيفة.
- (٤) تتميز بمعدل نفاذية منخفض جدًا.

٦-١- تكوين البوليمرات

١-٦-١- البلمرة الإسهامية

البلمرة الإسهامية هي بلمرة بنوعين أو أكثر من المونومرات . ومثال لذلك مواحيد الاحماض الأمينية التي ذكرت من قبل، والتي تتكون منها البروتينات. البلمرة الإسهامية لمونومرات مختلفة ينتج عنها بوليمرات بخواص مختلفة. فمثلا، البلمرة الإسهامية لاثنين بكميات قليلة من الهيكسين hex-1-ene هي طريقة لإنتاج بولي إيثيلين خطي قليل الكثافة (Linear Low Density Polyethylene LLDPE) " اقرأ بولي إيثيلين. تفرعات C4 التي تنتج من الهيكسين تقلل الكثافة وتمنع تكون مناطق متبلورة في البوليمر كما يحدث في البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE). وهذا يعني أن (LLDPE) يمكن أن يتحمل قوى الشد مع بقائها مرنة [8].

والشكل القادم يوضح نوع معين من البلمرة الإسهامية تسمى البلمرة التكاثفية. وفي هذا النوع بالتحديد يطلق جزيء صغير أثناء البلمرة. في شكل التفاعل الآتي يطلق جزيء الماء ويتكون النايلون. ويمكن التحكم بنوع النايلون (اسمه وخواصه) بمجموعتي R، R' المستخدمة.



الشكل (١-٢) يوضح نوع معين من البلمرة الإسهامية تسمى البلمرة التكاثفية [9]

١-٧- استخدامات البوليمرات وتطبيقاتها

تُستخدم البوليمرات في عدة مجالات مثل الصناعة، والطب، والزراعة، والتطبيقات الهندسية، والتطبيقات الطبية الحيوية، ويمكن توضيح ذلك فيما يأتي:

١-٧-١ استخدامات البوليمرات في الصناعة

تُستخدم أنواع عدة من البوليمرات في الصناعة، وفيما يأتي توضيح لها:

- **البولي بروبين** : يُستخدم في صناعة المنسوجات، وأدوات التعبئة والتغليف والقرطاسية والحبال والألعاب، أيضًا يستخدم في صناعة البلاستيك وهياكل الطائرات، وفي عملية البناء.
- **البوليسترين** : يُستخدم في صناعة أدوات التعبئة والتغليف، والعبوات الزجاجية، والألعاب، كما يدخل أيضًا في صناعة الحاويات، والنظارات، والخزائن، والأغطية، بالإضافة إلى الأدوات المنزلية التي تستخدم لمرة واحدة، كما أنه يستخدم في عملية العزل.
- **الباكليت** : يُستخدم في صناعة المفاتيح الكهربائية، والمواد العازلة، والأسلحة النارية، وأدوات المطبخ مثل الأكواب ودلال القهوة، كما يستخدم أيضًا في تصنيع الألعاب، والمجوهرات، وأقراص الكمبيوتر.
- **بولي فينيل كلوريد** : يدخل في صناعة الأنابيب المستخدمة في شبكات الصرف الصحي، كما يعد عازلًا كهربائيًا، إذ إنه يستخدم في صنع الكابلات الكهربائية.
- **كلوريد البولي فينيل** : يُستخدم في صناعة الملابس والأثاث، ويدخل أيضًا في صناعة أرضيات الفينيل، وفي صناعة الأبواب والنوافذ.
- **راتنجات اليوريا فورمالدهايد** : يدخل في صناعة القوالب، والحاويات غير القابلة للكسر، والمواد اللاصقة، والألواح المصفحة، والقوالب.
- **جليبتال** : يُستخدم في صناعة أنواع مختلفة من الدهانات.

١-٧-٢ استخدامات البوليمرات في الطب

يُوجد عدة استخدامات للبوليمرات في المجال الطبي، وهي كما يأتي [9]:

- ❖ تُستخدم في أجهزة توصيل الأدوية (نظام تقديم الدواء)، والدعامات الوعائية، والخيوط الجراحية، والأجهزة المساعدة في التخلص من الجلطات.
- ❖ تدخل في علاج تمدد الأوعية الدموية، وانسداد القناة الشريانية، وتقويم الأسنان.

❖ تُستخدم في غسل الكلى.

❖ تُستخدم في تثبيت العظام وإصلاح الأربطة والأوتار.

❖ تُساعد على تحفيز صناعة الدواء وتجريبه؛ بسبب استجابتها للمثيرات الخارجية للجسم مثل؛ الإجهاد

الميكانيكي، الكهرباء، التغير في درجة الحرارة.

❖ تُستخدم في الجراحة التجميلية مثل؛ تكبير محيط الجمجمة والوجه.

❖ تُستعمل كبديل للنواة اللبية.

تُستخدم البوليمرات في صناعة المواد الطبية الحيوية، مثل:

(١) صمام القلب، والأوعية الدموية التي تصنع من الداكرون، والتفلون، والبولي يوريثين.

(٢) صناعة خيوط الجراحة، والزرعات.

(٣) صناعة عدسات العين، وأجهزة تصريف مياه العين الزرقاء.

١-٧-٣- استخدامات البوليمرات في الزراعة

(١) تُستخدم البوليمرات في الزراعة كما يأتي:

(٢) إنتاج المياه بدون ترك أثر سلبي على الموارد الطبيعية.

(٣) زيادة جودة المبيدات الحشرية، وتحسين كفاءة المبيدات العشبية.

(٤) توفير التهوية والتغطية عند إضافتها للتربة، وتحسين نمو النباتات وصحتها.

(٥) إزالة الأيونات المعدنية من التربة والماء.

١-٧-٤- استخدامات البوليمرات في التطبيقات الهندسية

تُستخدم البوليمرات في عدة تطبيقات هندسية، مثل [10]:

- البناء والنقل والإلكترونيات.
- المعالجة الكيميائية، فتعد البوليمرات مواد بديلة عن المعادن المختلفة والسبائك.
- هندسة الإلكترونيات والآلات الصناعية.

يتضمن هذا الجزء مراجعة شاملة وواسعة لمدى واسع من البحوث والدراسات التي تم إنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات :

❖ قام الباحث (Abdelrazek et al) عام (٢٠١٠) بتحضير ودراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والحرارية والكهربائية للخليط البوليمري (PVA/ VP) المدعم بروميد الليثيوم (LiBr) (٠.٥، ٢.٥، ٥، ١٠ and 20) أجريت قياسات الامتصاص البصري بتركيز مختلفة ضمن مدى الأطوال الموجية (٢٠٠ - ٥٠٠ nm)، وبينت النتائج زيادة الامتصاصية بزيادة التدعيم بـ LiBr للمتراكبات البوليميرية، ولقد وجد أن الامتصاص البصري ناتج عن الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، وان قيمة فجوة الطاقة تتغير مع زيادة تركيز LiBr ولكافة الانتقالات وظهرت النتائج تحسن القياس الحراري بزيادة التدعيم بـ LiBr للمتراكبات البوليميرية، وهذا يشير إلى أن المادة المدعمة تعمل كمادة ملدنة. يكون ارتفاع الموصلية ملحوظا مع زيادة تركيز LiBr، وهذا يعني انخفاض درجة التبلور وزيادة درجة البلورية، وهذا يشير إلى اختيار LiBr كمادة مدعمة لتحسين التوصيل الكهربائي (PVA/PVP)[11].

❖ قام الباحث (Rajeswari et al) عام (٢٠١٣) بتحضير ودراسة بعض الخواص التركيبية والكهربائية والحرارية والبصرية للمتراكبات البوليميرية حيث حضرت الأغشية بطريقة الصب وبتراكيز مختلفة (5 , 15 , 20 , 30 and 35) من CH_3COONH_4 تم دراسة الخواص التركيبية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) وبينت وجود تركيب (PVP-PVA) غير البلوري اظهرت النتائج الحرارية الى أن جميع مكونات الخليط قابلة للاختلاط وأن درجة الانتقال الزجاجي (T) تقل مع زيادة تركيز الملح بينت النتائج الكهربائية الى تحسن التوصيلية الكهربائية المتناوبة والمستمرة بزيادة تركيز ملح CH_3COONH_4 [11].

