



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية - كلية التربية

قسم الفيزياء

## خصائص أغشية هيدروكلورايد بولي الأنيلين النقية والمشوبة كمتحسس للغاز

رسالة مقدمة الى عمادة كلية التربية - جامعة القادسية كجزء  
من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

**علي عبد الحسين رخيص**

إشراف

**أ.م.د. سليم عزاره حسين**

٢٠١٧ م

١٤٣٨ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ ۖ قُلِ الرُّوحُ  
مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ  
إِلَّا قَلِيلًا ﴿٨٥﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة الاسراء الآية (٨٥)

## الإهداء

إلى من كان نوراً ، أضاء لي ظلمات الحياة  
(والدي)

إلى من كانت نهرأ من الحب والدفء والحنان  
(والدتي)

إلى من يسر لي سبل العلم دربأ  
إلى من علمني حرفأ وملكني عبداً  
(أساتذتي الفاضلين)

إلى من كانوا فرحتي في السراء ، وعوني في الضراء  
( أخوتي وأخواتي )

إلى من كلامهم دعاء وبسمتهم دواء  
(زوجتي وأولادي الحسن وزيد ويوسف)

إلى جميع من أحببتهم وأحبوني  
أهدي ثمرة جهدي المتواضع

علي

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد الأولين والآخرين وأشرف الخلق أجمعين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

أولاً أتوجه بالحمد والشكر لله عز وجل على نعمه التي لا تحصى ولا تعد ، وعلى توفيقه لي لإتمام بحثي ، سائلاً منه عز وجل التوفيق.

كما يسرني ويشرفني بعد أن أنهيت كتابة بحثي بأن أتقدم بالشكر الجزيل إلى مشرفي الفاضل الدكتور سليم عزاره حسين لاقتراحه موضوع الرسالة ولجهوده المتميزة ونصائحه القيمة وتوجيهاته المستمرة لتذليل الصعوبات التي واجهتني خلال مدة العمل في سبيل أنجاح هذه الرسالة وإرشاداته القيمة ، فله مني كل التقدير والاحترام الخالص .

وأشكر عمادة كلية التربية – جامعة القادسية ورئاسة قسم الفيزياء لإتاحتهما لي فرصة أتمام دراستي وجميع أساتذة قسم الفيزياء .

ولا يفوتني أن أشكر الدكتور (محمد مطر) جامعة القادسية - كلية الهندسة والأستاذ الدكتور (عادل حبيب عمران) جامعة الكوفة – كلية العلوم والدكتور (أحمد حميد) جامعة القادسية – كلية التربية لما أبدوه من عون وسخاء كبير .

كما أقدم شكري وامتناني إلى منتسبي المكتبة المركزية ومكتبة كلية التربية – جامعة القادسية كافة وذلك لرفدهم لي بالمصادر العلمية اللازمة لكتابة رسالة البحث متمنيا لهم دوام الموفقية والنجاح.

وأخيراً أتقدم بخالص شكري وتقدير الى زملائي وزميلاتي طلاب الدراسات العليا وأتمنى لهم جميعاً كل التوفيق والنجاح.

الباحث

## توصية الأستاذ المشرف

أقر أن إعداد الرسالة الموسومة بـ (خصائص أغشية هيدروكلورايد بولي الأيبيلين النقية والمشوية كمتحسس للغاز) المقدمة من قبل الطالب (علي عبد الحسين رخيص) تم تحت إشرافي في قسم الفيزياء / كلية التربية / جامعة القادسية ، وهي جزء من متطلبات نيل شهادة ماجستير علوم في الفيزياء.

التوقيع:  
اسم المشرف: د. سليم عزاره حسين

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية/ كلية التربية

التاريخ: ٢٠١٧ / ٨ / ٥ م

## مصادقة رئاسة قسم الفيزياء

أشاره الى التوصية المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.



التوقيع:  
رئيس القسم: د. سليم عزاره حسين

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠١٧ / ٨ / ٢١ م

### إقرار المقوم اللغوي

أشهد بأن هذه الرسالة الموسومة بـ (خصائص أغشية هيدروكلورايد بولي الأثيلين النقية والمشوبة كمتحسس للغاز) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع : 

الاسم : د. وسام محمد منشد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ : ٢٠١٧ / ٨ / ٢٥ م

## إقرار المقوم العلمي

أشهد بأن هذه الرسالة الموسومة بـ (خصائص أغشية هيدروكلورايد بولي الأنيلين النقية والمشوبة كمتحسس للغاز) تمت مراجعتها من الناحية العلمية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء علمية وبذلك أصبحت مؤهلة للمناقشة.

التوقيع :

الاسم : د.ناهده بخيت حسن

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / ٢٠١٧ م

### قرار لجنة المناقشة

شهد نحن اعضاء لجنة المناقشة بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (خصائص أغشية  
بيروكسورايد بولي الأنيلين النقية والمشوبة كمتحسس للغاز)، المقدمة من قبل الطالب (علي عبد  
الحسين رخيص) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ ١٢ / ٧ / ٢٠١٧ م  
وهي حاضرة بالقبول لنيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء وبدرجة (امتياز).

#### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. خالد حنين عباس

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان : جامعة بابل / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ ٢٦ / ١٢ / ٢٠١٧ م

#### رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. مهدي حسن سهيل

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان : جامعة بغداد / كلية العلوم

التاريخ: ١٤ / ١٢ / ٢٠١٧ م

#### عضو اللجنة (مشرفا)

التوقيع:

الاسم : د. سليم عزاره حسين

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : / / ٢٠١٧ م

#### عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. اراء مبدر حولي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : / / ٢٠١٧ م

#### مصادقة عمادة كلية التربية / جامعة القادسية

التوقيع:

الاسم : أ.د. خالد جواد كاظم العادلي

المرتبة العلمية: استاذ

المنصب : عميد كلية التربية

التاريخ : ١٧ / ١٢ / ٢٠١٧ م



## الخلاصة

في هذا البحث حضر هيدروكلورايد البولي أنيلين المشوب بكبريتات الامونيوم بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة. تم تشخيص البوليمر باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وأظهرت النتائج تطابق مواقع المجاميع الفعالة للبوليمر مع تركيبه الكيميائي. كما تم تشخيص البوليمر المحضر بواسطة حيود الأشعة السينية (X-ray) إذ أظهرت النتائج إن البوليمر ذات تركيب متعدد التبلور من نوع احادي الميل. كذلك تم في هذا البحث دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين PANI النقية والمشوبة بالخاصين (Zn) والقصدير (Sn) وبالنسب الحجمية % (3,6,9) المحضرة بتقنية التغطية المغزلية (spin coating) على أرضيات من الزجاج بدرجة حرارة الغرفة، إذ تم بناء منظومة التغطية المغزلية وتجهيزها وتثبيتها لتحضير الأغشية الرقيقة لهذه الدراسة.

درست الخواص التركيبية للأغشية المحضرة النقية والمشوبة عن طريق دراسة حيود الأشعة السينية، إذ أظهرت النتائج التركيب العشوائي (Amorphous) للأغشية المحضرة. كذلك تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث تبين ان الأغشية غيرمتجانسة التوزيع، وذات تفرعات شجيرية، أما مجهر القوى الذرية (AFM) فقد أظهر أن عملية التشويب تؤدي الى نقصان في متوسط الجذر التربيعي وخشونة السطح مع تباين في توزيع الحجم الحبيبي.

كما حسبت الخصائص البصرية من خلال قياس طيفي النفاذية والامتصاصية في مدى الأطوال الموجية (320-910 nm) لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخاصين والقصدير، حيث بينت النتائج ان النفاذية تقل بزيادة نسبة التشويب، مع زيادة واضحة للامتصاصية عند زيادة نسب الشوائب .

تبين النتائج أيضاً أملاك البوليمر فجوة طاقة غير مباشرة مسموحة وانها تقل بزيادة نسب التشويب لتكون مستويات اضافية لشوائب (Sn,Zn) داخل فجوة الطاقة البصرية. وكذلك حسبت الثوابت البصرية للأغشية المحضرة وبينت النتائج تغير قيم معامل الامتصاص و معامل الخمود بتغير نسب التشويب وزيادة قيم معامل الانكسار بزيادة نسب التشويب. اما التوصيلية البصرية فإن قيمها تزداد مع زيادة نسب الشوائب من الخاصين والقصدير.

كذلك تم دراسة متحسس غاز الامونيا  $NH_3$  من اغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين النقي والمشوب بالخاصين (Zn) والقصدير (Sn) وبنسبة تشويب % (6,9) للسماك (240,330) nm على أرضيات من الزجاج. وتم حساب تغير كل من تحسسية أغشية PANI النقية والمشوبة بالخاصين والقصدير لغاز  $NH_3$  مع تغير درجة الحرارة، حيث وجد ان اقصى تحسسية كانت لغشاء هيدروكلورايد البولي أنيلين المشوب بنسبة % 9 من القصدير والسماك (240nm) إذ بلغت (% 77.7195) بدرجة حرارة التشغيل ( $30^{\circ}C$ )، وكذلك تم قياس تغير المقاومة مع تغير الزمن عند درجة حرارة ( $30^{\circ}C$ ).

## قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الفقرة
I	الخلاصة	-
	المقدمة والدراسات السابقة	الفصل الاول
1	General Introduction	1-1 مقدمة عامة
2	Polymers	2-1 البوليمرات
3	Types of polymers	3-1 انواع البوليمرات
3	Thermoplastic Polymers	1-3-1 البوليمرات المطاوعة للحرارة
3	Thermosetting Polymers	2-3-1 البوليمرات المتصلدة حراريا
3	Chemical Bonds and Bindin Force	4 -1 الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة
4	Electrically Conducting Polymers	5-1 البوليمرات الموصلة كهربائيا
4		6 -1 تفسير ظاهرة البوليمرات الموصلة
6	Thin Films Deposition Methods	7 -1 طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة
8	Spin Coating Method	8 -1 طريقة التغطية المغزلية
9	Polyaniline hydrochloride	9 -1 هيدروكلورايد البولي أنيلين
10	Chemical Properties of Polyaniline Hydrochloride	1- 9 -1 الخواص الكيميائية لهيدروكلورايد البولي أنيلين
11	Physica Properties of Polyaniline Hydrochloride	2 -9 -1 الخواص الفيزيائية لهيدروكلورايد البولي أنيلين
11	Some Applied Uses of Polyaniline Hydrochloride	3 -9-1 بعض الاستخدامات التطبيقية لهيدروكلورايد البولي أنيلين
13	Used Dopant Properties	10 - 1 خصائص المواد المستعملة بالتشويب
13	Tin Metal	1 -10 - 1 معدن القصدير
14	Zinc Metal	2 -10 - 1 معدن الخارصين
15	Literature Survey	11 - 1 الدراسات السابقة
17	Aim of The Work	12 - 1 الهدف من البحث
		الفصل الثاني
		الجزء النظري
18	Introduction	1-2 المقدمة
18	Organic Semiconductors	2-2 أشباه الموصلات العضوية
19	Structure of Solid Materials	3 -2 تركيب المواد الصلبة
19	Crystalline Materials	1-3-2 المواد البلورية

19	Amorphous Materials	المواد العشوائية	2-3-2
20		طيف الأشعة تحت الحمراء	4-2
21	Structural Properties	الخصائص التركيبية	5-2
21	X- Ray Diffraction	حيود الأشعة السينية	1-5-2
23	Structure Parameters	المعلمت التركيبية	2-5-2
23	Lattice Constant	ثابت الشبكة ( $a_0$ )	1-2-5-2
23	Average Grain Size	معدل الحجم الحبيبي ( $D_{av}$ )	2-2-5-2
23	Texture Coefficient	عامل التشكل ( $T_c$ )	3-2-5-2
23		كثافة الانخلاعات وعدد البلورات	4-2-5-2
23	Dislocation Density and Number of Crystals		
24	Crystal Distortion (	تشوه البلورة (المطاوعة الميكروية) (microstrain)	5-2-5-2
24	Surface Topography Properties	خصائص طوبوغرافية السطح	6-2
24	Scanning Electron Microscope	المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	1-6-2
25	Atomic Force Microscope	مجهر القوى الذرية (AFM)	2-6-2
26	Optical Properties	الخواص البصرية	7-2
27	Transmittance	النفاذية	1-7-2
27	Absorbance	الامتصاصية	2-7-2
28	Reflectance	الانعكاسية	3-7-2
28	The Fundamental Absorption Edge	حافة الامتصاص الاساس	4-7-2
28	High Absorption Region	منطقة الامتصاص العالي	1-5-7-2
28	Exponential Region	المنطقة الاسية	2-5-7-2
29	Low Absorption Region	منطقة الامتصاص الواطئة	3-5-7-2
30	Electronic Transitions	الانتقالات الالكترونية	8-2
30	Direct Transitions	الانتقالات المباشرة	1-8-2
30	Indirect Transitions	الانتقالات غير المباشرة	2-8-2

31	Optical Constants	الثوابت البصرية	9-2
31	Absorption Coefficient ( $\alpha$ )	معامل الامتصاص	1-9-2
32	Extinction Coefficient	معامل الخمود	2-9-2
33	Refractive Index	معامل الانكسار	3-9-2
33	Dielectric Constant	ثابت العزل الكهربائي	4-9-2
34	Optical Conductivity	التوصيلية البصرية	10-2
34	Gas Sensors	متحسسات الغاز	11-2
34	Sensitivity	التحسسية	12-2
35	Ammonia Gas	غاز الامونيا	12-2
		<b>الجزء العملي</b>	<b>الفصل الثالث</b>
36	Introduction	المقدمة	1-3
36		المواد المستخدمة في البحث	2-3
36		المواد المستخدمة في تحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين	1-2-3
36	Aniline Hydrochloride	هيدروكلورايد أنيلين	1-1-2-3
36	Ammonium Peroxydisulfate	كبريتات الامونيوم	2-1-2-3
36		المواد المستخدمة في تشويب الاغشية	2-2-3
36	Zinc Chloride	كلوريد الخارصين	1-2-2-3
36	Tin Chloride	كلوريد القصدير	2-2-2-3
37	Preparation of Polymer	تحضير البوليمر	3-3
38	Samples Preparation	تحضير النماذج	4-3
38		تنظيف ارضية الزجاج	1-4-3
38		ترسيب الغشاء البوليمري الموصل	2-4-3
41	Thickness Measurement of Thin Films	قياس سمك الاغشية الرقيقة	5-3
41		أجهزة القياس	6-3
41		جهاز قياس (FT-IR)	1-6-3

41	جهاز قياس حيود الأشعة السينية (XRD)	2-6-3
42	المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron (SEM) Microscopy	3-6-3
43	مجهر القوى الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy	4-6-3
44	جهاز قياس الخواص البصرية Optical Properties	5-6-3
44	تحضير وتهيئة اقطاب المتحسس Preparation of Masks Sensor	7-3
44	ترسيب الاقطاب Electrodes Deposition	8-3
45	وصف منظومة التحسس Describe the Sensing System	9-3
46	قياسات تحسسية الغشاء لغاز NH <sub>3</sub>	10-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
47	المقدمة Introduction	1-4
47	الخصائص التركيبية	2-4
47	نتائج التشخيص (FT-IR) لمسحوق الـ PANI	1-2-4
49	نتائج حيود الاشعة السينية لمسحوق الـ PANI Results of XRD	2-2-4
51	نتائج الـ (XRD) للأغشية الرقيقة والمشوية لـ (PANI, PANI:Zn, PANI:Sn)	3-2-4
53	مجهر القوى الذرية AFM Atomic Force Microscope	3-4
57	مورفولوجيا السطح ( المجهر الالكتروني الماسح SEM ) Surface Morphology (Scanning Electron Microscopy)	4-4
61	الخصائص البصرية Optical Properties	5-4
61	طيف النفاذية البصرية Optical Transmittance Spectrum	1-5-4
64	طيف الامتصاصية البصرية Optical Absorbance Spectrum	2-5-4
66	معامل الامتصاص Absorption Coefficient	3-5-4
69	فجوة الطاقة Energy Gap	4-5-4
71	معامل الانكسار Refractive Index	5-5-4
74	معامل الخمود Extinction Coefficient	6-5-4
77	ثابت العزل Dielectric Constant	7-5-4

82	Optical Conductivity	التوصيلية البصرية	8-5-4
84	Sensing Properties	خصائص التحسية	6-4
85		المقاومة الكهربائية لأغشية PANI	1-6-4
86		درجة حرارة التشغيل وزمن الاستجابة للتحسس	2-6-4
90	Sensitivity	التحسية	3-6-4
93	The Repeatability	التكرارية	4-6-4
94	Conclusions	الاستنتاجات	7-4
95	Future Works	المشاريع المستقبلية	8-4
	References	المصادر	

## قائمة الرموز والوحدات

الرمز	الوصف	الوحدة
$T_m$	درجة الانصهار	$^{\circ}C$
$T_g$	درجة الانتقال الزجاجي	$^{\circ}C$
PMMA	بولي مثيل ميثاكريلات	-
PVC	بولي كلورايد الفاينيل	-
UV	الاشعة فوق البنفسجية	-
ITO	اوksيد انديوم القصدير	-
$KMnO_4$	بيرومونات البوتاسيوم	-
$FeCl_3$	كلوريد الحديد الثلاثي	-
$K_2Cr_2O_7$	بيروكرومات البوتاسيوم	-
ppb	جزء من البليون	-
ppm	جزء من المليون	-
$\lambda$	الطول الموجي	nm
$2\theta$	زاوية الحيود	deg
$\theta$	زاوية براك	deg
( $hkl$ )	معاملات ميلر	-
XRD	حيود الاشعة السينية	-
FT-IR	طيف الاشعة تحت الحمراء	-
a ,b,c	ثوابت الشبكة	$\text{\AA}$
$D_{av}$	معدل حجم الحبيبي	nm
FWHM	عرض المنحني عند منتصف القمة	rad
$T_c$	عامل التشكيل	-
N	عدد القمم الظاهرة في قياس حيود الاشعة السينية	-
$I_{hkl}$	الشدة القياسية المقاسة من XRD	cps
$I_{\circ hkl}$	الشدة القياسية المأخوذة من (ASTM)	cps

$\text{cm}^{-2}$	كثافة الانحلال	$\delta$
$\text{cm}^{-2}$	عدد البلورات لوحدة المساحة	$N_o$
nm	سمك الغشاء الرقيق	T
$\text{\AA}$	المسافة بين المستويات البلورية	$d_{hkl}$
$\text{\AA}$	قيم المسافات البينية في بطاقة ASTM	$d_{ASTM}$
$\text{\AA}$	قيم المسافات البينية المحسوبة من XRD	$d_{XRD}$
-	بطاقة المؤسسة الامريكية لفحص المواد	ASTM
-	المجهر الالكتروني الماسح	SEM
cps	شدة الشعاع الممتص	$I_A$
-	مجهر القوى الذرية	AFM
-	النفاذية	$T_o$
cps	شدة الشعاع النافذ	$I_T$
cps	شدة الشعاع الساقط	$I_o$
-	الامتصاصية	$A_o$
$\text{cm}^{-1}$	معامل الامتصاص	$\alpha$
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
-	الانعكاسية	R
eV	فجوة الطاقة البصرية	$E_g$
-	معامل اسي يحدد نوع الانتقالات	r
$\text{cm}^{-1}$	متجه الموجه	<b>K</b>
eV	طاقة الفونون	$E_{ph}$
-	معامل الانكسار	n
m/s	سرعة الضوء	c
-	معامل الخمود	$k_o$



-	ثابت العزل الحقيقي	$\epsilon_1$
-	ثابت العزل الخيالي	$\epsilon_2$
$s^{-1}$	التوصيلية البصرية	$\sigma$
-	بولي بايرون	PPY
-	بولي كحول الفايثيل	PVA
-	التحسسية	S
mol/L	التركيز المولاري	M
g/mol	الوزن الجزيئي	$M_g$
nm	الجذر التربيعي لمربع معدل الخشونة	RMS
$cm^2$	مساحة الغشاء	A
-	دورة / دقيقة	rpm
$M\Omega$	المقاومة عند وجود الغاز	$R_{on}$
$M\Omega$	المقاومة بالهواء	$R_{off}$
ml	حجم الماء المقطر	V
$^{\circ}C$	درجة حرارة التشغيل	T
$g/cm^3$	كثافة مادة الغشاء	$\rho$

## قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
<b>الفصل الأول</b>		
	المقدمة والدراسات السابقة	
1-1	انواع السلاسل البوليمرية	2
2-1	تعاقب الاصرة المزدوجة والمنفردة للبولي أنيلين	4
3-1	الجزر الحر الموجب او البولارون المتكون من ازالة الكترون واحد من ذرة كاربون مع بيان لحركة البولارون	5
4-1	تولد عيب موجة منفردة وحركته خلال السلسلة البوليمرية	5
5-1	آلية قفز الشحنات بين سلاسل بوليمرية متجاورة	5
6-1	مخطط يوضح طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة	7
7-1	العلاقة بين سمك الغشاء وسرعة البرم	8
8-1	المراحل الرئيسية من عملية الطلاء بالتغطية المغزلية	9
9-1	الصيغة الكيميائية لبولي أنيلين هيدروكلورايد (PANI)	10
<b>الجزء النظري</b>		
<b>الفصل الثاني</b>		
1-2	حيود الاشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة a- عشوائية b- احادي التبلور c- متعدد التبلور	20
2-2	مناطق الامتصاص الامتصاص لتحديد هوية المادة	21
3-2	المستويات البلورية وقانون براك	22
4-2	خطوات عمل جهاز (SEM)	25
5-2	تركيب مجهر القوى الذرية وآلية فحص العينات	26
6-2	انواع العمليات البصرية	27
7-2	مناطق الامتصاص البصري	29
8-2	انواع الانتقالات الالكترونية (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع	31
<b>الجزء العملي</b>		
<b>الفصل الثالث</b>		
1-3	طريقة تحضير البوليمر	37
2-3	صورة توضح منظومة التغطية المغزلية	40
3-3	جهاز X-Ray	42
4-3	صورة جهاز المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	43
5-3	صورة مجهر القوى الذرية (AFM)	43
6-3	صورة جهاز الامتصاصية والنفاذية	44
7-3	(a) مخطط قناع ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز (b) العينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز	45
8-3	المنظومة المستخدمة لقياس تحسسية الاغشية للغازات	45
<b>الفصل الرابع</b>		
<b>النتائج والمناقشة</b>		
1-4	طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين	48

	المحضر	
50	طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر	2-4
50	طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر والمجفف بدرجة حرارة 60°C ولمدة ساعتين	3-4
52	فحص الـ (X-ray) لغشاء هيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI, PANI:9%Sn , PANI:9%Zn) ولسمك (330nm)	4-4
54	(A) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء PANI -a PANI:3%Zn -b PANI:3%Sn -c	5-4
55	(B) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء PANI:6%Zn - a PANI:6%Sn- b	
56	(C) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء PANI:9%Zn - a PANI:9%Sn-b	
58	(A) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء PANI -a	6-4
59	(B) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء (PANI:6%Zn) -a (PANI:6%Sn) -b	
60	(C) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء (PANI:9%Zn) -a (PANI:9%Sn) -b	
62	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	7-4
63	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسمك مختلفة	8-4
64	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	9-4
65	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسمك مختلفة	10-4
67	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	11-4
68	طيف معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسمك مختلفة	12-4
70	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	13-4

72	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	14-4
73	طيف معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة	15-4
75	معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	16-4
76	طيف معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة	17-4
77	الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	18-4
79	الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة	19-4
80	الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة	20-4
81	الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	21-4
82	تغير التوصيلية البصرية مع الطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)	22-4
83	تغير التوصيلية البصرية مع الطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة	23-4
85	المقاومة كدالة للزمن بدرجات حرارة (30°C) لأغشية (PANI) النقية والمشوبة (A) سمك الغشاء (330nm) (B) سمك الغشاء (240nm)	24-4
88	زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (A) PANI (B) PANI:6%Zn (C) PANI:6%Sn ، سمك الأغشية (330nm)	25-4
89	زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (A) PANI (B) PANI:9%Zn (C) PANI:9%Sn ، سمك الأغشية (240nm)	26-4
91	التحسسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (A) PANI (B) PANI:6%Zn (C) PANI:6%Sn ، سمك الغشاء (330nm)	27-4
92	التحسسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (A) PANI (B) PANI:9%Zn (C) PANI:9%Sn ، سمك الغشاء (240nm)	28-4
93	يبين استجابة الاستشعار لأغشية PANI النقية	29-4
93	يبين استجابة الاستشعار لأغشية PANI المشوبة	30-4

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	رقم الجدول
	المقدمة والدراسات السابقة	الفصل الاول
11	الخواص الكيميائية والفيزيائية لهيدروكلورايد الأنيلين ومادة أمونيوم بيروكسي داي سلفات	1-1
13	الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر القصدير	2-1
14	الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الخارصين	3-1
	الجزء العملي	الفصل الثالث
39	النسب الحجمية لمحلول (SnCl <sub>2</sub> ، ZnCl <sub>2</sub> ، PANI)	1-3
40	عدد الدورات وسماك للأغشية النقية والمشوبة	2-3
42	موصفات جهاز قياس حيود الأشعة السينية	3-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
48	حزم الامتصاص للبوليمر المحضر	1-4
51	نتائج حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر	2-4
57	قيم متوسط الجذر التربيعي ومعدل الخشونة لأغشية (PANI) النقية والمشوبة	3-4
71	قيم فجوة الطاقة غير المباشرة لهيدروكلورايد البولي أنيلين النقي والمشوب بالخارصين والقصدير	4-4
84	قيم بعض الخصائص البصرية وعند ( $\lambda=550\text{nm}$ )	5 - 4
87	درجات حرارة التشغيل لأغشية PANI النقية والمشوبة	6-4
90	قيم التحسسية والمقاومة ( $R_{\text{on}}$ ) عند وجود الغاز، ( $R_{\text{off}}$ ) عدم وجود الغاز لأغشية PANI النقية والمشوبة	7-4

# الفصل الأول

## المقدمة والدراسات السابقة

## 1-1- مقدمة عامة

## General Introduction

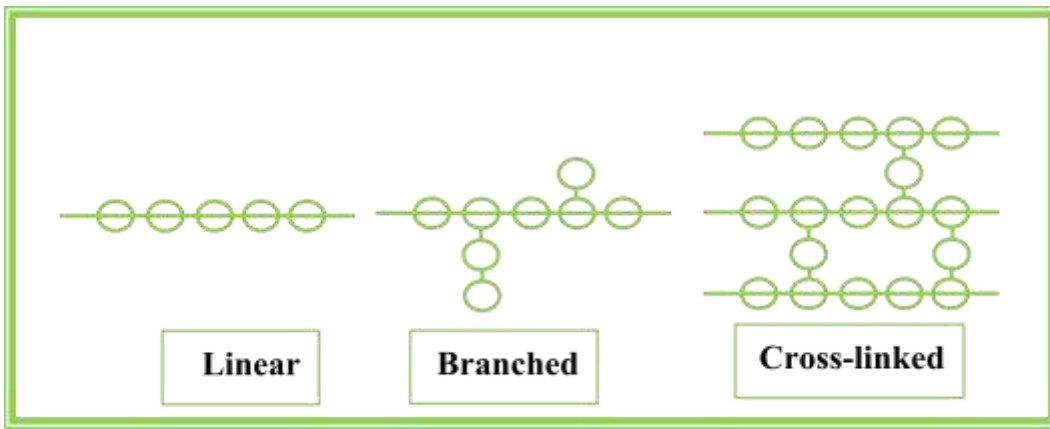
لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) قبل مئات القرون، فقد صنع ملبسه من القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعية (Natural resins) كأصماغ ولواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب. إن التطور الصناعي والتكنولوجي يعتمد بشكل كبير على التقدم في حقل المواد ونتيجة لهذا التطور الصناعي الكبير الذي شهده العالم في كافة المجالات ظهرت الحاجة لإيجاد بدائل للمواد ذات الاستخدامات الصناعية المتعددة [1].

تعد المواد البوليمرية من أكثر المواد استخداماً في الوقت الحاضر والسبب في ذلك معروف إذ تعد المواد البوليمرية من المواد الرخيصة الثمن والسهلة التصنيع وذات مواصفات جيدة وتصل في الكثير من الأحيان إلى الجودة جداً، كانت البوليمرات تستخدم كمادة عازلة (Insulator) حتى عام 1977 نتيجة احتوائها على أوامر تساهمية تمتاز بعدم قابليتها على التوصيل الكهربائي والحراري [2]. وان هذه المواد دخلت في الصناعات الكهربائية والإلكترونية منذ وقت طويل بصفاتها مادة مساعدة إلا أن الخواص الجيدة لهذه المواد أدت إلى إدراجها ضمن قائمة المواد المرشحة للدراسة من أجل استخدامها مادة أساسية في الصناعات الكهربائية والإلكترونية، إذ تمتاز هذه المواد بمواصفات عزل كهربائي جيدة جداً فضلاً عن أن بعض المواد البوليمرية تمتلك مواصفات عزل حراري لا بأس بها فضلاً عن مواصفات وخواص ميكانيكية وبصرية جيدة، لذلك فإن عملية تغيير الخواص الكهربائية للمواد البوليمرية العازلة تعد من الأمور المهمة ذات المردود الإيجابي الجيد في مجال الصناعات الكهربائية والإلكترونية، إن الخواص الجيدة للمواد البوليمرية قادت إلى استبدال بعض المعادن بالبوليمرات في استخدامات عديدة بسبب امتلاكها خواص مشابهة للمعادن، حيث وجد أن لبعض البوليمرات صفات فريدة تحدد خواص توصيلها الكهربائي حيث أن التركيب الإلكتروني لسلسلة البوليمر يلعب الدور الرئيسي في تحديد هذه الخواص وهذا التركيب يتأثر عادة بوجود الخل وعدم الانتظام وكيفية التشكيل في الألياف البوليمرية تكون البوليمرات عازلة أو شبه موصلة في حالتها المستقرة وذلك لتعذر انتقال الإلكترونات من سلسلة إلى أخرى، ويمكن تحويل هذه البوليمرات إلى موصلة للكهربائية عن طريق ادخال جزيئات صغيرة تمتلك صفات معينة بين السلاسل البوليمرية تسمى الشوائب، إن عملية التشويب تتضمن تغيير في حالة التأكسد والاختزال للبوليمر أو تكوين معقدات انتقال الشحنة بين البوليمر والشائبة، وبالتالي تتغير الخواص الإلكترونية والبصرية للبوليمر [3].

## Polymers

## 1-2-البوليمرات

أن كلمة البوليمر لاتينية الاصل وهي مركبة من مقطعين هما (Poly) وتعني متعدد ومير (mer) وتعني الجزء، لذلك كلمة بوليمر تعني متعدد الأجزاء [4]. ويقصد بالبوليمرات هي عبارة عن مركبات كيميائية عملاقة مكونة من وحدات بنائية بسيطة يطلق عليها المونمرات (Monomers)، تتكون البوليمرات من وحدات متكررة ترتبط بعضها ببعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزئية طويلة، تمتد هذه الوحدات الصغيرة مع بعضها مكونة اشكالا متعددة للجزئية الكبيرة فتكون بشكل خطي (Linear) او متفرع (Branched) او متشابك (Cross-linked) كما موضح في الشكل (1 - 1) [5].



الشكل (1 - 1) انواع السلاسل البوليمرية [5]

حيث ان كل ترتيب هندسي للسلسلة البوليمرية يمتاز بجملة من الخواص تختلف عن خواص ترتيب هندسي آخر لسلسلة بوليمرية اخرى، فالبوليمرات الخطية تكون ذات قابلية على التبلور اكثر من الاصناف الاخرى ، وتمتاز بخواص ميكانيكية مرغوبة. اما البوليمرات المتفرعة فتترتب السلسلة البوليمرية فيها على شكل متفرع ويكون لهذه التفرعات تأثير كبير على الصفات الميكانيكية والصفات الفيزيائية كقابليتها على التبلور ودرجة انصهارها ( $T_m$ ) ودرجة انتقالها الزجاجي ( $T_g$ ). اما البوليمرات المتشابكة فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية في اكثر من موقع مع بعضها البعض، ولتعيين هذا التشابك يعتمد على عامل يسمى بدرجة التشابك (Degree of Cross-link) ولهذه الدرجة تأثير كبير على الصفات الفيزيائية، فزيادة درجة التشابك تقل الصفات المطاطية وترتفع درجة الانصهار وفي بعض مراحل التشابك العالية يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل حرارياً وكهربائياً وذا قوة ميكانيكية كبيرة [6].



## Types of polymers

## 3-1- أنواع البوليمرات

يمكن تصنيف البوليمرات اعتماداً على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية إلى الأصناف الآتية:

## Thermoplastic Polymers

## 1-3-1- البوليمرات المطاوعة للحرارة

هي عبارة عن بوليمرات خطية (Linear polymers) قليلة التفرع وتتكون من سلاسل طويلة جداً من الجزيئات التي ترتبط مع بعضها بقوى الربط الثانوي واهمها قوى فاندر فالز، وهذه البوليمرات تنتشوه وتسيل عند ضغط منخفض ودرجة حرارة عالية فعند تسخين هذه المواد فان القوى بين الجزيئات (Inter Molecular Force) تضعف مما يؤدي الى تلين هذه المواد (Softening) وتجعلها مرنة دون حدوث تغير في خواصها أو تركيبها الكيميائي. وعند الوصول الى درجة حرارة الإنصهار أو السيويلة فأنها تكون على شكل سائل لزج (Viscous Liquid) قابل للحركة والتنقل. وعند تبريد هذه المواد تتصلب بسهولة في القالب الموجودة فيه حيث تنقيد الحركة الإنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل، مثل البولي بروبيلين (PP) والبولي كلوريد الفايثيل (PVC) والبولي ستايرين (PS) [7].