❖ قام الباحثان (Abed and Habeeb) سنة (٢٠١٣) باستخدام طريقة الصب لتحضير المتراكبات البوليميرية وذلك من خلال إضافة كلوريد الكروم إلى البولي كحول فينيل وبولي فينيل بيروليدون (PVA-PVP-CrCl₂) بنسب وزنية مختلفة (3,6 and 9) wt% . تمت دراسة الخواص

الكهربائية للتيار المستمر بدرجة حرارة (٩٠-٥٠) درجة مئوية، كما تم دراسة الخواص الكهربائية للتيار المتناوب ضمن المدى ($10^6 \cdot 5 - 100$ Hz) عند درجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج أن الموصلية الكهربائية للتيار المستمر تزداد مع زيادة تركيز الملح، كما تتغير طاقة التنشيط بزيادة تركيز الملح، فضلاً عن ان ثابت العزل وفقد العزل الكهربائي يتناقصان مع زيادة التردد ولكن الموصلية الكهربائية للتيار المتناوب تزداد مع زيادة التردد بشكل عام يزداد ثابت العزل وفقد العزل وتوصيلية التيار المتناوب مع زيادة تركيز الملح لجميع العينات [12].

❖ قام الباحث (Patil et al) عام (٢٠١٤) بتحضير الخليط البوليمري [PVA : PVP] المدعم بملح كلوريد الكوبلت بنسب وزنية (٠-42 wt%) باستخدام طريقة صب المحلول. وقد تم دراسة كل من الخصائص البصرية باستخدام التحليل الطيفي (UV-Visible) والخصائص التركيبية المتمثلة بـ (XRD) والخصائص الحرارية والكهربائية، اذ تم الحصول على اغشية شبه بلورية بمتوسط حجم بلوري صغير. وتقل فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح من (٤,٦ eV) عند النسبة الوزنية (1.5 wt%) الى (٤ eV) عند النسبة الوزنية (35 wt%) . وكما لوحظ ان طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها تقل من (4 IvV) عند النسبة الوزنية (1.5 wt%) الى (1.5 wt%) عند النسبة الوزنية (1.9 wt%) [13].

❖ قام الباحث (Baraker et al) عام (٢٠١٥) بتحضير المتراكبات البوليمرية (PVA-PVP-CdCl₂) بنسب وزنية (1-40 wt%) من كلوريد الكاديوم (CdCl₂) باستخدام تقنية صب المحلول تم اجراء الفحوصات البصرية (UV-Vis) والحرارية (DSC) والكهربائية (D.C) على جميع العينات. تم التحليل الكمي للأطياف المرئية للحصول على المعلمات البصرية، واطهرت النتائج تداخل في نطاقات الامتصاص قبل حافة الامتصاص بسبب تكوين نطاقات الطاقة في فجوة الطاقة الممنوعة لـ (PVA-PVP) عند التدعيم بـ CdCl₂. بين الفحص الحراري دليلاً على إزالة السلسلة عند المستويات المدعمة بـ CaCl₂ والتي تتجاوز (8 wt%) تم تحديد طاقة التنشيط من القياسات الكهربائية [13].

❖ قام الباحث (Hemalatha et al) عام (٢٠١٥) بتحضير ودراسة الخليط البوليمري (PVA-PVP) المدعم بكبريتات النحاس (CuSO₄) والمحضر بطريقة صب المحلول تمت دراسة خصائصه باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ، وتمت دراسة طيف الامتصاصية للأشعة المرئية فوق

البنفسجية (UV-Vis) ودراسة قياس موصلية التيار المتناوب اظهرت أنماطاً (XRD) لهذه المتراكبات البوليميرية في درجة حرارة الغرفة الزيادة غير البلورية للمصفوفة مع زيادة تركيز CuSO_4 من خلال دراسة طيف النفاذية باستخدام (UV-Vis) تم حساب فجوة الطاقة البصرية الموجودة في العينات. وضحت موصلية التيار المتناوب المقاسة تغير الموصلية في المتراكبات البوليميرية مع وجود كميات مختلفة من CuSO_4 [14].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (٢٠١٧) بتحضير ودراسة الخصائص الكهربائية للخليط البوليميري (PVA PVP) المدعم بملح كلوريد الكاديوم (CaC_2) بنسب وزنية مختلفة (٠.٥-٤٠) والمحضر بطريقة صب المحلول تضمنت الخصائص الكهربائية قياس التيار الكهربائي المباشر (D.C) المعتمد على درجة الحرارة، وتم تحليل البيانات الكهربائية (D.C) باستخدام في نطاق درجات الحرارة المتفاوتة (VRH) Variable Range Hopping .

❖ قام الباحث (Basha et al) عام (٢٠١٨) بدمج الجسيمات النانوية من أكسيد الجرافين (GO) في الخليط البوليميري (PVA/PVP) لتحضير المتراكبات البوليميرية بتقنية صب المحلول. تم إجراء فحوصات (XRD و DSC و UV-visible and SEM) على الاغشية النانوية المحضرة. كشف (XRD) عن الطبيعة غير المتبلورة للمتراكبات البوليميرية. تم تحليل الاغشية النانوية بواسطة (DSC) كشف (SEM) عن السمات المورفولوجية ودرجة خشونة العينات تم قياس الموصلية ووجد انها تبلغ (٦.١٣١٠) لعينات المتراكبات البوليميرية المحضرة في درجة حرارة الغرفة، وتم حساب معلمات الخلية مثل كثافة الطاقة وكثافة التيار [15].

❖ قام الباحث (Vanitha et al) عام (٢٠١٨) بدراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية للخليط البوليميري (PVA-PVP) المدعم بكلوريد الكالسيوم (CaCl_2) والمحضر بطريقة صب المحلول. تمت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) وتحويل فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR). أكدت دراسات (XRD) و (FT-IR) التكوين المعقد للخليط البوليميري. تم حساب الموصلية الكهربائية باستخدام محلل المقاومة ضمن نطاق التردد (١٤٢) وفي نطاق (١٧٠٤ ، 10 S.cm^{-1}) (303) لوحظ أن أعلى قيمة للموصلية الكهربائية k (درجة الحرارة عند النسبة (١٥١) لكلوريد

الكالسيوم عند درجة حرارة الغرفة، وتزداد الموصلية الكهربائية مع زيادة تركيز كلوريد الكالسيوم وكذلك درجة الحرارة تمت دراسة السماحية الكهربائية للمترابكات البوليمرية لدرجات حرارة مختلفة .

❖ درس الباحثان (Veena and Lobo) عام (٢٠١٨) الخصائص الحرارية للخليط البوليمري [PVA PVP] بنسبة [١:١] المحضر بطريقة الصب والمدعم بمادة KMnO بنسب وزنية مختلفة (٠.٣، ١، ٣.٤ ، ٠.١٢، ٠.٣، ٠.١٢، ٠.٣، ٠.١٢) ، أظهرت نتائج الفحص الحراري باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، أن درجة الانتقال الزجاجي (T) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بـ KMnO وأن درجة التفكك تزداد بزيادة مستوى التدعيم والسبب في ذلك تشكل تعقيدات مختلفة بواسطة تفاعل KMnO مع الخليط البوليمري [16].

❖ قام الباحث (Abdelrazek et al) عام (٢٠١٩) بتحضير المترابكات البوليميرية (PVA-PVP-MWCNTS) بطريقة الترسيب بالتبخير الحراري (CVD). اذ تمت دراسة الموصلية الكهربائية والخصائص العزلية ضمن نطاق التردد (١٠٧ – ١٠١) في درجات حرارة مختلفة. وجدت ان الموصلية الكهربائية تتحسن لتصل الى اقصى قيمة لها عند النسبة الوزنية للمادة المدعمة (٣) ولكن وجد انها قد انخفضت عند النسبة الوزنية ((1-40) wt%) تم تحليل البيانات التجريبية العازلة باستخدام أشكال مقاومة (٢) المعقدة والمعامل الكهربائي المعقد (M)، مما مكن من تحديد الدائرة الكهربائية المكافئة للعينة. قيم طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها من توصيل التيار المستمر والمقاومة قريبة وتؤكد أن آلية التنقل مهيمنة أيضا [17].

٩-١- الهدف من البحث

١. التعرف على اهم الجوانب التطبيقية الطبية لبوليمر PVA
٢. دراسة الخصائص البصرية وتأثيرها على البوليمر PVA والمتمثلة بفجوة الطاقة والامتصاصية والنفاذية والانعكاسية .
٣. دراسة الخصائص التركيبية المتمثلة ب (XRD) ،ومعرفة الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات والنظام البلوري .

الفصل الثاني :
الجانب النظري

١-٢ - المقدمة

في هذا الفصل تطرقنا لدراسة الخصائص البصرية والتركيبية لبوليمر PVA والى مبدأ عمل الأشعة والمكونات الرئيسية لجهاز الـ XRD .

٢-٢ - الخصائص البصرية للبوليمر

تعد دراسة الخصائص البصرية للبوليمرات مهمة لمعرفة الانتقالات الإلكترونية بين حزم الطاقة بسبب امتصاص الإلكترونات للشعاع الضوئي الساقط عليها في منطقة الامتصاص الأساسية . إن معرفة الخصائص البصرية كأطياف الامتصاص والنفذية والانعكاسية وفجوة الطاقة تعطينا معلومات مهمة حول طبيعة المادة وأنواع الانتقالات الإلكترونية وحزم الطاقة ونوع المادة من خلال معرفة قيمة فجوة الطاقة . تدرس الخصائص البصرية من خلال قيم الثوابت البصرية ومعامل الخمود (K) ومعامل الانكسار (n) والانعكاسية (R) والامتصاصية (A') و النفذية (T) حيث أن هذه الخصائص تتغير من مادة الى أخرى تبعاً لظروف التحضير ونوع المادة وسمكها والتركيب البلوري لها . إن معرفة الخصائص البصرية مهم جداً في دراسة وتطوير النبائط الإلكترونية المختلفة [18].

١-٢-٢ - النفذية : Transmittance (T)

تعرف النفذية للوسط (Transmittance –T) على أنها " النسبة المئوية لشدة الضوء النافذ (I) إلى شدة الضوء الساقط I_0 "، أو أنها " طاقة الإشعاع النافذ من الوسط إلى طاقة الإشعاع الساقط عليه " أي :

$$T = (I/I_0) \quad \dots \dots \dots (1 - 2)$$

واستنادا إلى قانون بير- لامبرت فإن النفذية تتناقص كلما زاد التركيز المولاري وطول المسار البصري (L) الذي يمر خلاله الضوء.

أما نفذية الوسط ترتبط بامتصاصية المحلول (Absorbance –A) بالعلاقة الآتية :

$$A = - \log(T) = - \log(I/I_0) = \log(I_0/I) \quad \dots \dots \dots (2 - 2)$$

و من هذه العلاقة نلاحظ إن النفذية (T) تزداد كلما قلت امتصاصية الوسط (A) .

تعتمد النفاذية على عوامل عدة وهي [18]:

- ١- سمك الغشاء: حيث تتناسب النفاذية عكسياً مع السمك فكلما زاد السمك تقل النفاذية.
- ٢- نسبة التشويب: يزداد عدد المستويات الموضعية ما بين حزمة التوصيل والتكافؤ بزيادة نسبة التشويب وذلك يؤدي الى نقصان النفاذية وزيادة الامتصاصية.
- ٣- درجة حرارة القاعدة: عند زيادة درجة حرارة القاعدة فإن طيف النفاذية يزاح نحو الأطوال الموجية الطويلة.

٢-٢-٢- الانعكاسية: Reflectance

الانعكاس في الضوء هو ارتداد الضوء الساقط على سطح يفصل بين وسطين مختلفين في الكثافة الضوئية، وتعرف الانعكاسية بأنها الطاقة للضوء المنعكس، كما في المعادلة (3-2):

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \dots \dots \dots (3-2)$$

وتعرف الانعكاسية النوعية R_s (Specific Refraction) بأنها نسبة طاقة الضوء المنعكسة إلى طاقة الضوء الساقطة. وتعطى بالعلاقة (4-2):

$$R_s = \frac{1}{\rho} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \dots \dots \dots (4-2)$$

وتسمى العلاقة التي تربط الكثافة (ρ) والوزن الجزيئي (M) بالانعكاسية المولارية (Molar Reflection) وتعرف على أنها حاصل ضرب الانعكاسية النوعية في الوزن الجزيئي. حسب العلاقة (5-2):

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{\rho} \dots \dots \dots (5-2)$$

٢-٣- الامتصاصية (A') : Absorbance

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 [19]:

$$A' = -\log T = -\log(I_T / I_0) \dots \dots \dots (6 - 2)$$

ومن قانون لامبرت :

$$\ln \frac{I_0}{I_T} = at \dots \dots \dots (7 - 2)$$

إذ أن:

α : معامل الامتصاص بوحدات cm^{-1}

t: السمك بوحدات nm

ومعامل الامتصاص يمكن ايجاده كدالة للنفاذية كما في العلاقة الآتية :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T} \dots \dots \dots (8-2)$$

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 :

$$\alpha = 2.303 \frac{A_0}{t} \dots \dots \dots (9 - 2)$$

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 ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

٢-٢-٤ - حافة الامتصاص : 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 [20]:

$$E_g = hv_g = \frac{hc}{\lambda_c} \dots \dots \dots (10 - 2)$$

حيث:

C: سرعة الضوء

h: ثابت بلانك

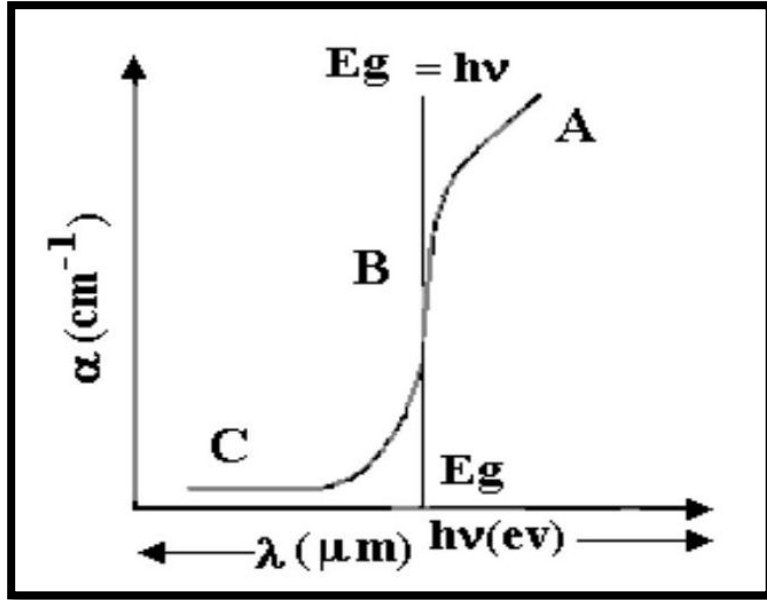
v: تردد الفوتون الساقط

Eg: قيمة فجوة الطاقة

λ: طول موجة القطع (Cut off Wavelength)

٢-٢-٥ - 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 C,B,A لحافة الامتصاص البصري. [20]

(1) منطقة الامتصاص العالي (A) (High Absorption Region)

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

$$\alpha hv = P(hv - E_g)^r \dots \dots \dots (11 - 2)$$

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 .

(2) المنطقة الأسية (B) The Exponential Region

هي المنطقة المتمثلة بالجزء B في الشكل (٢-١) وفيها يكون معامل الامتصاص ذا قيمة ضمن المدى

$$(1 \leq \alpha \leq 10^4) \text{ cm}^{-1} \text{ ويتمثل في المعادلة (2 - 12):}$$

$$\alpha = \alpha_0 e^{(hv/E_u)} \dots \dots \dots (12 - 2)$$

إذ α : معامل الامتصاص (Absorption Coefficient).

α_0 : قيمة ثابتة .

hv : طاقة الفوتون

E_u : 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 [21].

3) منطقة الامتصاص الواطي Weak Absorption Region (C)

هي المنطقة المتمثلة بالجزء C في الشكل (١-٢) 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 (E_t) اكبر من عرض المستويات الموضعية (E_u) وتعتمد على كثافة الحالات، وطريقة التحضير وظروفه ونقاوة النموذج. ومن الصعوبة دراسة هذا الامتصاص في الأغشية الرقيقة بسبب مستويات الامتصاص الضعيفة [21].