## Thermosetting Polymers

## 2-3-1- البوليمرات المتصلدة حرارياً

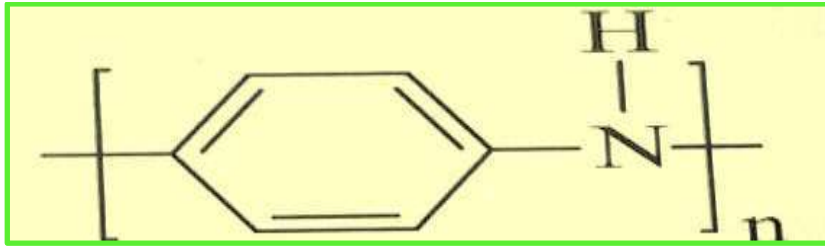
هي بوليمرات ذات جزيئات متشابكة ويؤدي هذا التشابك الى اعاقه تبلور الجزيئات وترتبط جزيئات البوليمر في هذا النوع بأواصر تساهمية قوية، يعاني هذا النوع من البوليمرات تغيرات في تركيب السلسلة البوليمرية الرئيسية وذلك لتشابك السلاسل البوليمرية فيما بينها وتصبح غير دائبة وغير قابلة للانصهار وريئة التوصيل الحراري والكهربائي ، لذلك تستخدم بوصفها عوازل حرارية وكهربائية في كثير من الصناعات الكهربائية والمنزلية مثل اليوريا فورملديهايد والبيوكسي والبولي استر غير المشبع [7].

## 4-1- الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة Chemical Bonds and Bindin Forces

تتحكم الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة في خصائص البوليمر الفيزيائية، إذ إن الأواصر الكيميائية الأساس (تساهمية وأيونية وهيدروجينية وفلزية، ... الخ) التي تعد مسؤولة عن ارتباط الذرات المكونة لجزيئة البوليمر، إذ تغلب الأصرة التساهمية (Covalent Bond) في تكوين البوليمرات خاصة العضوية منها. أما القوى الرابطة فهي تمثل القوى الثانوية (Secondary Forces) التي تقوم بربط جزيئات البوليمر في السلسلة نفسها أو بين السلاسل المختلفة مؤدية إلى تشابك البوليمر وتماسكه ومن أهم تلك القوى هي قوى فاندر فالز (Vander Waals Force) [8].

## 5-1- البوليمرات الموصلة كهربائياً Electrically Conducting Polymers

البوليمرات الموصلة هي البوليمرات المتعاقبة التي يمكن تحويلها الى موصلة لأحتوائها على أصرتين مفردة (C-C) ومزدوجة متعاقبة (C=C) على طول السلسلة الرئيسية للبوليمر كما مبين ذلك في الشكل (1-2) [9]. إن هذا النوع من البوليمرات يمكن تشويبيها (Doping)، والتشويب في البوليمرات يعني تغير في حالة الأكسدة أو الأختزال. ويشترط بالبوليمر المراد تشويبيه إن يكون ذا جهد تأين منخفض (Low Ionization Potential) وألفة إلكترونية عالية (High Electron Affinity) [10].



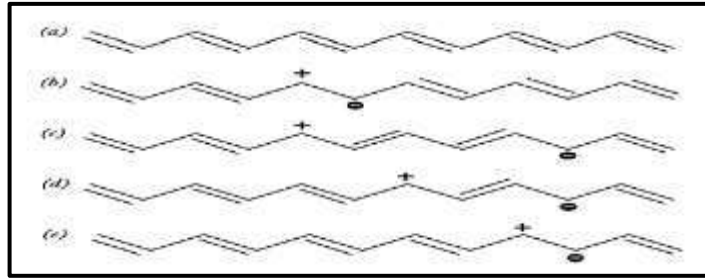
الشكل (2-1) يبين تعاقب الاصرة المزدوجة والمنفردة للبولي أنيلين

تكمّن الأهمية في دراسة البوليمرات الموصلة نتيجة لبعض الصفات التي تتميز بها من غيرها من أشباه الموصلات مثل خفة وزنها وسهولة تشكيلها إذ يمكن أنتاجها على هيئة مسحوق (Powder) أو غشاء (Film) أو شرائح (Shells) أو ألياف (Fibers) وكذلك يمكن إزالة التشويب من البوليمرات الموصلة بسهولة بطريقة التعويض (Compensation) بتحويل البوليمر من موصل الى عازل وذلك بغمر الأغشية في سائل قاعدة قوية مثل سائل الأمونيا أو هيدروكسيد الأمونيوم أو عن طريق عكس الأقطاب عند تحضير البوليمر بالطريقة الكهروكيميائية [11].

## 6-1- تفسير ظاهرة البوليمرات الموصلة

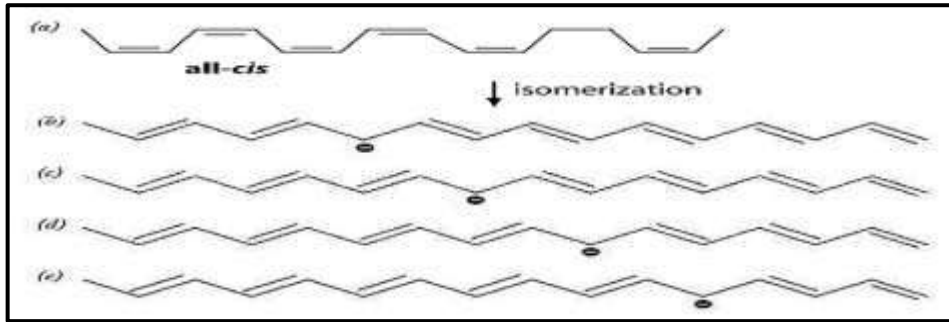
إن الصفة الأساسية للبوليمرات الموصلة هي وجود الأواصر الثنائية المقترنة (Conjugated) في تركيبها، بحيث إن الأواصر بين ذرات الكربون تتعاقب بين المفردة والمزدوجة. وتحتوي كل أصر مزدوجة على أصرة كيميائية قوية تسمى سيجما بالإضافة الى أصرة اضعف تسمى أصرة باي. وعلى اية حال فإن وجود الأواصر المقترنة ليس كافياً وحده لأن تصبح المادة البوليمرية موصلة كهربائياً، بل يتطلب حقن حاملات شحنة على شكل الكترولونات أو فجوات، وهذا ماتحققه عملية التطعيم. إن دور التطعيم هنا هو إما إزالة أو إضافة الكترولونات الى البوليمر. فعلى سبيل المثال، فإن اليود ( $I_2$ ) عند اضافته للبوليمر يكتسب الكترولوناً ليتحول الى ايون ( $I_3^-$ ). فإذا أزيل الكترولون من قمة حزمة التكافؤ لبوليمر مثل بولي استيلين أو بولي بايرول، فإن الفجوة المتولدة سوف لن تكون لها حرية الحركة بشكل تام كما هو متوقع من نظرية الحزم الكلاسيكي. أما إذا أزيل الكترولون من ذرة كربون فإن ايوناً موجباً يسمى بولارون

(polaron) سوف يتولد وتكون لهذا الايون تحركية عالية في سلسلة البولي استيلين مما يسبب نقل الشحنة كما في الشكل(3-1)، ويتطلب ذلك درجة تطعيم عالية.



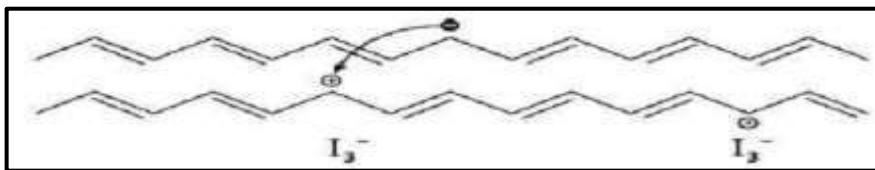
الشكل(3-1) الجذر الحر الموجب او البولارون المتكون من ازالة الكترون واحد من ذرة كاربون مع بيان لحركة البولارون

اذا ازيل الكترون ثانٍ من مقطع البوليمر المؤكسد فلما ان يتولد بولارون آخر او يتكون بولارون ثنائي اذا كان الالكترون المزال هو من نفس البولارون الاول. ان هذين البولارونين سوف يتحركاً بشكل مستقل، بل على شكل زوج شبيهه بزوج كوبر (cooper) في نظرية التوصيل الفائق. ومما يسهم في توصيلية البولي استيلين هو ما يسمى بعيوب الموجة المنفردة. ويبين الشكل(4-1) كيف ان تحول سلسلة بولي استيلين سز الى تركيب الترانز يولد عيباً وهذا هو جذر الحر يمكن ان يسهم في نقل الشحنة بين السلاسل المختلفة[12].



الشكل(4-1) تولد عيب موجة منفردة وحركته خلال السلسلة البوليمرية

وهناك آلية مقترحة لتفسير التوصيلية الكهربائية في البوليمرات وهي التي يوضحها الشكل (5-1) حيث ان الالكترون بين هنا يقفز بين حالتين موضعيتين لسلاسل بوليمرية متجاورة [13].



شكل(5-1) آلية قفز الشحنات بين سلاسل بوليمرية متجاورة

## 7-1- طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة Thin Films Deposition Methods

تُعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أنظمة ذات سمك قليل جداً يتراوح بين عشرات النانومترات وبضع من مايكرومتر [14] ، وترسب على مواد صلبة تعرف بقواعد الاساس (Substrate) منها الزجاجية والسليكون والبوليمرات [15].

أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة اسهاماً كبيراً في دراسة اشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر [16]، واعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [17]. ولأغشية الرقيقة تطبيقات عملية كثيرة يمكن ان نذكر منها ما يأتي:

### Electrical Applications

### - التطبيقات الالكترونية

تم استخدام الأغشية الرقيقة للأستعاضة عن كثير من أجزاء الدوائر الالكترونية التي تُعطي صفات مماثلة بكفاءة اكبر كالمقومات (Rectifiers) والمتسعات (Capacitors) والترانزستورات (Transistors) والحاسبات الرقمية (Digital Computers) [18].

### Optical Applications

### - التطبيقات البصرية

استعملت الأغشية الرقيقة في عملية التداخل المستخدمة في اجهزة الاستنساخ والتصوير الفوتوغرافي، كذلك استخدمت في طلاء العدسات والمرايا والمرشحات لبعض الاطوال الموجية ذات الموصفات الخاصة للاستفادة منها في الخلايا الضوئية (Photocells) والخلايا الشمسية (Solar cells) والكواشف (Detectors) بشكل عام [19].

ان التقدم العملي والتكنولوجي قد أسهم في تطور طرق تحضير الاغشية الرقيقة، وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء وتعددت طرق تحضير الاغشية واصبحت لكل طريقة خصوصيتها وامتيازها لتؤدي الغرض منها. أما بالنسبة الى اتباع طريقة معينة من دون اخرى في تحضير نوع معين من أنواع الأغشية فيعود ذلك الى طبيعة ونوع المادة المستعملة في تحضير الغشاء اولاً والى ظروف الترسيب من ضغط ودرجة حرارة ومعدل الترسيب لتحديد جودة الغشاء ثانياً. إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد اخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الاخر تكون معقدة [20]. وقد صنفت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بشكل عام على طريقتين هما الطرائق الفيزيائية (Physical methods) والطرائق الكيميائية (Chemical methods) [21] وكما مبين في المخطط (6-1)، ومن بين الطرق الكيميائية التي تحضر بها الأغشية الرقيقة طريقة التغطية المغزلية ( Spin coating method ) وهي الطريقة التي تم الاعتماد عليها في بحثنا.



(6-1) مخطط يوضح طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة [ 21 ]

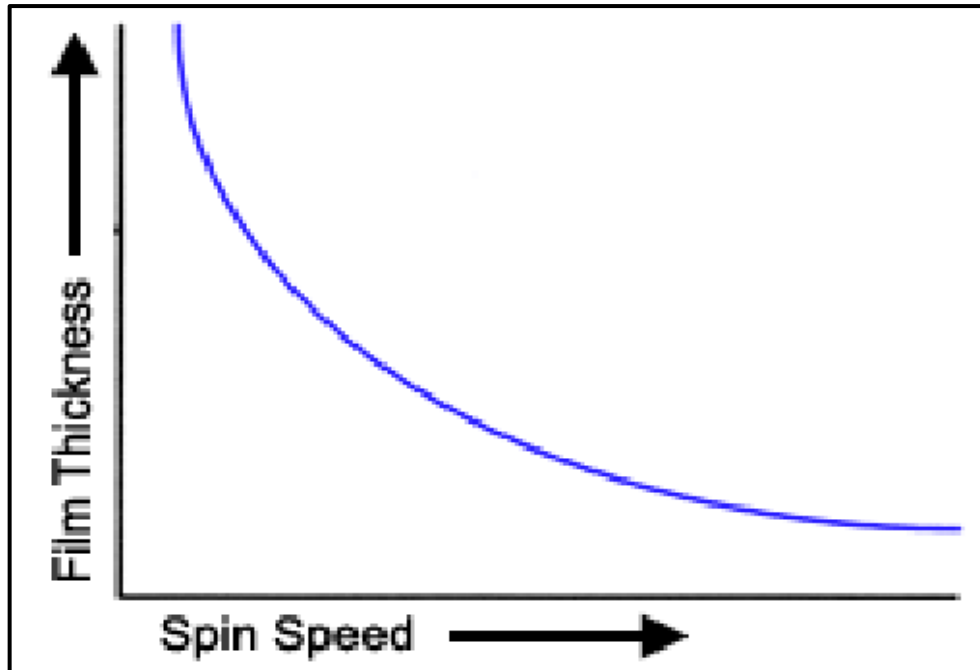
## Spin coating method

## 8-1- طريقة التغطية المغزلية

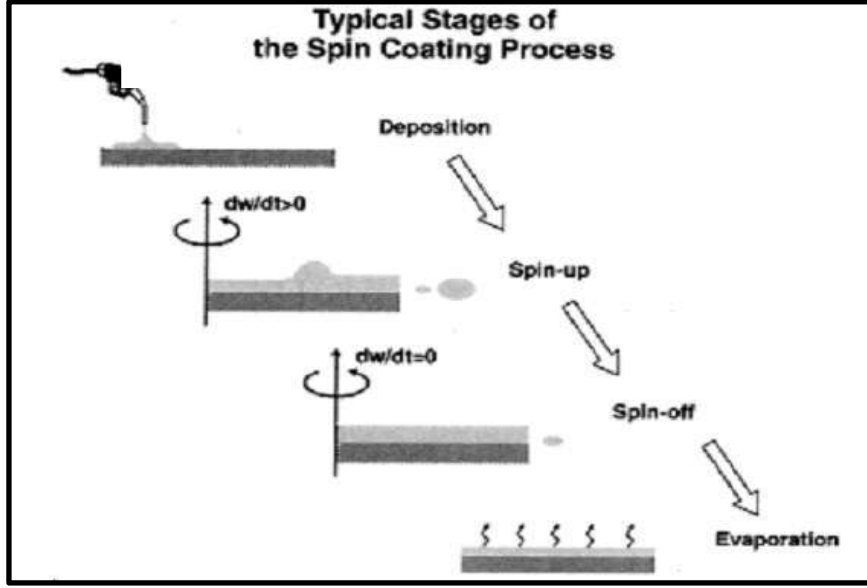
تستخدم طريقة التغطية المغزلية في تطبيقات الأغشية الرقيقة وكما مبين ذلك في مخطط (6-1) تمثل احد الطرائق الكيميائية المهمة ، وهي تتضمن ترسيب كمية قليلة من المحلول المحضر على مركز القاعدة (Substrate) او احد حافاتها ، بعدها يتم تدوير القاعدة بسرعة معينة لضمان نشر المحلول المحضر على كل القاعدة إذ يعمل تعجيل الطرد المركزي على نشر المحلول المحضر على القاعدة ، عملية تحضير الغشاء بطريقة التغطية المغزلية تعتمد على عدة عوامل منها لزوجة السائل كما في معادلة [1-1] وكذلك على الشد السطحي وسرعة البرم والفترة الزمنية للبرم، تتم عملية الطلاء من خلال ايداع المادة على الشريحة وبعدها يتم تدوير الشريحة سوف تنتشر المادة على جميع مساحة الشريحة اما سمك الغشاء المطلوب يعتمد سرعة البرم والفترة الزمنية للبرم اي كلما كانت سرعة البرم عالية والفترة زمن البرم اطول كان الغشاء المحضر اقل سمكا كما موضح في الشكل (7-1) والشكل (8-1) يوضح المراحل الرئيسية من عملية الطلاء بالتغطية المغزلية [22].

$$t = \left(\frac{\mu}{t\omega^2}\right)^{1/2} \text{-----} \quad (1-1)$$

حيث ان t: سمك الغشاء ،  $\mu$  لزوجة السائل ،  $\omega$  سرعة البرم ، t زمن الدوران.



الشكل (7-1) العلاقة بين سمك الغشاء وسرعة البرم



شكل (1-8) المراحل الرئيسية من عملية الطلاء بالتغطية المغزلية [22]

اول من استعمل هذه الطريق الباحث (Emslie) وجماعته عام 1958 [23]، وتتصف هذه الطريقة بالميزات الاتية [24] :

- a- لا تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة وسماك مختلفة .
- b- يمكن استخدامها في الظروف الجوية الاعتيادية وفي درجة حرارة الغرفة .
- c- يمكن تحضير أغشية من مواد ذات درجات انصهار مختلفة .
- d- تعد طريقة ملائمة لتحضير الأغشية البوليمرية .
- e- يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبالمساحات المطلوبة .