٢-٢-٦- 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.

٢-٢-٦-١- 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: [22]

$$ah\nu = B_o(HV - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (13 - 2)$$

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:

- **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 $(r=3/2)$.

٢-٢-٦-٢- 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 [23] :

$$ah\nu = B_1(h\nu - E_g^{opt} \pm E_{ph})^r \dots \dots \dots (14 - 2)$$

حيث:

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

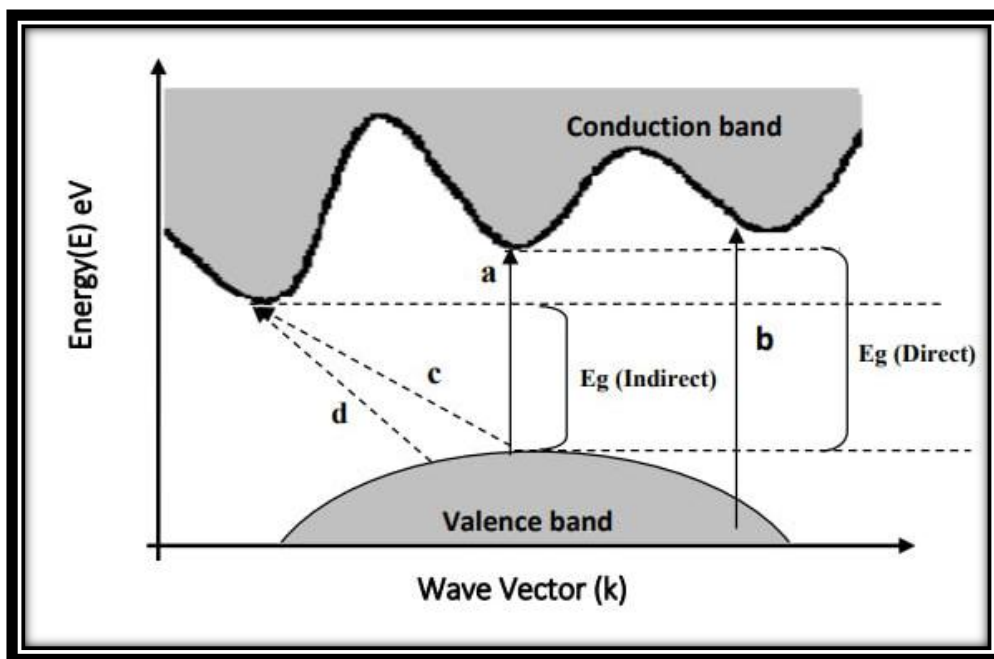
وهناك نوعان للانتقال غير المباشر هما:

• 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 ($r=3$).



الشكل (١-٢) يوضح جميع أنواع الانتقالات الالكترونية [24].

٢-٢-٧- 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 :-

فجوة الطاقة البصرية

فجوة الطاقة للمواد شبه الموصلة هي مقدار الطاقة التي يحتاج إليها انتقال الإلكترون 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 [24]:

$$(\alpha h \nu) = \beta (h \nu - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (15 - 2)$$

٢-٢-٨- معامل الامتصاص : Absorption Coefficient

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

وحسب قانون بير- لامبرت فإن معامل الامتصاص هو:

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

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

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

٢-٢-٩- 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 .

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

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 تقدّم الموجة الكهرومغناطيسية في المادة، وتستعمل هذه المواد لتغيير اتجاه استقطاب تلك الأمواج [25].

إن معامل الانكسار يبين مدى تأثر المادة بالأمواج الكهرومغناطيسية. عند سقوط الاشعة الكهرومغناطيسية على مادة ما فإنها تعمل على ازاحة الشحنات في المادة عن مواقعها الاصلية مولدة بذلك ثنائي قطب فاذا كان (v) هو تردد المجال الكهربائي المتناوب والتابع للموجة الكهرومغناطيسية الساقطة فإن الاستقطاب الكهربائي للجزئية سوف يتذبذب بنفس التردد (v) 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 سيقفل من سرعة الضوء ، ومن ثم يقال إن المادة تمتلك معامل الانكسار (n) كما في المعادلة (18-2) [25].

ومن هنا يتضح إن الاستقطاب في المادة بفعل سقوط الاشعة الكهرومغناطيسية عليها مقياس لمعامل الانكسار لهذه المادة ، فكلما كان الاستقطاب كبيرا 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 وقيمه تتناسب مع كثافة الوسط .

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

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

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

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

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

٢-٢-١٠ - 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 الخمود من خلال قيم معامل الأمتصاص والمحسوبة من طيف الأمتصاصية وذلك حسب المعادلة الآتية [26]:-

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

حيث أن :

A : معامل الامتصاص $(cm)^{-1}$

λ : الطول الموجي للشعاع الساقط .

٢-٢-١١ - ثابت العزل (الحقيقي والخيالي)

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

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \dots \dots \dots (23 - 2)$$

يحسب ثابت العزل الحقيقي من العلاقة :

$$\epsilon_r = n^2 - k \quad \dots \dots \dots (24 - 2)$$

ويحسب ثابت العزل الخيالي من العلاقة :

$$\epsilon_i = 2 n_0 - k_0 \quad \dots \dots \dots (25 - 2)$$

(3-2) الخصائص التركيبية (Structural properties)

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

من الممكن استخدام 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 [٧٤]. 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 استخدامها 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 الشبيكة [٧٥] ، 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 تبعا لتغير ظروف التحضير ونوع ونسب مواد الاشابطة وغيرها من المؤثرات الأخرى.

الفصل الثالث :
الأجهزة والمواد المستخدمة

٣-١- المقدمة

يتناول هذا الفصل الأجهزة المستخدمة لقياس تأثير التركيز على الخصائص البصرية والتركيبية لبوليمر PVA.

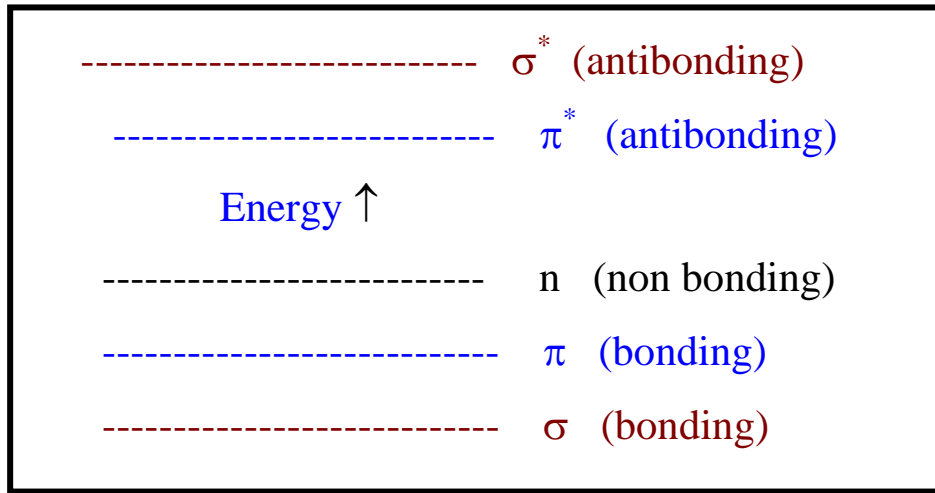
٣-٢- جهاز الامتصاص البصري الذري للموجات فوق البنفسجية (مخطط UV)

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.



جهاز الامتصاص UV

وتترتب المسارات الجزيئية المختلفة بحسب مستويات الطاقة كما هو موضح في شكل (3-1) حيث أن الطاقة اللازمة للانتقال الأليكتروني من مسار لآخر تكون أعلى مايمكن في حالة $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يليها الانتقال في حالة $\sigma^* \rightarrow n$ 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 (1-3): 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 الى طاقة الاشعة 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 المحال 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.