بالرغم من كفاءة هذه الطريقة في انتاج الأغشية الرقيقة الجيدة الا انها لا تكاد تخلو من بعض الصعوبات من حيث تجانس الغشاء الرقيق إذ تتكون جزر أو تجمعات على القواعد أو حدوث عيوب بلورية أثناء عملية إضافة القطرات من المادة المحضرة ، وأحيانا صعوبة الحصول على السمك المطلوب، يفضل ان تكون المادة المستخدمة لتحضير الغشاء ذات التصاقية عالية [24].

## Polyaniline hydrochloride

## 9-1- هيدروكلورايد البولي أنيلين

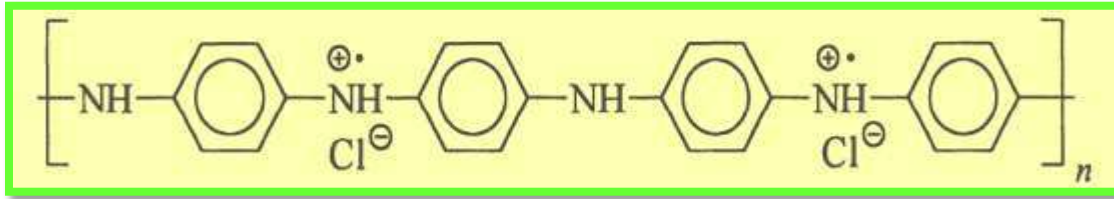
يُعد هيدروكلورايد البولي أنيلين من أهم البوليمرات الموصلة حالياً إذ تتأثر التوصيلية الكهربائية له

تأثراً كبيراً بطريقة التحضير، وتشير البحوث المنشورة الى امكانية تغيير التوصيلية الكهربائية له من  $[25] (10^{-10} - 10^2) \text{ S/cm}$ .

### 1-9-1- الخواص الكيميائية لهيدروكلورايد البولي أنيلين

#### Chemical Properties Polyaniline Hydrochloride

هيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI) هو عبارة عن بوليمر عضوي احتل المكانة الأكثر أهمية في البوليمرات الموصلة على المستوى التطبيقي، إذ ان الاستقرار غير الاعتيادية للبولي أنيلين جعلت منه مادة الكترونية فعالة جداً للبولي أنيلين تركيب فريد من نوعه مقارنة مع الانواع البوليمرية الموصلة الباقية، إذ يحتوي على ذرات نتروجين تمثل الجسر المميز في تركيبية العمود الفقري للبوليمر [26]. إن الصيغة التركيبية للبوليمر تتمثل بالشكل (9-1) [27].



الشكل (1 – 9) الصيغة التركيبية لهيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI) [27]

يحضر هيدروكلورايد البولي أنيلين من بلمرة هيدروكلورايد الأنيلين، وهيدروكلورايد الأنيلين مركب عضوي كيميائي صيغته الكيميائية (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>-HCl)، يعد هيدروكلورايد الأنيلين من المواد العضوية ذات الحلقة السادسة ويوجد زوج من الالكترونات على النتروجين من مجموعة amino مرتبطيناً بالحلقة الاروماتية لذلك يكون قاعدة ضعيفة لها القابلية على الذوبان في الماء. مادة هيدروكلورايد الأنيلين حساسة جداً للضوء لذلك يجب أن يحفظ في قنينة معتمة اللون وذات غطاء محكم [28]، تم أيضاً استخدام مادة كبريتات الامونيوم بوصفه عاملاً مؤكسداً في عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة هو مركب كيميائي غير عضوي. والصفات الكيميائية والفيزيائية لهيدروكلورايد الأنيلين وللمادة كبريتات الامونيوم مدرجة في الجدول (1-1) [29, 30].



جدول (1-1) الخواص الكيميائية والفيزيائية لهيدروكلورايد الأنيلين ومادة كبريتات الامونيوم

[29, 30].

الصفة	هيدروكلورايد الأنيلين	كبريتات الامونيوم
الصيغة الكيميائية	$C_6H_5NH_2HCl$	$(NH_4)_2S_2O_8$
الكثافة النوعية	$1.02 \text{ g/cm}^3$	$1.98 \text{ g/cm}^3$
الوزن الجزيئي	$129.59 \text{ g/mol}$	$228.2 \text{ g/mol}$
الحالة التي يتواجد بها المونمر	مسحوق بلوري ابيض	مسحوق بلوري ابيض
درجة الأنصهار	$(198-200)^\circ C$	$120^\circ C$

يمكن أن يتواجد هيدروكلورايد البولي أنيلين بتراكيب مختلفة أي عندما يكون مؤكسد تام فإنه سوف يحتوي على جزء (Quinoid) فقط ويسمى البولي أنيلين في هذه الحالة (Pernigraniline Base) ويكون غير مستقر وذا لون أسود وتوصيلية قليلة، وعندما يكون مختزل تام فإن البولي أنيلين يحتوي على (Benzoniod) فقط ويطلق عليه قاعدة ليسو أميرلدين (Lecoemeraldin) ويكون عديم اللون وغير موصل ويتكون من أختزال قاعدة الأميرلدين في الوسط القاعدي، أما عندما يحتوي على الجزئين (Quinoid) و (Benzoniod) وعندئذ يطلق عليه قاعدة الأميرلدين (Emeraldin Base) ويكون نصف مؤكسد ونصف مختزل ذا لون أزرق وغير موصل ويذوب في المحاليل العضوية، عند تشويب قاعدة الأميرلدين بالحامض نحصل على بوليمر موصل ذي لون أخضر ولا يذوب في المذيبات العضوية ويسمى بملح الأميرلدين (Emeraldin Salt) [31].

### 1-9 -2 الخواص الفيزيائية لهيدروكلورايد البولي أنيلين

#### Physical Properties of Polyaniline Hydrochloride

يعد البولي أنيلين من البوليمرات الموصلة المهمة، ومن الخواص الفيزيائية المهمة لهذا البوليمر هي تغيير التوصيلية من العازل الى الموصل التي تعتمد على ظروف تحضيره ومن أهمها نوع الحامض وتركيزه ودرجة حامضيته [32]. كما يمتاز هيدروكلورايد البولي أنيلين بخواص ضوئية مهمة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية حيث يمكن استخدامها في خلائط بوليمرية لعمل ثنائيات باعثة

للضوء [33]. وكذلك فإن درجة الحرارة لها تأثير مهم على البوليمر المحضر، إذ إن إجراء البلمرة في درجة الحرارة الواطئة يؤدي إلى تكوين بوليمر ذو توصيلية عالية مقارنة بتحضيره في درجات الحرارة العالية. ولتركيز المونيمر تأثير كبير على التوصيلية الكهربائية وذلك لمساعدته في تخفيف درجة التشابك وتكوين بوليمر خطي [34]. وتتراوح فجوة الطاقة لهذا البوليمر بين  $(2.5 - 4.1) \text{ eV}$  [35]. ويعتبر البولي أنيلين هيدروكلورايد من البوليمرات ذات الخواص الميكانيكية الضعيفة لذلك يمكن عمل خلائط بوليمرية (Polyblends) من هيدروكلورايد البولي أنيلين والمواد البوليمرية العازلة لتحسين الخواص الميكانيكية لهيدروكلورايد البولي أنيلين مثل البولي أنيلين مع (PVC-PMMA) [36].

### 3-9-1- بعض الاستخدامات التطبيقية لهيدروكلورايد البولي أنيلين

#### Some Applied Uses of Polyaniline Hydrochloride

ونظراً للأهمية المتزايدة لهذا البوليمر في المجالات الصناعية التطبيقية ندرج في ادناه بعضاً من التطبيقات الشائعة لهذا البوليمر:

- 1- يدخل هيدروكلورايد البولي أنيلين في صنع الخلايا الشمسية من خلال ترسيبه على شرائح (n - Si) بعد تشويبه بحامض (HCl) للحصول على توصيلية عالية [37].
- 2- يمكن استخدامه كمتحسس كيميائي (Portable Chemical Sensor)، وذلك بملاحظة التغير في مقاومة هيدروكلورايد البولي أنيلين عند تعرضه لمحلول مائي من الامونيا، كما ان الاغشية الرقيقة من خلائط البولي أنيلين والبولي بايرونول تُعد متحسسات جيدة للبخرة الهيدروكربونية [38].
- 3- يمكن استخدامه كأقطاب في البطاريات القابلة للشحن لأمكانية تشويبه وأزالة التشويب بسهولة [39].
- 4- يستخدم في طبع الألواح الكهربائية للحصول على الواح خرائط الاجهزة الكهربائية المختلفة نتيجة للتوصيلية العالية لهيدروكلورايد البولي أنيلين [40].
- 5- يستخدم كدروع واقية للحماية من الأشعة الكهرومغناطيسية ( Electromagnetic Radiation Shielding ) ، اذ يستخدم هيدروكلورايد البولي أنيلين لوحده او مع خلائطه لإمتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية وبضمنها الموجات القصيرة وأشعة الرادار والأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية وأشعة الـ UV [41].
- 6- انتاج مواد جديدة ذات صفات خاصة من الأحبار، الأصباغ المستخدمة للرسم، والأصباغ المستخدمة في الطلائع، واللواصق، والأغشية الشفافة الموصلة للكهربائية [42].

7- عمل ثنائي باعث للضوء (Light Emitting Diode) باستخدام هيدروكلورايد البولي أنيلين نوع P-Type ويرسب على طبقة من (Porous Silicon) [33].

8- أستخدم هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر بطريقة كهروكيميائية في حماية الحديد من التآكل [43].

## 1-10 خصائص المواد المستعملة بالتشويب Used Dopant Properties

### 1-10-1 معدن القصدير chloride Metal

كلوريد القصدير مركب كيميائي له الصيغة  $\text{SnCl}_2$ ، ويكون على شكل بلورات بيضاء، استخدم هذا المركب للحصول على عنصر القصدير اي بعد المعاملة المختبرية سوف يتبخر الكلور ونحصل على عنصر القصدير، وهو فلز لامع ذو صلابة منخفضة وقابلية عالية للطرق والسحب، ينتمي الى عناصر الزمرة الرابعة. للقصدير نوعان من المركبات هما : القصديروز ( $2^+$ ) والقصديريك ( $4^+$ ) ، والشكل الاعتيادي للقصدير مستقر في درجات الحرارة الاعتيادية ويسمى بالقصدير الابيض وهو فلزي، وهناك نوع آخر يسمى بالقصدير الرمادي ويكون مستقرا في درجات حرارة اقل من ( $13^\circ\text{C}$ ) إذ انه اقل كثافة وهو لافلزي، والجدول (1 – 2) يبين الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر القصدير [44].

### الجدول (1 – 2) يبين الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر القصدير [44]

Sn	الرمز الكيميائي
118.6 g/mol	الوزن الجزيئي
$11.3 \text{ g/cm}^3$	الكثافة
$327^\circ\text{C}$	نقطة الانصهار
$1735^\circ\text{C}$	نقطة الغليان
يذوب في الإيثانول والأسيتون والإيثر	الذوبانية
نظام بلوري رباعي	البنية البلورية
140 Pm	نصف القطر الذري
50	العدد الذري
4 ، 18 ، 18 ، 8 ، 2	توزيع الإلكترونات لكل غلاف تكافؤ

## 1- 10- 2- معدن الخارصين

## Zinc Metal

كلوريد الزنك مركب كيميائي له الصيغة  $ZnCl_2$ ، ويكون على شكل بلورات بيضاء، استخدم هذا المركب للحصول على عنصر الزنك اي بعد المعاملة المختبرية سوف يتبخر الكلور ونحصل على عنصر الزنك، وهو فلز لامع ذو لون ابيض مائل للزرقة يمثل احد عناصر السلسلة الأولى في الفلزات الانتقالية وذلك لوجود مدارات فارغة بالمدار d، عدده الذري (30)، وهو العنصر الاول في المجموعة (12) من الجدول الدوري. بالاضافة الى ان الزنك من بين (24) عنصرا الأكثر وفرة على القشرة الارضية كما لدية خمسة نظائر مستقرة، يمتاز بتركيبه السداسي ومعدل المسافة بين ذرتين ( $2.65 \text{ \AA}$ ) ويحتوي طيف الانبعاث على مئات من الخطوط الطيفية لكن عدداً من الخطوط القوية تكتسب اهمية كبيرة في التحليلات الطيفية ، والطول الموجي الذي يظهر والذي يمكن من خلاله الاستدلال على وجود الزنك هو ( $2.1385 \text{ \AA}$ )، والجدول (1 – 3) يبين الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الزنك [45].

## الجدول (1 – 3) يبين الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الخارصين [45]

Zn	الرمز الكيميائي
65.38 g/mol	الوزن الجزيئي
$7.133 \text{ g/cm}^3$	الكثافة
$692.58^\circ\text{C}$	نقطة الانصهار
$1180^\circ\text{C}$	نقطة الغليان
يذوب في الحوامض	الذوبانية
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
1.34Pm	نصف قطر ذري
30	العدد الذري
2، 8، 18، 2	توزيع الإلكترونات لكل غلاف تكافؤ

## 11-1- الدراسات السابقة

## Literature Survey

سوف نتناول في هذه الفقرة الدراسات السابقة لهيدروكلورايد البولي أنيلين من حيث التحضير واستخدامه كمتحسس للغازات ودراسة الخواص التركيبية والبصرية.

- قام الباحث (Yomen Atossi) وجماعته [46] عام (2008) بتحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين كيميائياً بواسطة الجذور الحرة باستخدام مونمر هيدروكلورايد انيلين وكبرينات الامونيوم في درجة الغرفة، تم اجراء فحص (FT- IR) وظهرت حزم الامتصاص  $\text{cm}^{-1}$  (1145,1210,1304,3100) وكذلك تم اجراء فحص الخواص البصرية حيث ظهرت ثلاث حزم امتصاص (300,400,550)nm.
- قام الباحثان (شذى وسامي) [47] عام (2013) بتحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين والمشوب بحامض HCl بطريقة البلمرة الكيميائية، تم تشخيص (FT-IR) البوليمر المحضر حيث ظهرت ثلاث حزم امتصاص  $\text{cm}^{-1}$  (1501,1592,3369).
- قامت الباحثة (Ashwaq) وجماعتها [48] عام (2014) بتحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين بالطريقة الكهروكيميائية، وتم تشخيصه بطيف الاشعة تحت الحمراء حيث ظهرت حزم الامتصاص  $\text{cm}^{-1}$  (1303,1328,1610,2850,3030,2875)، وتم دراسة الخواص التركيبية حيث بينت النتائج ان البوليمر ذات تركيب متعدد التبلور وتم دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة حيث بينت زيادة في قيمة الامتصاصية عند الاطوال الموجية القصيرة، اما فحص (SEM) تظهر ان الغشاء متجانس وبدون فجوات .
- أستطاع الباحث (M.Matsuguchi) وجماعته [49] عام (2002)، باستخدام هيدروكلورايد البولي أنيلين بوصفه متحسساً لغاز الامونيا في درجة حرارة الغرفة، وجد ان قيمة المقاومة تزداد بمرور الزمن وتوصلية البوليمر تنخفض ايضا تم قياس التحسسية عند درجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (30,50) حيث قيمتها تقل بزيادة درجة الحرارة.
- تمكن الباحث (Mo-chen Liu) وجماعته [50] عام (2009) من استخدام هيدروكلورايد البولي أنيلين كمتحسس لغاز الامونيا وتم قياس المقاومة في تراكيز مختلفة في درجة حرارة الغرفة، حيث وجد ان المقاومة تزداد بزيادة تركيز الامونيا ووجد ان زمن الاستجابة (60sec) اما زمن العود هو (330sec).
- قام الباحث (Jozef) [51] عام (2015) باستخدام (PANI/TiO<sub>2</sub>) كمتحسس لغاز الامونيا حيث تم قياس المقاومة في تراكيز مختلفة (5,10,50,100)ppm وجد ان قيمة المقاومة تزداد بزيادة تركيز الامونيا.

- أستطاع الباحث (Akanksha Mento) [52] عام (2017) من تحضير اغشية (PANI/ZnO) وبالنسب الوزنية (2%,4%,6%)wt، تم دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة حيث ظهرت ثلاث قمم امتصاص (322,426,750)nm وكذلك زيادة قيمة الامتصاصية بزيادة نسب التسويب ، كذلك بينت مورفولوجية السطح ان الاغشية متجانسة .
- كما قام الباحث (Zhang) وجماعته [53] عام (2006) باستخدام هيدروكلورايد البولي أنيلين بوصفه متحسناً لغاز الأمونيا وذلك بتحضير غشاء هيدروكلورايد البولي أنيلين بالطريقة الكهروكيميائية بتشويبه بمادة (Single – Walled Carbon nanotubes) (SWCNT) إذ سلط الغاز بتراكيز مختلفة تتراوح من (50ppb – 15ppm) ولوحظت زيادة بالمقاومة الكهربائية من  $(5.5 \times 10^5 - 7 \times 10^5) \Omega$ .
- قامت الباحثة (Roza) [54] عام (2008) بتحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين – بولي فاينيل الكحول بطريقة كيميائية، وقد تمت دراسة الخواص البصرية إذ اظهرت النتائج ان البولي أنيلين – بولي فاينيل الكحول يمتلك قمتي امتصاص (336.8,621.05) ويعود السبب الى امتلاك البوليمر طبيعة عالية في تعاقب الاواصر المزدوجة في طيف الامتصاص .
- أستطاعت الباحثة (Rounq) و (Satar) [55] عام (2009) تحضير أغشية بوليمرية من هيدروكلورايد البولي أنيلين المشوب بحامض الفورميك وبنسب حجمية تتراوح (5%-40%) بالطريقة الكيميائية وتم دراسة الخصائص البصرية وتم حساب فجوة الطاقة المباشرة ولوحظ ان قيمتها تقل كلما زادت نسبة التشويب، كما تم تشخيص الأغشية المحضرة بواسطة الأشعة السينية (X-ray) أذ أظهرت النتائج التركيب العشوائي (amorphous) للأغشية المحضرة.
- كما قام الباحث (Belkacem) وجماعته [56] عام (2010) بتحضير اغشية من هيدروكلورايد البولي أنيلين والمشوب بمادة الايبوكسي عبر طريقة الطلاء بالبرم وسماك مختلفة  $\mu\text{m}$  (50,100,300) وتمت دراسة طبوغرافية السطح باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) حيث بينت الصور هنالك زيادة في خشونة السطح ويكون توزيع الجسيمات منتظم.
- تمكن الباحث (Kareema) [57] عام (2013) بتحضير مادة البولي أنيلين المشوب بحامض الباراتلويين سلفونك بالطريقة الكيميائية، رسبت على قواعد من الزجاج والالمنيوم بواسطة الطلاء بالبرم، درست الخواص البصرية حيث تشير النتائج الى حدوث انتقالات الكترونية مباشرة بفجوة طاقة حوالي (2.5 eV) .
- درست الباحثة (Ashwaq) وجماعتها [58] عام (2014) الخواص التركيبية والبصرية لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين والمحضرة بطريقة بلمرة الاكسدة الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة، رسب البوليمر على قاعدة زجاجية وبسمك (900 nm)، حيث لاحظت الباحثة ان الاغشية متعددة

التبلور (polycrystalline) ومن النوع رباعي (Tetragonal) وباتجاهية سائدة (101)،(110) (211)،(200). اما قيمة الامتصاصية فانها تزداد عند الاطوال الموجية القصيرة نتيجة لحدوث انتقالات الكترونية .

## Aim of The Work

## 1-12- الهدف من البحث

يهدف هذا البحث الى تحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين بالطريقة الكيميائية ثم تشخيص المادة المحضرة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة السينية (X-ray) ، وتحضير غشاء رقيق من مادة هيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI-HCl) النقي والمشوب بالخارصين (Zn) والقصدير (Sn) وبنسب حجمية (3% ، 6% ، 9%) بطريقة التغطية المغزلية (Spin Coating) ودراسة تأثيره على الخصائص التركيبية والبصرية وذلك للحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة وتحسين صفاته الفيزيائية ودراسة امكانية استخدامها كمتحسسات غازية.

# الفصل الثاني

## الجزء النظري



## 2-1- المقدمة

## Introduction

تناول هذا الفصل وصف عام للجزء النظري لموضوع البحث، إذ يستعرض الصفات الفيزيائية لأشباه الموصلات العضوية وما يتعلق بالتركيب البلوري الذي يرتبط بترتيب الذرات في المادة والمفاهيم الفيزيائية والعلاقات الرياضية والقوانين المستخدمة في تفسير النتائج .

## 2-2- أشباه الموصلات العضوية

## Organic Semiconductors

تصنف المواد الصلبة بشكل عام من حيث توصيليتها الكهربائية الى مواد موصلة (Conducting Materials) ، ومواد شبه موصلة عضوية (Organic Semiconductors) ومواد عازلة (Insulating Materials)[59].

شبه الموصل العضوي النقي يصبح موصلاً عند زيادة درجة الحرارة إذ ستزيد من انتقالية حوامل الشحنة وكذلك تزداد الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية فتزداد التوصيلية، بينما يصبح شبه الموصل العضوي عازلاً عند اقتراب درجة حرارته من الصفر المطلق إذ يتعذر تحفز حوامل الشحنة حرارياً [59]. وبصورة عامة يمكن اجمال مميزات أشباه الموصلات العضوية بالنقاط الآتية [60،61]:

- 1- شبه الموصل العضوي النقي يمتلك توصيلية ذاتية من خلال صفة التعاقب المنتظم للأواصر المزدوجة والمفردة يؤدي الى عدم تمركز الالكترونات وبالتالي يقل جهد التأين مما يسهل حركة الالكترونات على السلسلة البوليمرية وكذلك يعطي ألفة الكترونية عالية فتزداد توصيليتها الكهربائية .
- 2- اشباه الموصلات العضوية تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب، اي ان اعتماد توصيليتها الكهربائية على درجة الحرارة معاكس لما هو عليه للمعادن إذ تقل مقاومة شبه الموصل العضوي مع زيادة درجة الحرارة.
- 3- المواد شبه الموصلة العضوية حساسة للضوء، اي ان مقاومة شبه الموصل العضوي تتغير عند التعرض لضوء ذي طول موجي مؤثر، حيث يتم تهيج الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل او الى مستويات وسط فجوة الطاقة تدعى (Soliton-Polaron).
- 4- تزداد توصيلية شبه الموصل العضوي عند تسليط مجال كهربائي عليه حيث يعمل على توجه حوامل الشحنة الموزعة بصورة عشوائية باتجاه معين وتزداد سرعتها فتزداد التوصيلية .
- 5- القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذا المواد عالية بالمقارنة مع تلك التي تنتج عن المعادن.

- 6- تمتلك اشباه الموصلات العضوية توصيلية كهربائية موجبة (p) عندما يستجيب البوليمر للعوامل المؤكسدة أو توصيلية كهربائية سالبة (n) عندما يستجيب البوليمر للعوامل المختزلة.
- 7- تؤدي الشوائب دوراً كبيراً في تقليل المقاومة الكهربائية لشبه الموصل العضوي .

## Structure of Solid Materials

## 2-3- تركيب المواد الصلبة

يمكن أن تصنف المواد الصلبة تبعاً لتركيبها البلوري الى المواد البلورية (Crystalline materials) و المواد العشوائية (Amorphous materials)[62].

## Crystalline Materials

## 2-3-1- المواد البلورية

تنقسم المواد البلورية إلى :

## Single Crystal Materials

## a- مواد احادية التبلور

هي عبارة عن مجموعة من الذرات المتجمعة والمرتببة بشكل دوري ذات ترتيب هندسي منتظم مكونة تشكيلة ثلاثية الابعاد وبذلك فهي تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry) [62] ، ويمكن عدُّ تركيبها ناتجاً عن تكرار نموذج هندسي يدعى بوحدة الخلية (Unit Cell)، إذ يمتاز تركيبها بالترتيب المنتظم الدوري ذي المدى الطويل (Long range order) [63].

## Polycrystalline Materials

## b- مواد متعددة التبلور

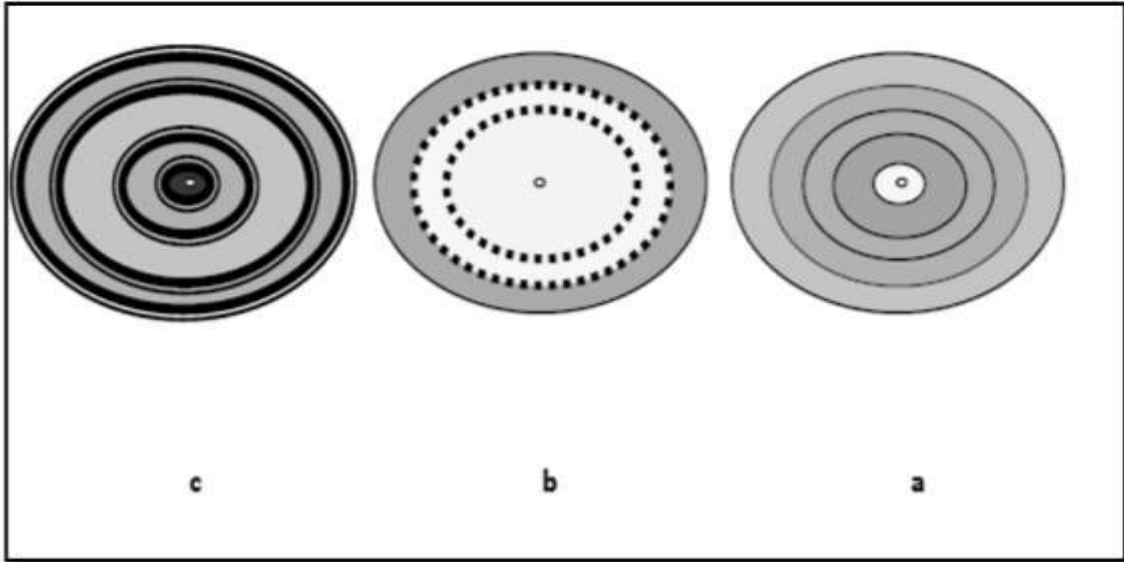
هي عبارة عن مجموعة من البلورات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من الذرات وتدعى هذه البلورات بالحببيات (Grain) التي تمتلك كل منها على حدة ترتيب المدى الطويل، لكن الحبيبات ككل تمتلك ترتيب المدى القصير (Short-range order) لان الحبيبات تتجه بشكل شبه عشوائي نسبة الى بعضها البعض مما يجعل خواص مواد متعددة التبلور متكافئة الاتجاهات (Isotropic) خلافاً لاحادية التبلور التي غالباً ما تكون خواصها غير متكافئة الاتجاهات (Anisotropic)، وتدعى سطوح التقاء الحبيبات البلورية بعضها مع بعض والتي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بحدود الحبيبات (Grain Boundaries) وتكون اشباه الموصلات المتعددة التبلور اقل استقراراً ثرموديناميكياً من احادية التبلور، لان الطاقة الداخلية الحرة الدنيا تتحدد بطاقة حدود الحبيبات [64].

## Amorphous Materials

## 2-3-2- المواد العشوائية

يمتاز تركيبها بالترتيب القصير المدى، إذ تترتب بشكل عشوائي لذلك لا تمتلك التماثل الموجود في المواد البلورية ولا يمكن عد تركيبها تكراراً لوحدة الخلية [65]، كما موضح في الشكل (a-1-2) [66]. ومن دراسة انماط الحيود الناتجة عن تشتت الاشعة السينية من المواد، يمكن تمييز المواد البلورية من

العشوائية، إذ ان نمط الحيود يكون على شكل نقاط مضيئة حادة في المواد احادية التبلور كما في الشكل (b-1-2) وعلى شكل حلقات رقيقة ذات اضاءة حادة متداخلة ومتحدة المركز في المواد متعددة التبلور كما في الشكل (c-1-2) وعلى شكل حلقات عريضة ضعيفة الاضاءة ومتحدة المركز كما في الشكل a- (1-2) وان حدة اضاءتها تخفت تدريجياً وتخفتي سريعاً مع زيادة زاوية الحيود للمواد العشوائية .



الشكل (1-2) حيود الأشعة السينية (XRD) لاغشية رقيقة (a) عشوائية

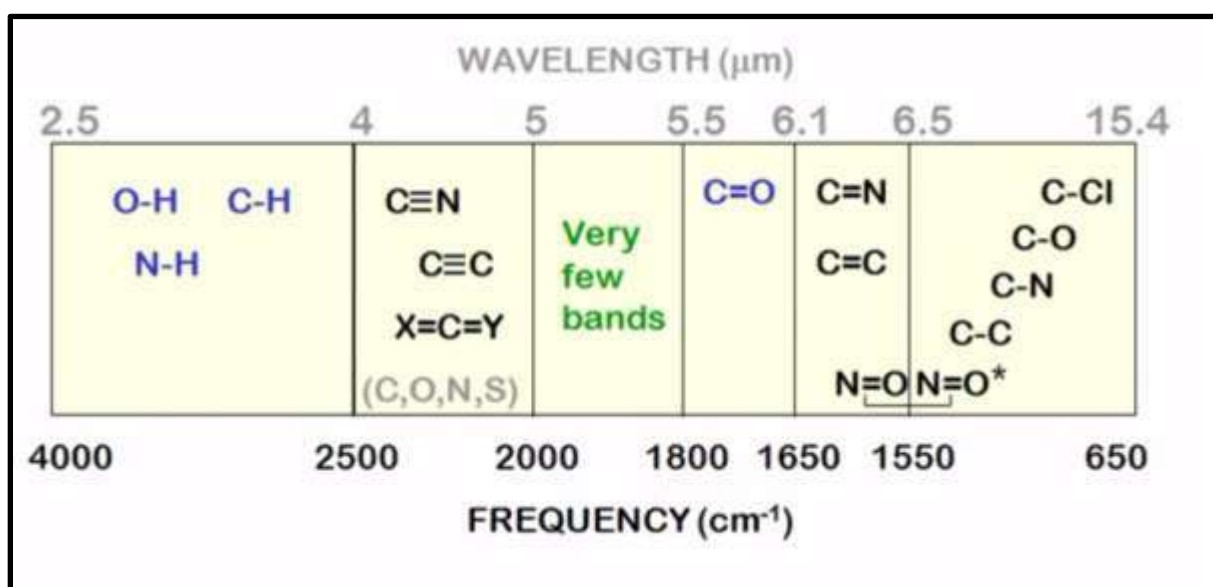
(b) احادي التبلور (c) متعدد التبلور [66]

أن مفهوم التبلور في البوليمرات يختلف عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة العضوية أو اللاعضوية التي تترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنظمة، إذ ذلك لا يحصل في البوليمرات بسبب وجود بعض التفرعات التي تعيق تكون التراكيب البلورية وضخامة الوزن الجزيئي، فالمقصود بالتبلور في البوليمرات هو إمكانية ترتيب أجزاء السلاسل في بعض البوليمرات وتكوين تراكيب منتظمة (Regular Structure) تدعى بالمناطق البلورية، فعلى هذا الأساس لا يوجد بوليمر متبلور كلياً، عليه نعني بالبوليمر المتبلور (Crystalline Polymer) الذي يحتوي على نسب عالية من التراكيب البلورية [1].

#### 4-2 - طيف الاشعة تحت الحمراء

الاشعة تحت الحمراء هي اشعة كهرومغناطيسية تأتي بعد الاشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (micro wave) . ان امتصاص المركب العضوي للاشعة تحت الحمراء يزودها بطاقة يمكن ان تؤثر في حركة الجزيئة الدورانية والاهتزازية معاً . جهاز الـ(FT-IR) يتحسس شدة الامتصاص والطول الموجي الذي يحصل للجزيئة ثم تظهر حزم تمثل هذه الامتصاصيات والتي يمكن معرفة مواقعها اما من

الطول الموجي  $\mu\text{m}$  (0.78 - 100) او العدد الموجي  $\text{cm}^{-1}$  (100 - 4000) وان الجزء الذي يهتم من هذا الشعاع في مجال الكيمياء العضوية ذو عدد موجي يتراوح بين  $\text{cm}^{-1}$  (666- 4000). هناك نوعان من الترددات الاهتزازية الجزيئية: مط (stretching) وحنى (bending) فاهتزازات المط هو حركة ايقاعية على طول محور الاصرة بحيث ان المسافة الذرية البينية تزداد او تقل . اما اهتزاز الحنى فيمكن ان يتكون من تغير في زاوية الاصرة بين اصرتين بذرة مشتركة او حركة مجموعة من الذرات بالنسبة لبقية الذرى دون حركة الذرات في المجموعة الواحدة بالنسبة للآخرى [8]. والشكل (2-2) يوضع مناطق الامتصاص لتحديد هوية المادة.



الشكل (2-2) مناطق الامتصاص لتحديد هوية المادة

## Structural Properties

## 2-5- الخصائص التركيبية

تُعد الخصائص التركيبية وسيلة مهمة لدراسة التركيب البلوري للأغشية الرقيقة ويتم ذلك من خلال استخدام حيود الأشعة السينية .