٣-٢-١ - 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

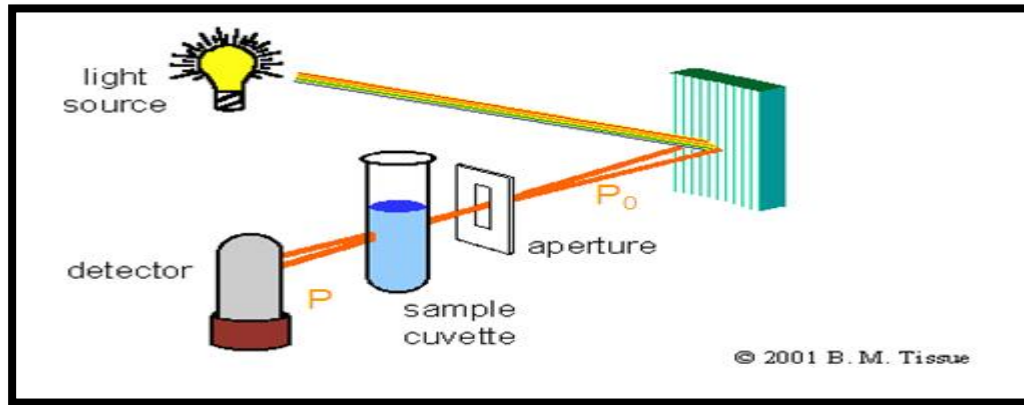
جدول (1-3) اهم المذيبات المستخدمة في التحليل [30]

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]

٣-٢-٢- 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 (٢-٣) مطياف الأشعة فوق البنفسجية [31]

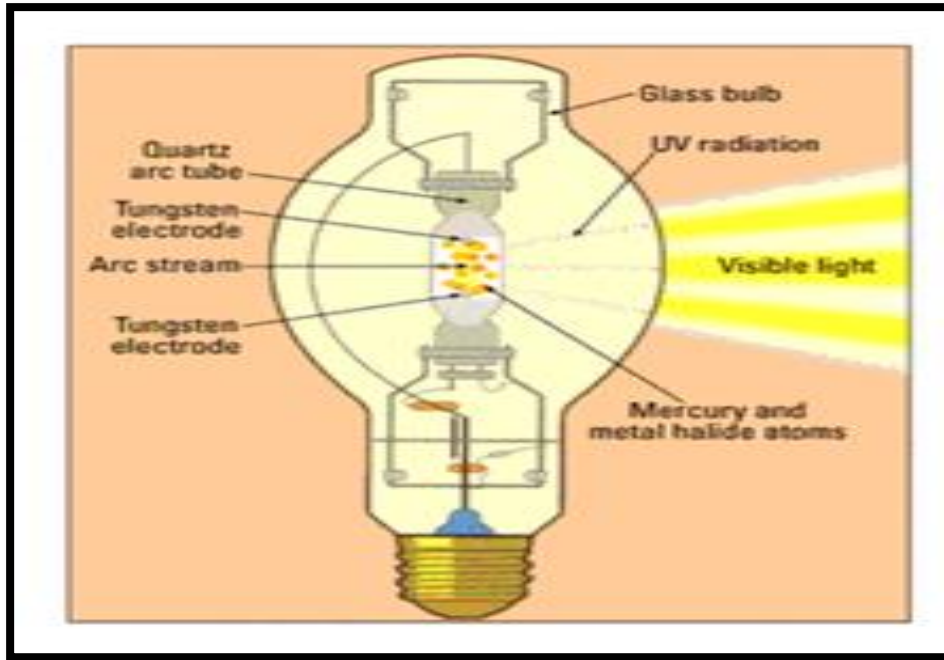
٣-٢-٣- مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية

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].



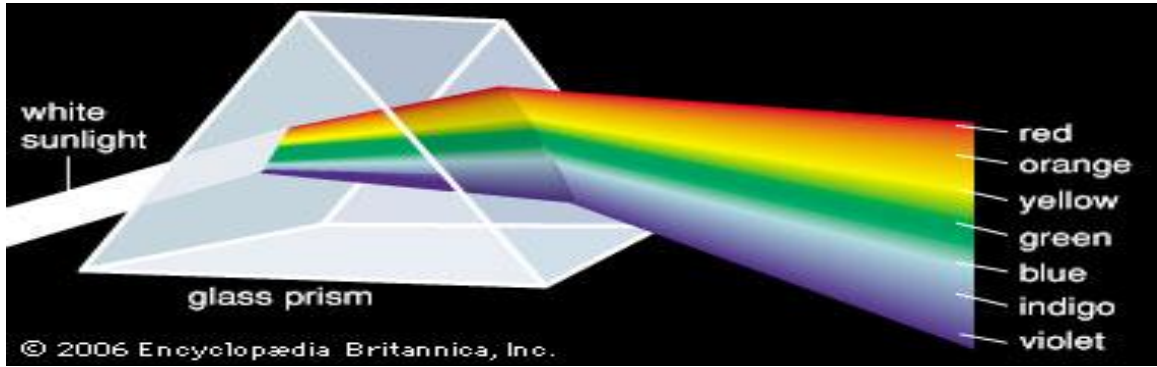
الشكل (3-3) مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم [32]



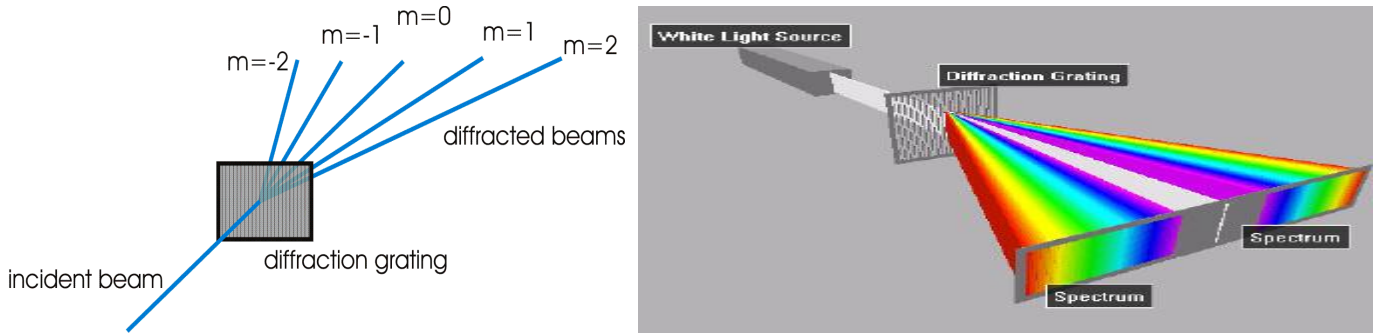
الشكل (4-3) مصباح التنجستن [32]

٣-٢-٤- 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 إلى 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]:

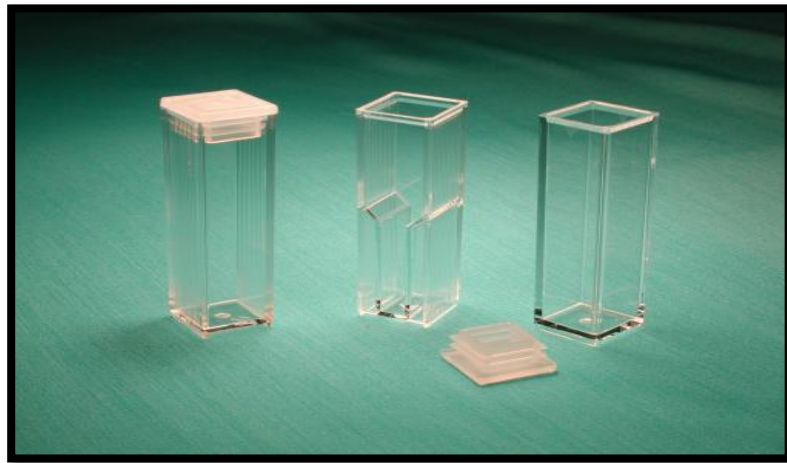
- ١- درجة الفصل تكون على درجة أعلى وتكون الحزم المفصولة في مدى ضيق جدا تتراوح بين 0.1 - 35 μm في حالة المنشورات والمحزوزات ، بينما تكون في حالة المرشحات 50 - 0.2 μm

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 موحّدات الموجات محل المرشحات في أجهزة قياس الطيف المرئي ، وبذلك نجد أن موحّد 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 .

3-2-5- 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 موحّد الموجات monochromator في جهاز الـ UV spectrophotometer كما وسبق أن بينا في جهاز.



الشكل (3-7) الخلايا [36]

٣-٢-٦ - 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].

٣-٢-٧ - وحدة التسجيل Recorder (meter)

هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:

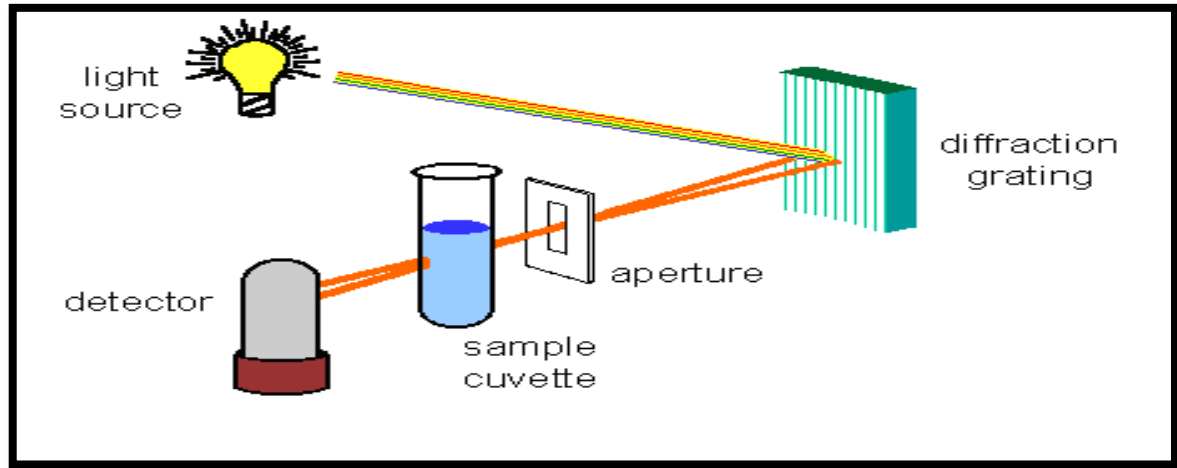
- ١- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية Digital
- ٢- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني spectrograph

٣-٢-٨ - 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).

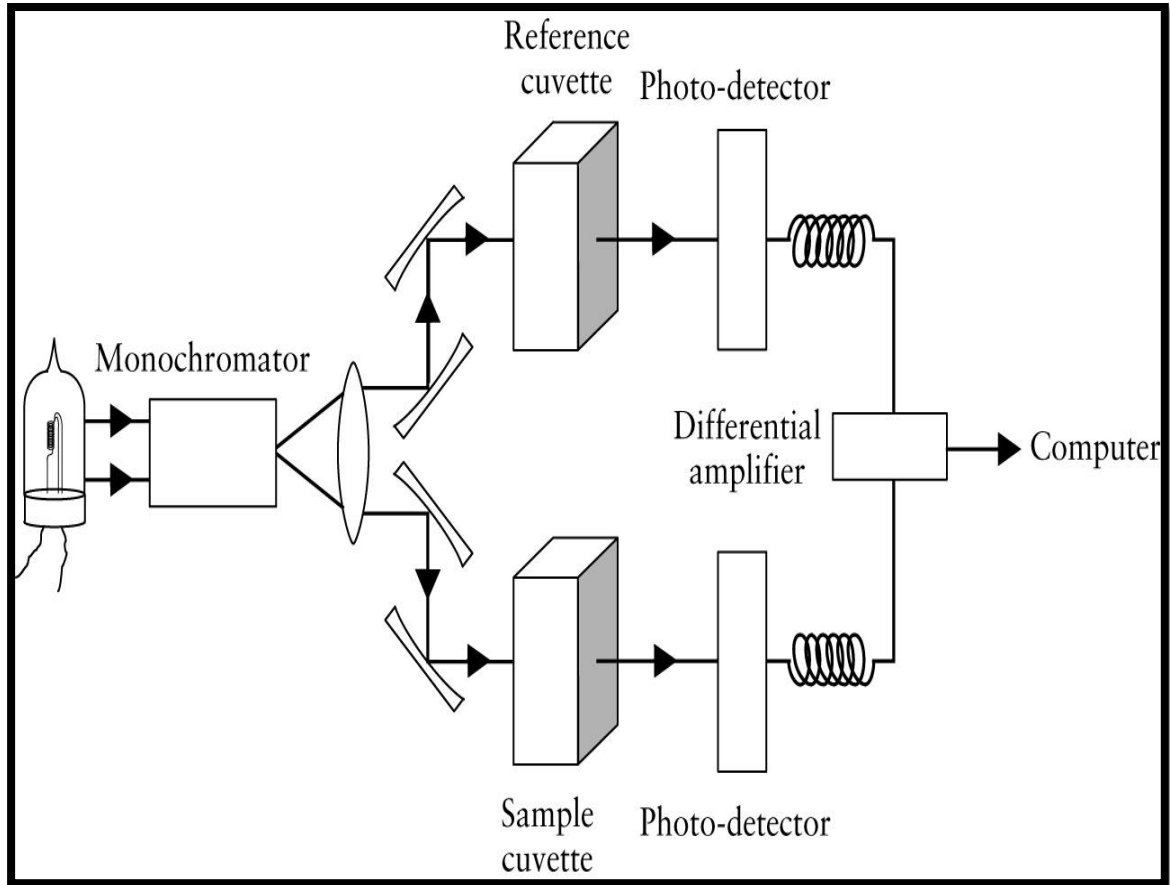


شكل (3-8): مطياف وحيد الحزمة [38]

● 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 فإنها تتناوب بين العينة والبلانك بتردد ثابت وعلى ذلك فإن هاتين الحزمتين المتناوبتين تسقطان على خلية ضوئية واحدة.

❖ مطياف الحزمة المزدوجة في الفراغ Double beam in space

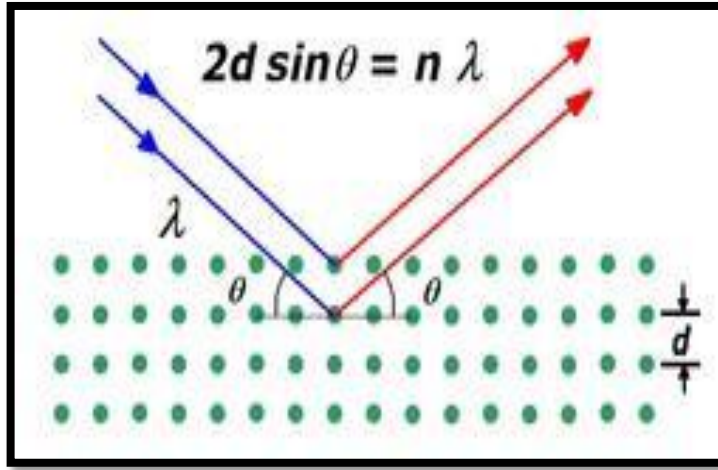
وهنا يوجد مساران ضوئيان منفصلين ينتجان من أشعة المصدر بواسطة مجزيء وعدة مرايا تسقط احدهما على العينة والأخرى على البلانك وتسقط بعد ذلك كل حزمة على خلية ضوئية مستقلة ويجري تقدير الامتصاص بمقارنة نسبة كثافة الأشعة الساقطة على الخليتين.

٣-٣ جهاز الخصائص التركيبية XRD (X-Ray Diffraction)

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 البلوي للذرات والجزئيات في طيف واسع من المواد. فالأشعة السينية القوية يمكنها اختراق المواد عميقا وتزويدنا بمعلومات عن بنية المادة .