## X- Ray Diffraction

## 2-5-1- حيود الأشعة السينية

جرت العادة على استخدام الأشعة السينية (X-rays) للتعرف على التركيب البلوري لمادة ما والأطوار البلورية الرئيسية ودراسة الترتيب الذري والإتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة. ولقد استطاع العالم الانكليزي براك (Bragg) في عام (1913) من ايجاد علاقة رياضية مهمة

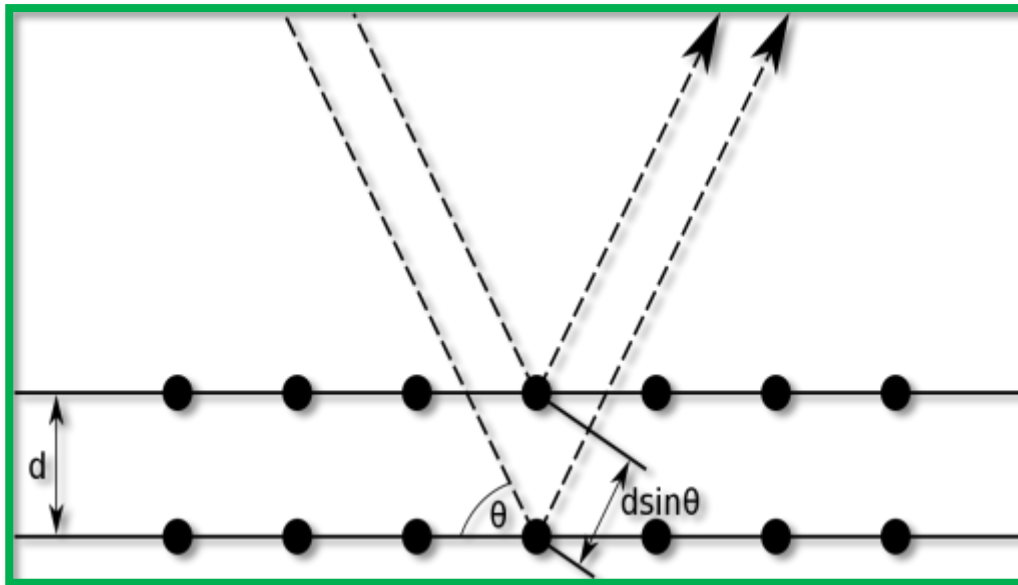
لتعيين المسافة البينية بين المستويات البلورية باستخدام الأشعة السينية والصيغة الرياضية لقانون براك للحيود (Bragg's Law) هي [67] :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1 - 2)$$

اذ ان  $d$  : المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين،  $\theta$ : زاوية الحيود ،  $n$  : عدد صحيح (1,2,3.....) ،  $\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

انعكاس براك يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي في المعادلة (2 - 1) المستخدم للحصول على انعكاس من مستوى لها احداثيات  $(hkl)$  اصغر او مساوي لضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين وكما موضح بالشكل (2-3) ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية اي ان شرط براك للانعكاس هو  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  [68] .

ويعد استخدام الأشعة السينية لدراسة البنية البلورية من أسهل الطرائق للحصول على نمط حيود الأشعة السينية (XRD) الذي يحدث عند تحقق قانون براك. تم تصميم بعض الطرائق التجريبية كطريقة لاوي (Laue Method)، طريقة تدوير البلورة (Rotating- Crystal Method)، طريقة تذبذب البلورة (Oscillating- Crystal Method)، وطريقة المسحوق (Powder Method)، وجميع هذه الطرائق مبنية على أساس تغير ( $\lambda$ ) بشكل مستمر أو تغير ( $\theta$ ) باستمرار في أثناء التجربة [60].



الشكل (2-3) المستويات البلورية وقانون براك [69].

## Structure parameters

## 2-5-2- الملمات التركيبية

إن معرفة العوامل التركيبية الخاصة بأى مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة .

### Lattice Constant

### 2-5-2-1- ثابت الشبكة (a<sub>0</sub>)

يحسب ثابت الشبكة بالنسبة للتركيب احادي الميل (Monoclinic) بموجب العلاقة الآتية [60]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right) \quad (2-2)$$

إذ إن: (hkl) تمثل معاملات ميلر

(a,b,c) تمثل ثوابت الشبكة ، حيث ان (a≠b≠c) ، (α=γ=90°≠β)

### Average Grain Size

### 2-2-5-2- معدل حجم الحبيبي (D<sub>av</sub>)

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي باستخدام معادلة شيرر [70]:

$$D_{av} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-2)$$

إذ: (β) عرض المنحني عند منتصف القمة (Full width at half maximum) بالوحدات النصف قطرية (Radian)، زاوية براك (θ)، ثابت تشكيل الشبكة (k) ثابت شيرر) ويساوي (0.94) ، (λ) الطول الموجي للأشعة .

### Texture Coefficient

### 2-2-5-3- عامل التشكل (T<sub>c</sub>)

يمثل عامل التشكل وصفاً للاتجاه السائد لمستوي البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور ، ويمكن إيجاد عامل التشكل وفق العلاقة الآتية [71]:

$$T_c = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1}\sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (4-2)$$

إذ إن: I(hkl) : الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl).

I<sub>0</sub>(hkl) : الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذة من البطاقة القياسية (ASTM).

N: تمثل عدد القمم الظاهرة في نمط حيود الأشعة السينية .

### 2-2-5-4- كثافة الإنخالات وعدد البلورات

## Dislocation Density and Number of Crystals

هي عدد خطوط الإنخلاع التي تقطع وحدة مساحة في تلك البلورة وتحسب كثافة الإنخالات باستخدام

العلاقة الآتية [72]:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (5-2)$$

يمكن حساب عدد البلورات ( $N_0$ ) لوحدة المساحة فيتم إيجادها وفق المعادلة الآتية [71]:

$$N_0 = \frac{t}{D_{av}^3} \quad (6-2)$$

إذ إن ( $t$ ) يمثل سمك الغشاء الرقيق .

### 5-2-5-2- تشوه البلورة (المطاوعة الميكروية)

#### Crystal Distortion ( microstrain)

عندما يحصل تغير في المسافة بين السطوح الذرية يحصل تشوه في البلورة مما يعني إن ( $d_{hkl}$ ) لا تكون متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة فيؤدي ذلك إلى إن يعكس كل جزء من أجزاء البلورة الأشعة السينية بزواوية تختلف عن الجزء الآخر وبالتالي فإن الإنعكاس الناتج عن أجزاء مختلفة في البلورة سيكون بزوايا مختلفة ، المطاوعة الميكروية هي نسبة التشوه للمادة اثناء نمو الغشاء اذ تنشأ من توسع او انضغاط (Compression) شبيكي ، يمكن حساب المطاوعة الميكروية ( $S$ ) من خلال العلاقة الآتية [73] :

$$strain = \frac{(d_{XRD} - d_{ASTM})}{d_{ASTM}} \quad (7-2)$$

إذ:  $d_{ASTM}$  مقدار المسافة البينية في بطاقة (ASTM) بوحدات (deg) ، ( $d_{XRD}$ ) مقدار القيم المحسوبة للمسافة البينية .

#### Surface Topography Properties

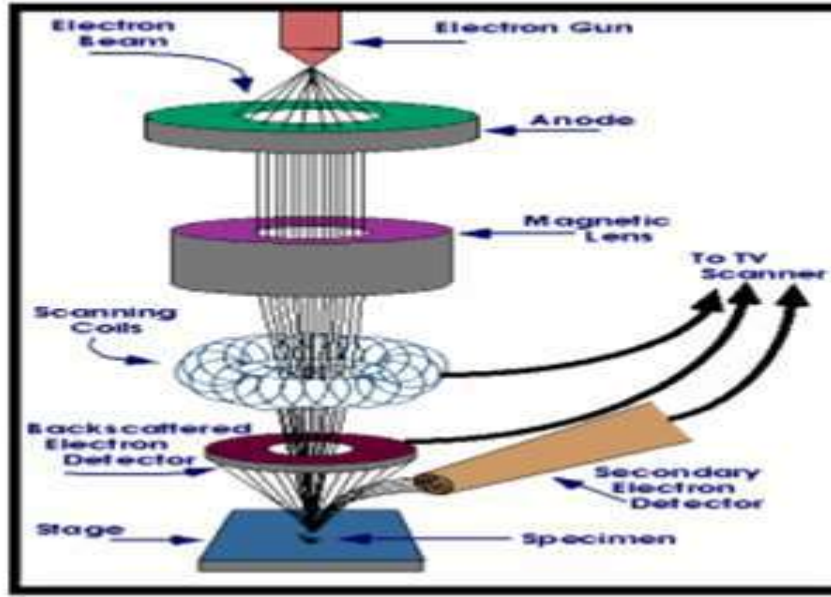
#### 6-2- خصائص طبوغرافية السطح

##### Scanning electron microscope

##### 1-6-2 - المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

يُعد المجهر الإلكتروني الماسح من أهم التقنيات العلمية في العصر الحديث، وذلك عن طريق تكوين صور مفصلة ثلاثية الأبعاد ومكبرة بدرجات تفوق تلك الناتجة عن المجاهر الضوئية، كما موضح في الشكل (2- 4) تنتج هذه الإلكترونات بواسطة المدفع الإلكتروني ويتم توجيهها للعينة ومسح سطحها ومن ثم عمل نسخة طبق الأصل تظهر على الشاشة، وبدلاً من أن يقوم الشعاع الإلكتروني بمسح سطح العينة في بعد واحد فإنه يقوم بمسح ثلاثي الأبعاد لينتج صورة ثلاثية الأبعاد بكل التفاصيل من تجاويف وخدوش وشقوق، وهذا كله يتم عندما يتم مسح الشعاع الإلكتروني سطح العينة (الذي يتم التحكم به من خلال المجال المغناطيسي) فإنه يتفاعل مع السطح وينتزع الإلكترونات من سطح العينة بشكل محدد، إذ إن هذه الإلكترونات المنتزعة يتم كشفها بواسطة الكاشف عن طريق جذب الإلكترونات المشتتة وبالاعتماد على عدد الإلكترونات التي تصل للكاشف، فإنها تسجل درجة معينة من مستوى الإضاءة على الشاشة،

وباستعمال مجسات إضافية يتم الكشف عن الإلكترونات المتشتتة بالانعكاس عن سطح العينة (backscattered) وكذلك الأشعة السينية المنبعثة من العينة [74].



الشكل (2-4) يوضح خطوات عمل جهاز (SEM) [75]

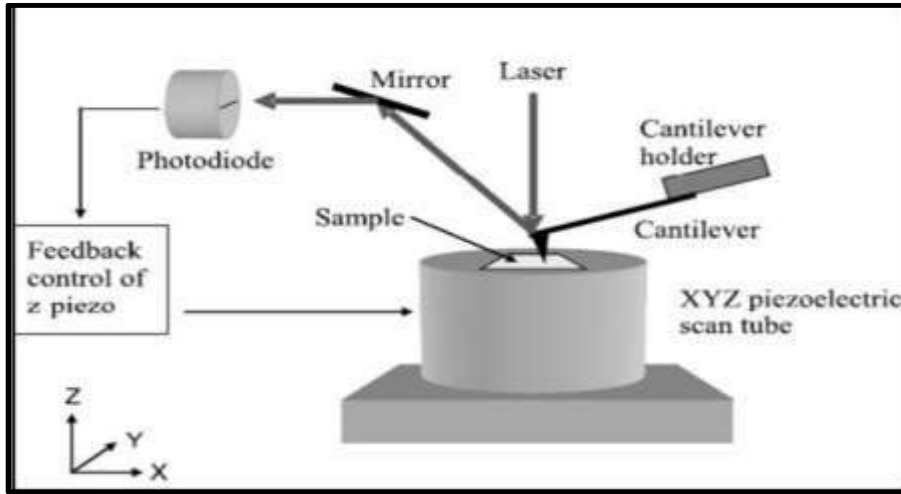
### Atomic Force Microscope

### 2-6-2 - مجهر القوى الذرية (AFM)

يستخدم مجهر القوى الذرية (AFM) لمعرفة تضاريس السطوح ويمكن من خلاله معرفة توزيع الحبيبات والأحجام الحبيبية التي تتكون منها مادة الغشاء الرقيق ومدى تجانسها ومعدل خشونة السطح للغشاء المرسب، يتألف من ذراع (Cantilever) ويتميز بمرونته العالية والمجس (Probe) وهو الجزء المتصل بطرف الذراع المكون من رأس حاد يعرف بالـ (Tip) وهو الجزء الالاق في المجس المسؤول عن فحص أسطح العينات، وكذلك يحتوي على وحدة المسح ثلاثية الاتجاهات (Piezo-electric xyz scan driver) وتقوم هذه الوحدة بتحريك سطح العينة تحت المجس في جميع الاتجاهات مما يمكن المجس من مسح سطح العينة في جميع الاتجاهات، فعندما يقترب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوة وتؤدي هذه القوة إلى انحراف الذراع ويخضع هذا الانحراف لقانون هوك، وقد تكون القوة المتبادلة من نوع قوة فاندرفالز، قوة ميكانيكية أو غيرها من أنواع القوى، تتغير قوة التفاعل بين سطح العينة ورأس المجس تبعاً لنوعية مكونات سطح العينة وخصائص سطحها، (Surface Topography) التي بدورها تغير من انحراف الذراع، ان هذا التغير يتم رصده بواسطة شعاع ليزر دقيق ينعكس من قمة الذراع وذلك بتسجيل التغير في حركة هذا الشعاع عن طريق كاشف ضوئي حساس جداً (Sensitive Photo-detector) ويتم معالجة هذه الاشارات المرسله من الكاشف الضوئي في وحدة المعالجة المركزية لإنتاج صور ثلاثية الابعاد لسطح العينة. وكذلك يزودنا بمعلومات في غاية الدقة عن خشونة السطح ومعدلها (



(RMS) بالإضافة إلى عشرات التحليلات الإحصائية المهمة [76] والشكل (2-5) يوضح تركيب مجهر القوة الذرية وآلية فحص العينات [77].



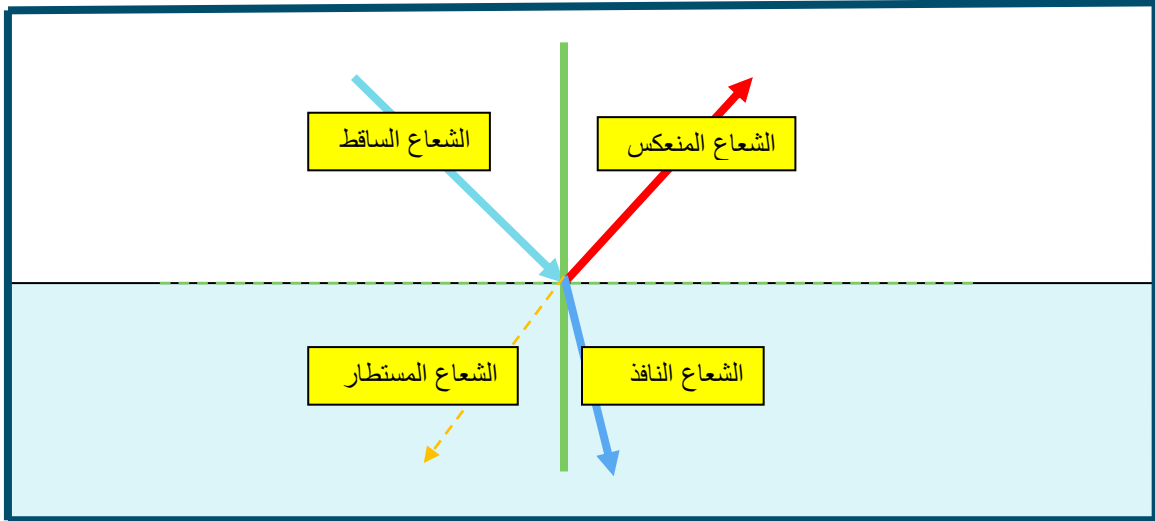
الشكل (2-5) تركيب مجهر القوة الذرية وآلية فحص العينات [77]

## Optical Properties

## 7-2- الخواص البصرية

إن الهدف من دراسة الخواص البصرية للمواد البوليمرية هو معرفة العيوب وعدم الترتيب (Disorder) وفجوة الطاقة وتردد الأنماط البصرية والسماحية والنتيجة تؤدي معرفة هذه المعلومات إلى تطبيقات صناعية ومختبرية ، وبصورة عامة فإن الخواص البصرية للأغشية الرقيقة تختلف عن خواصها البصرية في حالتها الكتلية (Bulk) والإختلاف ناتج عن التركيب الدقيق (Microstructure) .

إن معرفة أطراف الإمتصاص والنفاذية والإنعكاسية للبوليمر تساعد في تحديد خواص بصرية عدة في مديات مختلفة من الأطوال الموجية. فعند دراسة مدى الأطياف فوق البنفسجية (UV) يمكن من الإستدلال على حزم الطاقة. أما عند دراسة مدى الأطياف المرئية فإنها تعطينا معلومات كافية عن تصرف المادة للتطبيقات الشمسية [78] ، والأنواع البصرية يمكن تمثيلها بالشكل (2-6) [75].



الشكل (2-6) أنواع العمليات البصرية [75]

### Transmittance

### 1-7-2- النفاذية

يمكن تعريف النفاذية ( $T_o$ ) على إنها النسبة بين شدة الأشعة النافذة ( $I_T$ ) خلال الغشاء الرقيق إلى شدة الأشعة الساقطة عليه ( $I_o$ ) كما في العلاقة التالية [79]:

$$T_o = \frac{I_T}{I_o} \quad (8-2)$$

وتعتمد النفاذية على عوامل عدة منها سمك الغشاء ودرجة التشويب ودرجة حرارة القاعدة.

### Absorbance

### 2-7-2- الإمتصاصية

تعرف على إنها النسبة بين شدة الأشعة الممتص من قبل الغشاء ( $I_A$ ) إلى شدة الأشعة الساقطة عليه ( $I_o$ ) [80].

$$A_o = \frac{I_A}{I_o} \quad (9-2)$$

والإمتصاصية ( $A_o$ ) تعتمد على طبيعة وسمك الغشاء، وهي تمثل مقدار النقصان الحاصل في طاقة الأشعة الكهرومغناطيسي عند دخوله الى وسط معين.