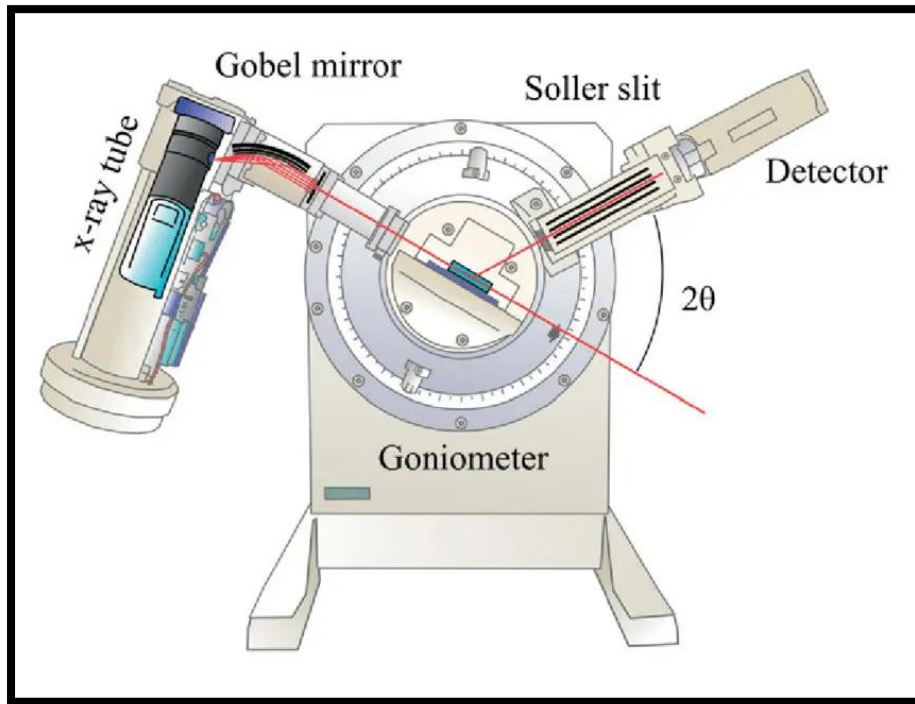
تتفاعل الأشعة السينية بالدرجة الأولى مع الإلكترونات في الذرة. فعندما تصطدم الفوتونات في الأشعة السينية بالإلكترونات، تحيد بعض فوتونات الحزمة الساقطة عن اتجاهها الأصلي. إذا لم يتغير طول موجة الأشعة السينية الساقطة (أي أن فوتونات الأشعة السينية لم تفقد أي طاقة) تسمى العملية بالتبعثر المرن أو تبعثر طومسون 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]:

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

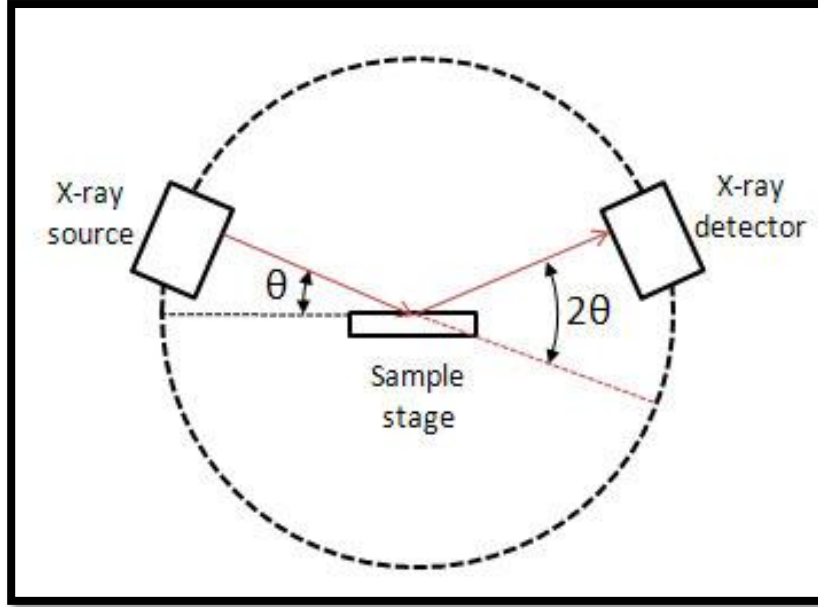
وقانون براغ هو من أهم القوانين المستخدمة في فهم معطيات حيود الأشعة السينية.



الشكل (١١-٣) يوضح التمثيل التخطيطي لتقنية XDR

١-٣-٣ 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]

٢-٣-٣ 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

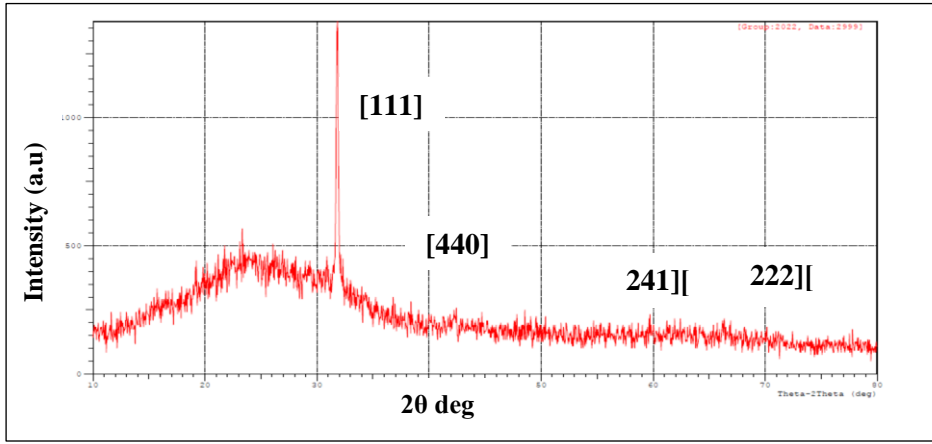
١-٤ حيود الأشعة السينية

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).

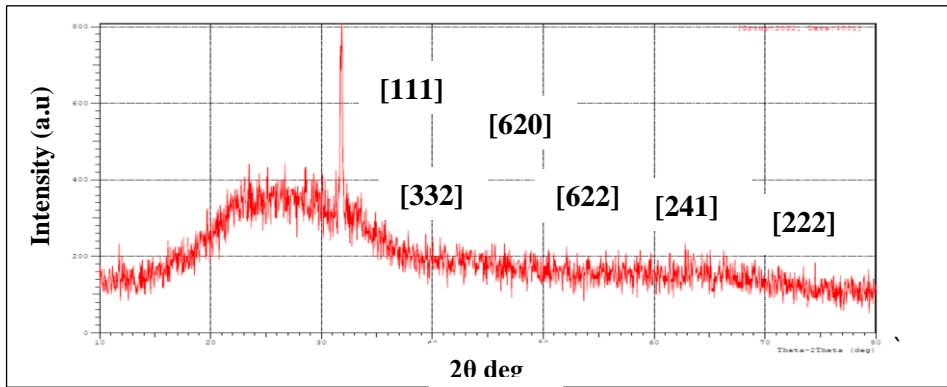
Table1: Result of the PVA polymer at 1%.

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 (PVA) وبنسب تركيز مختلفة (١,٢,٣)% مع ظهور النمو الذري في الاتجاهات البلورية السائدة والمميزة.



Fig(2): X-ray diffraction of PVA: thin film at 2%.



Fig(3): X-ray diffraction of PVA: thin film at 3%.

ويلاحظ أنه حدث تغير ملحوظ في شدة قمم الحيود لبعض المستويات بعد التشويب، فتناقصت شدة القمم عند الاتجاه (٢٤١)، (٢٢٢)، وازدادت شدة القمم عند الاتجاه (١١١). التركيب البلوري أي أن بعض المستويات مفضلة لنمو البلورات وأفضل مستوى لنمو البلورات هو (١١١)، وشدتها (I = 99).

Table2: Result of the PVA polymer at (1%).

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	
4	64.9.8	241	1.435	35.1	0.276	5.8	b=10.365	orthorhombic
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 PVA polymer at (2%).

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 b=10.365 c=4.221	Orthorhombic
3	64.908	241	1.436	35.1	0.276	5.8		
4	69.123	222	1.315	113.5	0.093	2.2		
				Av.=60.275	Av.=0.187			

Table4: Result of the PVA polymer at (3%).

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			

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 PVA النقية والمطعمة 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 ضمن فجوة الطاقة.