### 3-7-2- الانعكاسية

### Reflectance

تعرف الانعكاسية (R) بأنها النسبة بين شدة الشعاع الساقط الى شدة الشعاع المنعكس عند الحد الفاصل بين وسطين، يمكن حساب الانعكاسية بموجب قانون حفظ الطاقة ومن خلال معرفة كل من النفاذية (T) والامتصاصية ( $A_0$ ) كآتي [80]:

$$R + T + A = 1 \quad (10-2)$$

### 4-7-2- حافة الإمتصاص الأساس

### The Fundamental Absorption Edge

يقصد بحافة الإمتصاص الأساس بأنها الزيادة السريعة الحاصلة في الإمتصاص عندما تصبح طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة، ويمكن أيضاً إن تعرف حافة الإمتصاص الأساس بأنها أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل [81]. يمكن تقسيم حافة الإمتصاص إلى ثلاث مناطق رئيسية ، كما موضح في الشكل (2 - 7) [82] وهي:

### 1-5-7-2- منطقة الإمتصاص العالي

### High Absorption Region

هي منطقة الإنتقال من المستويات الممتدة لحزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة لحزمة التوصيل، يكون مقدار معامل الإمتصاص ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) كما موضح في الشكل (2-7, A) وتعطى علاقة معامل الإمتصاص بطاقة الفوتون في هذه المنطقة وفق علاقة تاوس (Tauc) [83]:

$$(\alpha hv) = B_x (hv - E_g)^r \quad (11-2)$$

أذ أن:

$B_x$ : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$E_g$ : فجوة الطاقة البصرية.

$hv$ : طاقة الفوتون الممتص

$r$ : قيمة تعتمد على طبيعة الإنتقالات ، تأخذ القيم (1/2, 3/2) للإنتقالات المباشرة و (2, 3) للإنتقالات غير المباشرة.

### 2-5-7-2- المنطقة الأسية

### Exponential Region

هي منطقة الإنتقال من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الموضعية في قعر حزمة التوصيل وكذلك من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل كما موضح بالشكل (2-7, B) وتتراوح قيمة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بين ( $1 \leq \alpha \leq 10^4$ )  $\text{cm}^{-1}$ ، ويعطى بالعلاقة الآتية التي تسمى بعلاقة (Urbach) [83]:

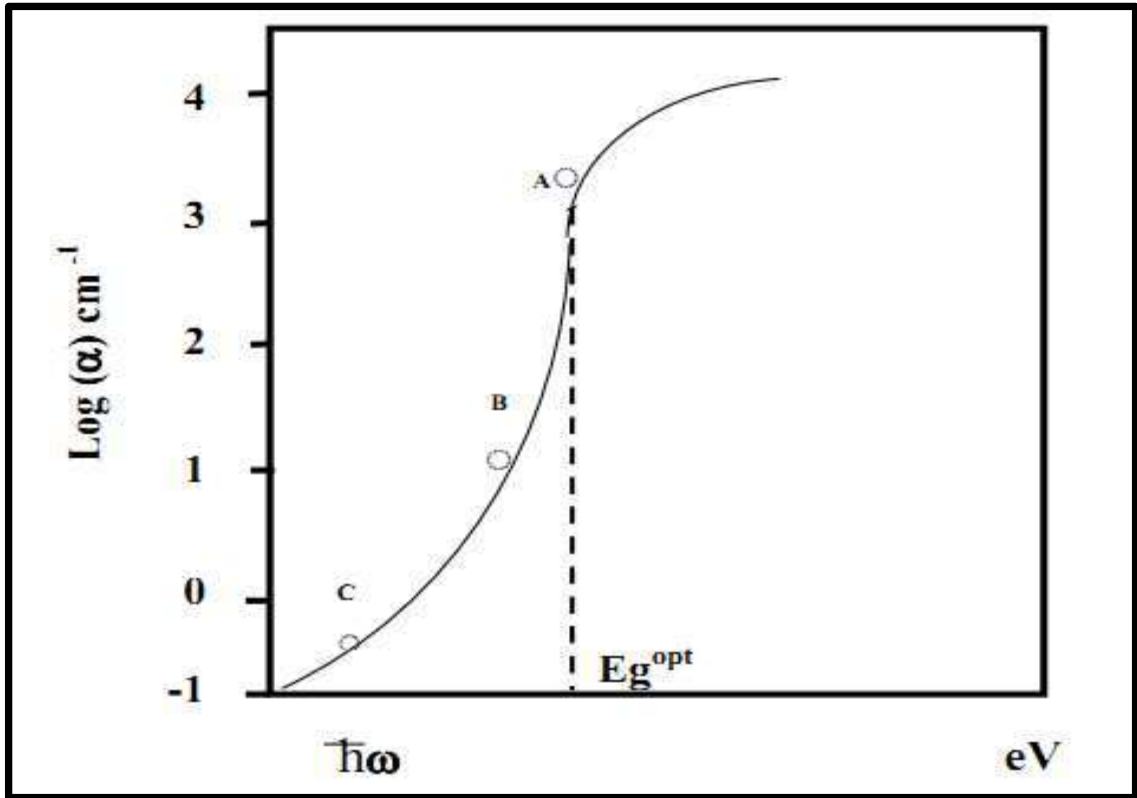
$$\alpha = B e^{hv/Et} \quad (12-2)$$

إذ إن: B: قيمة ثابتة

$E_f$ : عرض المستويات الموضعية في منطقة الفجوة المحظورة، وتكون مساوية إلى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية  $(h\nu)$  و  $(\ln \alpha)$ .

### 2-7-5-3- منطقة الإمتصاص الواطئة

تعزى هذه الحالة إلى الحالات العميقة في منتصف فجوة الطاقة الناتجة عن الشوائب والعيوب كما في الشكل (C,7-2)، ويكون الانتقال بين الذبول داخل فجوة الطاقة البصرية ويكون مقدار معامل الإمتصاص صغيراً جداً  $(\alpha < 1\text{cm}^{-1})$  [83].



الشكل (7-2) مناطق الإمتصاص البصري [82].

## 2-8- الإلكترونيات الإلكترونية

## Electronic Transitions

يوجد نوعان من الإنتقالات الإلكترونية، إنتقالات إلكترونية مباشرة وإنتقالات إلكترونية غير مباشرة

### 2-8-1- الإنتقالات المباشرة

### Direct Transitions

ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (K-Space) ضمن الشرط ( $\Delta K=0$ ) عندما يمتص فوتوناً طاقته أكبر أو تساوي طاقة الفجوة ( $E_g = h\nu$ ) ليشغل مكاناً شاغراً في حزمة التوصيل، حيث يتحقق قانون حفظ الطاقة والزخم، وهناك نوعان من الإنتقالات المباشرة، فعند حدوث الإنتقال بين أعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى الإنتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، أما عند حدوث الإنتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الإنتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) [84]. ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الإنتقالات يمكن حسابه من المعادلة (2-11).

فإذا كان ( $r=1/2$ ) يكون الإنتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان ( $r=3/2$ ) فإن الإنتقال يكون مباشراً ممنوعاً، كما هو في الشكل (2-8) [84].

### 2-8-2- الإنتقالات غير المباشرة

### Indirect Transitions

في الإنتقالات البصرية الإلكترونية غير المباشرة يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء (K) أي إن قيمة متجه الموجة للإلكترون قبل الإنتقال وبعده غير متساوية ( $\Delta K \neq 0$ )، وهذا النوع من الإنتقالات يحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم (Conservation of Momentum) الناتج عن تغير متجه الموجة (Wave Vector) للإلكترون. وهناك نوعان من الإنتقالات غير المباشرة، فعندما تكون الإنتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل والموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (K) فإنه يسمى الإنتقال غير المباشر المسموح. أما إذا كان الإنتقال بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فإنه يسمى الإنتقال غير المباشر الممنوع، كما هو في الشكل (2-8).

ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لهذا النوع من الإنتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية [85,86]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad (13-2)$$

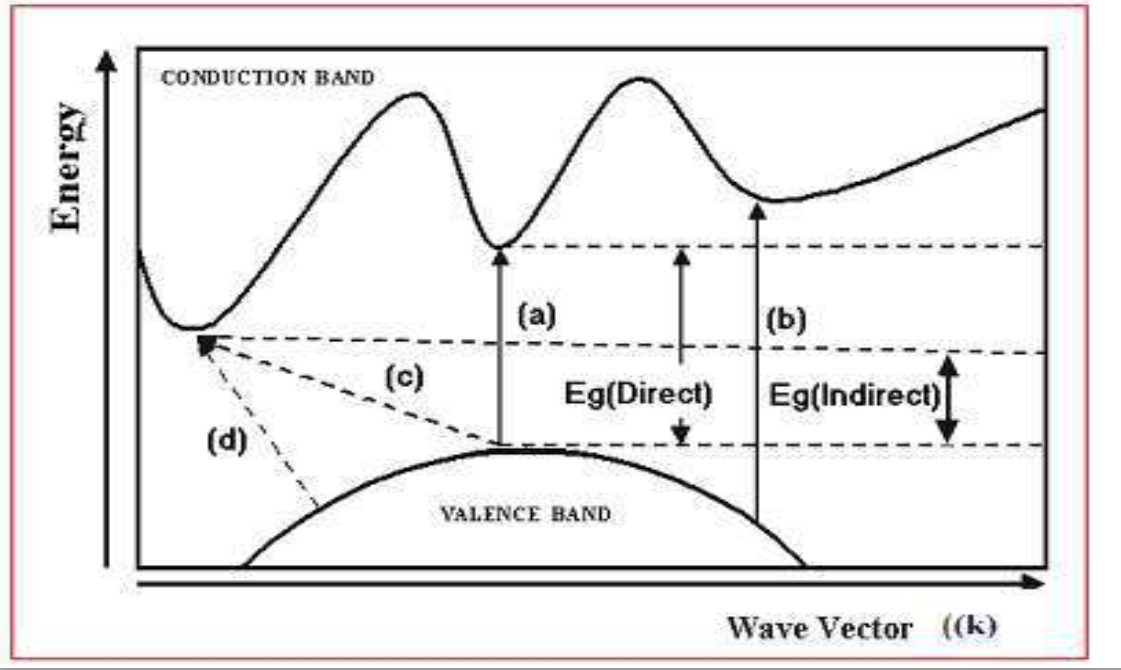
إذ إن:

r: تساوي (2) في الإنتقالات غير المباشرة المسموحة، و r تساوي (3) في الإنتقالات غير المباشرة الممنوعة.

B: ثابت يعتمد على نوع المادة.

$E_{ph}$ : طاقة الفونون المساعد.

(+): امتصاص الفونون، (-): انبعاث الفونون.



الشكل (8-2) أنواع الإنتقالات الإلكترونية [84]

(a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع

(c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع

## Optical Constants

## 9-2- الثوابت البصرية

### Absorption Coefficient ( $\alpha$ )

### 1-9-2- معامل الإمتصاص

يمكن تعريف معامل الإمتصاص على أنه نسبة التناقص في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الإمتصاص على طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) وعلى خواص المادة، من حيث نوع الإنتقالات الإلكترونية وفجوة الطاقة له [87].

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة فأن الفوتون سوف ينفذ، وتعطى النفاذية للغشاء بالعلاقة الآتية [76]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (14-2)$$

إذ إن: T : النفاذية R : الإنعكاسية t : سمك الغشاء.

وحيث أن علاقة النفاذية مع الإمتصاصية ( $A_0$ ) كالآتي:

$$A_o = \text{Log}_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (15-2)$$

$$T = e^{-2.303A_o} \quad (16-2)$$

وبالتعويض عن (T) من المعادلة (2 - 16) في المعادلة (2 - 14) نحصل على:

$$e^{-2.303A_o} = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (17 - 2)$$

ومنها نحصل على:

$$A_o = \frac{[\alpha t - 2 \text{Ln}(1-R)]}{2.303} \quad (18 - 2)$$

وللتخلص من الحد (1-R) والذي يمثل الانعكاسية للغشاء. عند تحضير غشائين من المادة نفسها فإن الانعكاسية تكون متساوية في الظروف نفسها، فإذا كان سمك الغشاء الأول ( $t_1$ ) وانعكاسيته ( $R_1$ ) فإن امتصاصيته:

$$A_{o1} = \frac{[\alpha t_1 - 2 \text{Ln}(1-R_1)]}{2.303} \quad (19 - 2)$$

ولسمك ( $t_2$ ) وانعكاسية ( $R_2$ ) فإن الامتصاصية:

$$A_{o2} = \frac{[\alpha t_2 - 2 \text{Ln}(1-R_2)]}{2.303} \quad (20 - 2)$$

وبطرح المعادلة (20-2) من المعادلة (19-2)، (مع ملاحظة  $R_1=R_2$ ) نحصل على معامل الامتصاص بدلالة الامتصاصية [76]:

$$\alpha(\Delta t) = 2.303 \Delta A_o \quad (21 - 2)$$

أما في حالة كون (R) صغيرة جدا" ( $R \ll 1$ ) فيمكن كتابة المعادلة (21 - 2) كالآتي:

$$\alpha = 2.303 \frac{A_o}{t} \quad (22 - 2)$$

إذ إن:

(t) سمك الغشاء بوحدة (cm) ، ( $A_o$ ) الامتصاصية البصرية .

## Extinction Coefficient

## 2-9-2- معامل الخمود

يقصد بمعامل الخمود ( $k_o$ ) هو مقدار التوهين الحاصل في الموجات الكهرومغناطيسية في داخل

المادة [82]. يمكن التعبير عن معامل الخمود بواسطة المعادلة التالية [82].

$$k_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (23-2)$$

حيث ( $\lambda$ ): الطول الموجي لأشعة الفوتون الساقطة .

( $\alpha$ ): معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### Refractive Index

### 3-9-2- معامل الإنكسار

يعرف على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ ( $c$ ) إلى سرعته داخل المادة ( $v$ ) [84].

$$n = \frac{c}{v} \quad (24-2)$$

إذ يعتمد معامل الإنكسار على نوع المادة وعلى تركيبها البلوري ويعبر عنه بالعلاقة التالية [87].

$$R = (n-1)^2 + k_0^2 / (n+1)^2 + k_0^2 \quad (25-2)$$

كما ويمكن حساب الإمتصاصية ( $A$ ) والنفذية ( $T$ ) والانعكاسية ( $R$ ) من المعادلة (10-2):

يمكن حساب معامل الإنكسار من خلال العلاقة الآتية [85]:

$$n = [(1+R)/(1-R)^2 - (K_0+1)]^{1/2} + (1+R)/(1-R) \quad (26-2)$$

### Dielectric Constant

### 4-9-2- ثابت العزل الكهربائي

يحدث التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة وينتج عن هذا التفاعل استقطاب لشحنات ذلك الوسط .

ان هذا الإستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط الذي يعرف بالعلاقة الآتية [77]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (27- 2)$$

حيث ان  $\epsilon$ : ثابت العزل الخيالي

$\epsilon_1$ : الجزء الحقيقي لثابت العزل

$\epsilon_2$ : الجزء الخيالي لثابت العزل

يمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار، اذ يرتبط ثابت العزل الكهربائي المعقد بمعامل الانكسار المعقد ( $N$ ) بالعلاقة الآتية:

$$N = n - ik_0 \quad (28-2)$$

$$\epsilon = N^2 \quad (29- 2)$$

ومن المعادلتين (27-2) ، (29-2) يمكن ان نستنتج :



$$(n - ik_0)^2 = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (30-2)$$

$$\varepsilon = (n^2 - k_0^2) - i(2nk_0) \quad (31-2)$$

بالإعتماد على المعادلة (31-2) يمكن كتابة ثابت العزل الحقيقي والخيالي بالشكل التالي [77]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - K_0^2 \quad (32-2)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk_0 \quad (33-2)$$

حيث إن :

$\varepsilon_1$  : ثابت العزل الحقيقي

$\varepsilon_2$  : ثابت العزل الخيالي

يمثل الجزء الحقيقي مقياس السعة واستقطاب الدايبولات أما الجزء الخيالي يمثل الفقد في العزل .

## Optical Conductivity

## 10-2 - التوصيلية البصرية

ان ظاهرة الحصول على زيادة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات او الفجوات ) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه موصل تدعى بالتوصيلية البصرية ويمكن حساب التوصيلية وفق العلاقة الاتية [88]:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi} \quad (34-2)$$

## Gas Sensors

## 11-2 - متحسسات الغاز

أستخدمت أشباه الموصلات غير العضوية منذ مطلع الثمانينات والى الآن كمتحسسات مثل  $TiO_2$ ،  $SrTiO_3$ ،  $BiFeO_3$ ،  $SnO_2$  [89]. ولكن طريقة استخدامها تحتاج الى طاقة كهربائية كبيرة ودرجات حرارة عالية وان تكلفة تصنيعها كبيرة.

بعد اكتشاف البوليمرات الموصلة عام 1977 أهتم الباحثون في استخدامها كمتحسسات بدل أشباه الموصلات اللاعضوية ، إذ يمكن استخدامها كأغشية رقيقة مثل هيدروكلورايد البولي أنيلين والبولي بايرون وغيرها أو كخلائط مع بوليمرات أخرى مثل (PPY/PMMA) [90] و (PANI/PVA) [91] أو كوصلة (Hetrojunction) من أشباه الموصلات والبوليمرات الموصلة مثل (PANI/SnO<sub>2</sub>) [92].