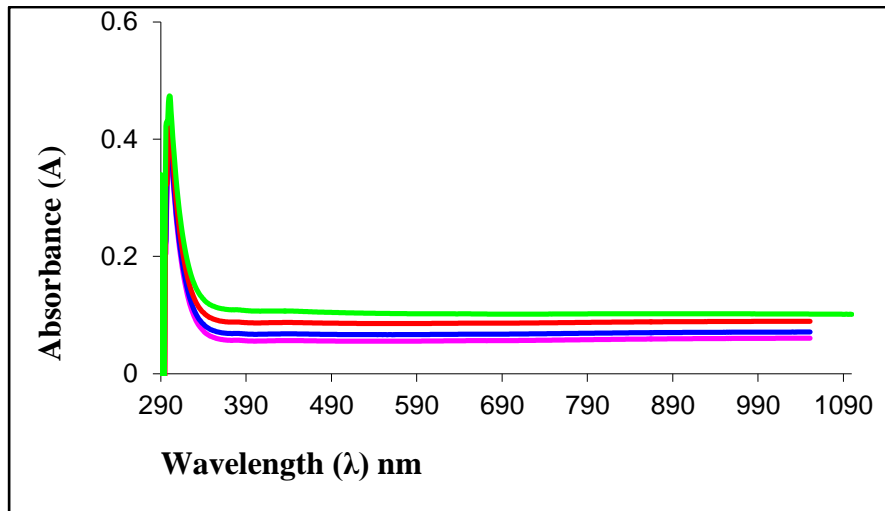


Fig 4: The effect of doping on absorbance spectrum

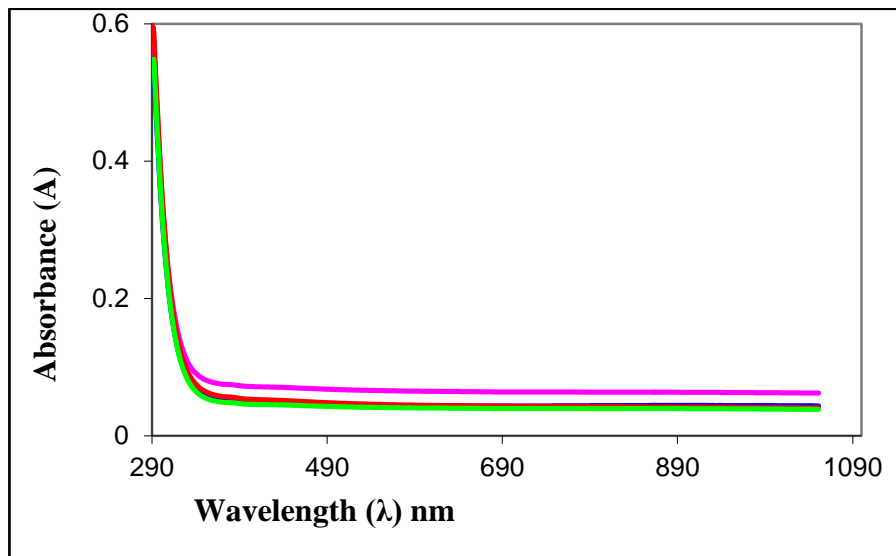


Fig 5: The Effect of 350⁰C on absorbance spectrum

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 (PVA) النقية ، حيث لوحظ أن النفاذية تتناقص مع زيادة نسبة التشويب وهذا يتفق مع المرجعين وأكبر نفاذية هي للفيلم النقي وأقل نفاذية هي نسبة التشويب (٣%) وقد يعزى سبب ذلك إلى تكوين مستويات الشوائب ضمن فجوة الطاقة مما يؤدي إلى زيادة الانعكاسية وبالتالي انخفاض النفاذية حسب العلاقة التالية :

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

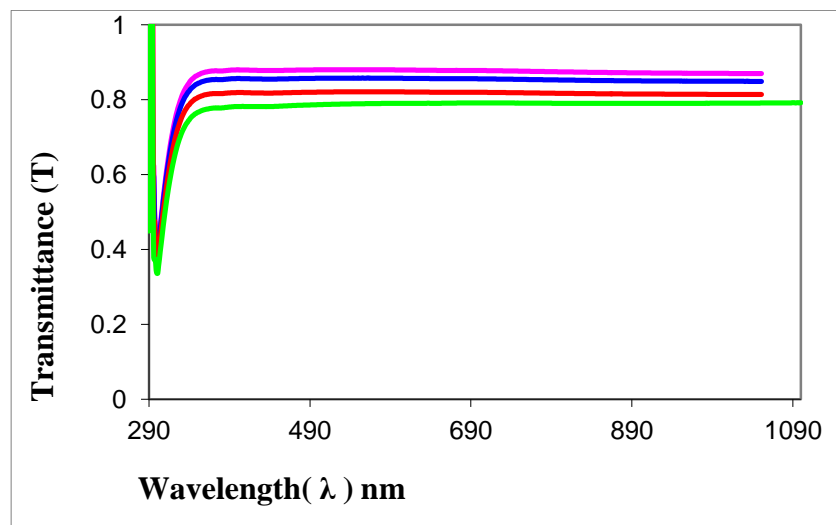


Fig 6: The effect of doping on transmittance spectrum

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.

٤-٢-٣ معامل الامتصاص

يوضح الشكل (٨) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي الساقط لأغشية 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.

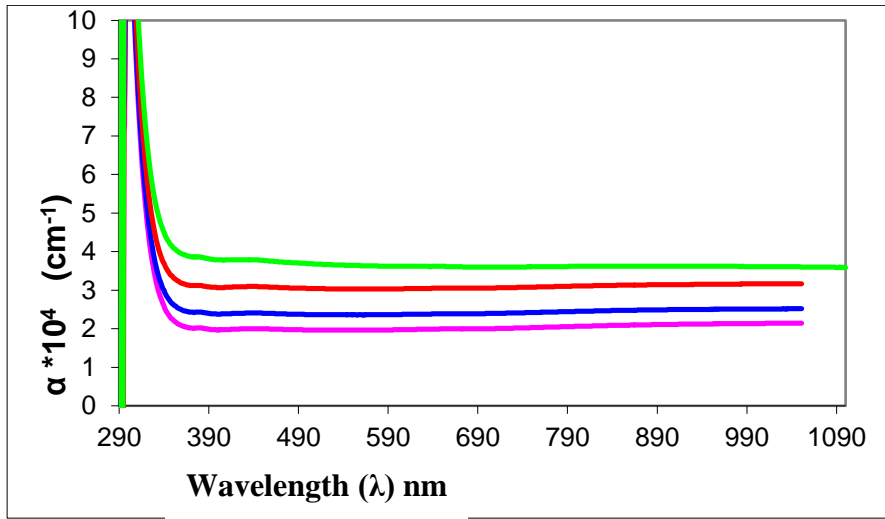


Fig 7: The effect of doping on absorption coefficient

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 (PVA) المطحونة بدرجات مختلفة (١, ٢, ٣) % ويؤدي هذا الانخفاض في قيم فجوة الطاقة إلى تكوين مستويات شوائب داخل فجوة الطاقة، ويزداد عرض هذه المستويات مع زيادة نسب التلحيق، مما يؤدي إلى انخفاض عرض الفجوة.

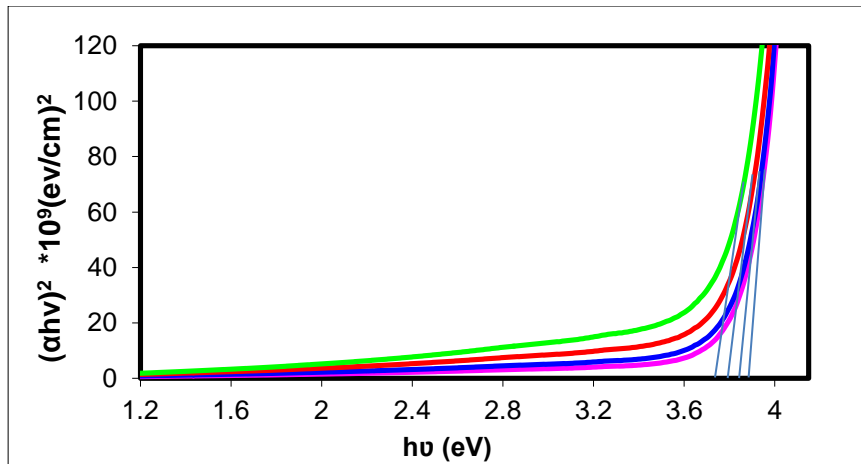


Fig 8: The effect of doping on the energy gap

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 (PVA) 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 الأفلام النقية والمشوبة (PVA) على فجوة طاقة ضوئية للانتقالات المباشرة فقط، وقيمة فجوة الطاقة للفيلم النقي (PVA) 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) يزداد متوسط حجم الجسيمات مع زيادة نسبة التشويب، ووصل إلى أكبر حجم جسيمي عند نسبة التشويب (٣%)، حيث بلغ الحجم الجزيئي (٤٦ نانومتر)

- [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.