تمتاز هذه المتحسسات بتحسسها العالي وسرعة الاستجابة وتستخدم بدرجة حرارة الغرفة هذا فضلاً عن سهولة تحضيرها إذ إنها تحضر بالطريقتين الكيميائية والكهروكيميائية وتستهلك طاقة قليلة وبذلك تكون تكلفة التصنيع قليلة. يستخدم متحسس الغاز للكشف عن الغازات السامة والقابلة للاشتعال في الغلاف الجوي، واستخدام هذه الأجهزة يمكن أن يقلل أو يمنع من عواقب وخيمة على الناس والبيئة حيث تنذر عن وجود مثل هذه الملوثات في الجو فمثلاً البوليمر الموصل (هيدروكلورايد البولي أنيلين) سوف تقل التوصيلية الكهربائية له عند تعرضه لغاز الأمونيا بينما يكون العكس عند تعرضه لغاز CO وبذلك يمكن معرفة نوع الغاز وكميته من خلال هذا المتحسس [93].

## 2-12- التحسسية Sensitivity

التحسسية هي نسبة التغير في مقاومة الغشاء الرقيق في وجود الغاز وعدم وجوده، وتتأثر التحسسية بعوامل عدة منها: الرطوبة النسبية، ودرجة الحرارة لأجهزة التحسس، وزمن الاستجابة للتحسس، ووقت تعرض الأغشية للغاز، وخلفية تركيب الغاز، وسمك الغشاء ويرمز للتحسسية بالرمز (S) ويمكن التعبير عنها بالعلاقة الآتية [94]:

$$S = \frac{|\Delta R|}{R_0} \times 100\% = \frac{|R_{\text{gas}} - R_{\text{air}}|}{R_{\text{air}}} \times 100\% \quad (35-2)$$

إذ:  $(\Delta R)$  هي التغير في المقاومة الكهربائية.  $(R_{\text{air}})$  مقدار المقاومة في الهواء الجاف.  $(R_{\text{gas}})$  المقاومة عند إدخال الغاز.

## 2-13- غاز الأمونيا Ammonia Gas

يُعد غاز الأمونيا من الغازات السامة، بوصفه غاز عديم اللون في درجة حرارة الغرفة وذو رائحة غير مرغوب بها. وهو من القواعد القوية ويعد من الغازات الخفيفة بالنسبة للهواء. للأمونيا استخدامات كثيرة منها استخدامها في معاملة الثلج وفي مواد التنظيف وكمادة أولية في كثير من المنتجات الكيميائية وفي صناعة الأدوية والورق والأفلام الفوتوغرافية [95]. ومن مخاطر غاز الأمونيا أنه قابل للاشتعال إذا كانت نسبته (16-25) جزء من المئة من حجم الهواء لذلك يسبب الحرائق ولتجنب ذلك يجب فتح النوافذ والأبواب في المعامل والبنائيات [96]. ولتفادي هذه الأضرار يجب الكشف عن هذا الغاز من خلال استخدام متحسسات الغاز.

# الفصل الثالث

## الجزء العملي

**Introduction****1-3- المقدمة**

تناول في هذا الفصل تحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة وكذلك تجميع وبناء منظومة التغطية المغزلية (spin coating) لترسيب المواد على شكل أغشية رقيقة ووصف أجزائها، وكذلك مراحل تحضير أغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين الرقيقة قبل وبعد الأشابة وتهيئة القواعد المناسبة لترسيب الغشاء وتهيئتها للفحص و شرح موجز عن الأجهزة المستخدمة في البحث.

**2-3- المواد المستخدمة في البحث****1-2-3- المواد المستخدمة في تحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين****Aniline Hydrochloride****1-1-2-3- هيدروكلورايد أنيلين**

مادة بيضاء بلورية ، صيغته الكيميائية ( $C_6H_5NH_2.HCl$ ) ، مجهز من شركة (CDH Chemicals Ltd,India) ، وزنه الجزيئي (129.59 g/mol) .

**Ammonium Peroxydisulfate****2-1-2-3- كبريتات الأمونيوم**

مادة بلورية بيضاء، صيغتها الكيميائية ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) ، مجهز من شركة (CDH Chemicals Ltd,India) ، وزنها الجزيئي (228.20 g/mol) .

**2-2-3- المواد المستخدمة في تشويب الأغشية****Zinc Chloride****1-2-2-3- كلوريد الزارصين**

مركب بلوري أبيض اللون صيغته الكيميائية ( $ZnCl_2$ ) ، مجهز من شركة (CDH Chemicals Ltd,India) ، وزنه الجزيئي (136.30 g/mol) .

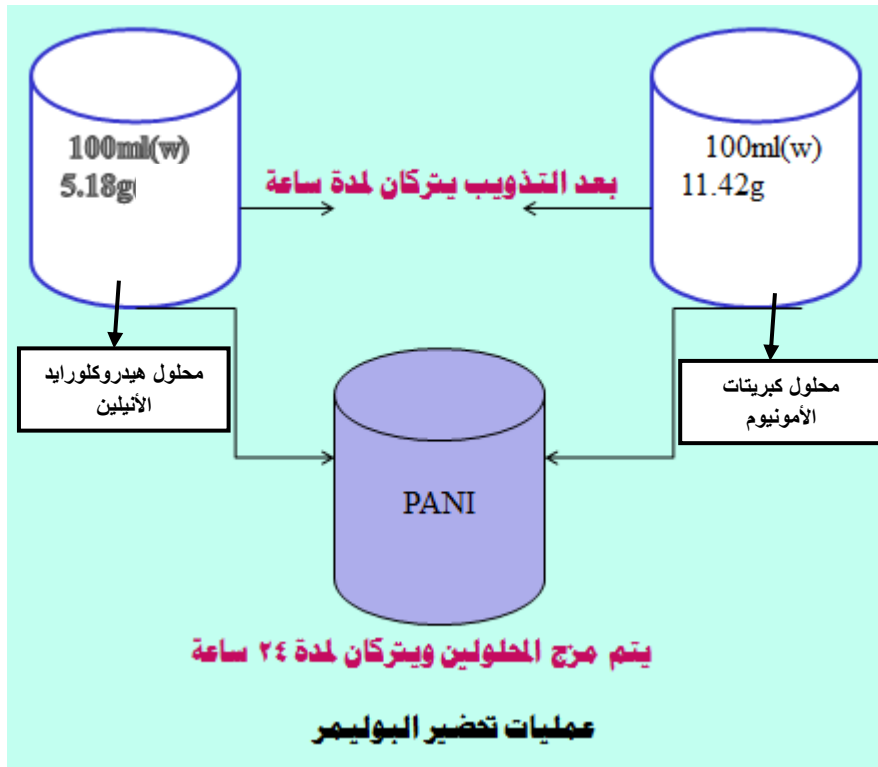
**Tin Chloride****2-2-2-3- كلوريد القصدير**

مادة بلورية بيضاء اللون صيغتها الكيميائية ( $SnCl_2$ ) ، مجهز من شركة (CDH Chemicals Ltd,India) ، وزنه الجزيئي (198.61 g/mol) .

## Preparation of Polymer

## 3-3- تحضير البوليمر

تم تحضير هيدروكلورايد البولي أنيلين وذلك بأخذ (5.18 g) من (Aniline hydrochloride) تركيزه (0.4 M) والتي يتم إذابتها في ماء مقطر (100 ml) باستخدام جهاز (Magnetic Stirrer). وحضر محلول آخر مكون من (11.42 g) من (Amonium peroxydisulfate) تركيزه (0.5 M) وتذاب أيضا في (100 ml) من الماء المقطر. وكلا المحلولين يحفظان في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة واحدة. وبعدها يتم مزج المحلولين (تتم الاضافة تدريجيا) بواسطة (Magnetic Stirrer) ولمدة (5) دقائق للتأكد من حصول واكتمال عملية التفاعل. يترك المحلول لفترة (24) ساعة ثم يتم ترشيحه باستخدام ورق الترشيح ومن ثم غسل الراسب بـ (100 ml) من (HCl) تركيزه (0.2 M) ومن ثم (100 ml) من الأسيتون. نحصل على راسب اخضر داكن من (PANI) هيدروكلورايد البولي أنيلين. وبعد ذلك يتم تجفيف البوليمر الناتج (PANI) في فرن بدرجة حرارة (60°C) ولمدة ساعتين، والشكل (1-3) يوضح طريقة تحضير البوليمر.



الشكل (1-3) طريقة التحضير البوليمر

## Samples Preparation

## 3-4- تحضير النماذج

النماذج المستخدمة للقياس في هذا البحث هي أرضيات زجاجية من النوع (Microscope slides) صينية المنشأ مجهزة من شركة (China national machinery)، ذات سمك (1-1.2) mm وبإبعاد (25.4-76.2) mm تم تقطيعها بالإبعاد (2.5 – 2.5)cm، رسب عليها غشاء البوليمر (PANI) النقي والمشوب بمادة كلوريد الخارصين ( $ZnCl_2$ ) وكلوريد القصدير ( $SnCl_2$ )، وخطوات تحضير النماذج موضحة بالفقرات الآتية:

## 1-4-3 – تنظيف أرضية الزجاج

- توضع في دورق يحتوي على ماء مقطر وتوضع في جهاز Ultrasonic Cleaner لمدة (15min).
- ثم توضع هذه الشرائح في دورق يحتوي مادة الأستون وتوضع في جهاز Ultrasonic Cleaner لمدة (15min).
- توضع في فرن كهربائي بدرجة  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ولمدة 30 mn.
- توضع في حاوية لحين استعمالها.

## 2-4-3- ترسيب الغشاء البوليمري الموصل (PANI)

تم تحضير المحلول لترسيب غشاء البوليمر النقي والمشوب بإتباع الخطوات الآتية:

- تم إذابة البوليمر (PANI) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل فورماميد (DMF) (dimethyl formamide) ذي الصيغة الكيميائية ( $CH_3SO.CH_3$ )، وزنه الجزيئي (78.13 g/mol) مجهز من شركة (CDH Chemicals Ltd, India)، حيث تم إذابت (0.75 g) من بوليمر (PANI) في (50 ml) من مذيب (DMF) مع التحريك لمدة (12 h) باستخدام جهاز (Magnetic Stirrer) وفي درجة حرارة الغرفة.
- تم تشويب مادة البوليمر (PANI) بمادة الخارصين من خلال استخدام كلوريد الخارصين ( $ZnCl_2$ ) والقصدير من خلال استخدام كلوريد القصدير ( $SnCl_2$ ) وبنسب حجمية (3%، 6%، 9%)، حيث نأخذ (0.6815 g) من كلوريد الخارصين، يحل بـ (50 ml) من الماء المقطر مع التحريك لمدة (15-10) min باستخدام جهاز (Magnetic Stirrer)، تم حساب الوزن المطلوب من مادة كلوريد الخارصين وفق العلاقة [76]:

$$W_t = (M_o * V * W_g) / 1000$$

$$(1-3)$$

( $W_t$ ) وزن مادة التشويب

(W<sub>g</sub>) الوزن الجزيئي لمادة التشويب

(V) حجم الماء المقطر ويساوي ( 50 ml ) .

(M<sub>e</sub>) التركيز المولاري.

وايضا نأخذ (1.128 g) من كلوريد القصدير، حسب الوزن بالأعتماد على معادلة (1-3) ، يحل بـ ( 50 ml) من الماء المقطر مع التحريك لمدة (10-15) min باستخدام جهاز (Magnetic Stirrer)، والجدول (1-3) يبين النسب الحجمية لمحلول البولي أنيلين هيدروكلورايد وكلوريد الخارصين وكلوريد القصدير.

جدول (1-3) النسب الحجمية لمحلول (SnCl<sub>2</sub>، ZnCl<sub>2</sub>، PANI)

PANI(ml)	SnCl <sub>2</sub> (ml)	ZnCl <sub>2</sub> (ml)	النسب الحجمية للشائبة
100	0	0	0%
97	3	3	3%
94	6	6	6%
91	9	9	9%

- استخدمت تقنية التغطية المغزلية (spin coating) للحصول على أغشية من مادة البوليمر (PANI) النقية والمشوبة وبسماك مختلفة كما موضحة في الجدول (2-3).

يتكون جهاز التدوير الذي تم تصنيعه محالياً وهو عبارة جهاز خلاط (Braun) ذو سرعة دوران كحد اقصى (30000 rpm/min) والشكل (2-3) يبين صورة المنظومة إذ يتم التحكم بسرعة دوران المحرك باستخدام مقاومة متغيرة خارجية (Variac) ذات منشأ صيني من خلال التحكم بالتيار المار الى جهاز التدوير (0-250) V، حيث يمكن الحصول على أغشية بوليمرية بأسماك مختلفة من خلال استخدام سرعات مختلفة. كذلك تم استخدام جهاز (Tachometer) ذات منشأ هندي لحساب سرعة دوران المحرك ويتم ذلك من خلال لصق ليليل على حافة القرص الدوار المثبت عند نهاية محور (القضيب) بحيث هذا المحور يتوسط ويخترق هذا القرص وعند تسقيط حزمة ليزرية الموجه من جهاز (Tachometer) على حافة القرص (الليليل) يتم حساب عدد دورات .

اما عملية تحضير الغشاء تتم من خلال تثبيت الشريحة الزجاجية ذات الابعاد (2.5 – 2.5)cm على القرص الدوار وبعد ذلك نضع فوق الشريحة المحلول المحضر باستخدام قطارة اقصى تدريج لها

(100µml) حيث نضع على الشريحة اربع قطرات الى ثمان قطرات حسب السمك المطلوب حيث تم استخدام اربع قطرات للسمك (150nm) وستة قطرات للسمك (240nm) اما السمك (330nm) نضع ثمان قطرات وبعدها يتم تدوير الشريحة بسرعة برم حسب السمك المطلوب والمحدد في الجدول (2-3) التي تم تحديدها باستخدام جهاز (Tachometer) لمدة (20sec) ومن ثم نوقف سرعة البرم ونترك الغشاء دون تحريك لمدة (10min) لزيادة استقرارية الجزيئات وتماسكها .

### جدول (2-3) عدد الدورات وسمك للأغشية النقية والمشوبة

أغشية البوليمر النقية		أغشية البوليمر المشوبة بـ (ZnCl <sub>2</sub> ) و (SnCl <sub>2</sub> ) وبالنسب % (3,6,9)		
عدد الدورات (rpm)	السمك (nm) مع نسبة خطأ (±20)	عدد الدورات (rpm)	السمك (nm) مع نسبة خطأ (±20)	عدد الدورات (rpm)
1	150 nm	1600 rpm	150 nm	1600 rpm
2	240 nm	1100 rpm	240 nm	1100 rpm
3	330 nm	800 rpm	330 nm	800 rpm



الشكل (2 - 3) صورة توضح منظومة التغطية المغزلية



### 3-5- قياس سمك الأغشية الرقيقة Thickness Measurement of Thin Films

هناك عدة طرائق لقياس سمك الأغشية الرقيقة لكونه يعد أحد أهم المعلمات المهمة التي تحدد الخصائص الفيزيائية للغشاء ودراستها ومنها الطريقة الوزنية (Weighting Method) وهي الطريقة المتبعة في بحثنا، إذ يتم وزن الأرضيات الزجاجية النظيفة قبل عملية الترسيب ( $w_1$ ) بواسطة الميزان الحساس من نوع (ACS120-4 Kern & Sohn GmbH) بحساسية  $10^{-4}g$ ، وبعد عملية ترسيب الغشاء أيضا يتم وزن الغشاء المرسب ( $w_2$ ) إذ يكون الفرق بين الوزنيين ( $\Delta w$ )، ومن خلال العلاقة الآتية يتم حساب سمك الغشاء [81]:

$$t = \frac{\Delta w}{\rho \cdot A} \dots\dots\dots (2-3)$$

إذ: ( $t$ ): سمك الغشاء (cm).

( $\Delta w$ ) الفرق بين وزن الغشاء قبل وبعد الترسيب ( $w_2 - w_1$ ) (g).

( $\rho$ ) كثافة مادة الغشاء ( $g/cm^3$ ).

( $A$ ) مساحة الغشاء ( $cm^2$ ).

وعند حساب سمك الغشاء المشوب يجب مراعاة نسبة المادة الشائبة وكثافتها ( $\rho_{total}$ ) على النحو الآتي:

$$\rho_{total} = \text{كثافة مادة (PANI)} \times \text{نسبته في الخلط} + \text{كثافة المادة (Zn,Sn)} \times \text{نسبته في الخلط.}$$

### 3-6- أجهزة القياس :-

#### 3-6-1- جهاز قياس (FT-IR)

أستخدم جهاز الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

من نوع (FTIR\_8400S) المجهز من شركة (Shemadzu) في تشخيص البوليمرات المحضرة وذلك من خلال معرفة المجاميع الفعالة للبوليمر وأرتباط بعض المجاميع في المركب والكشف عن نوع الأواصر التي تربط جزيئات المادة.

#### 3-6-2- جهاز قياس حيود الأشعة السينية (XRD)

لدراسة نمط حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة ومعرفة نوع المادة والشكل البلوري لها، تم استخدام جهاز توليد الأشعة السينية الموضح بالشكل (3-3)، والجدول (3-3) يبين مواصفات جهاز قياس حيود الأشعة السينية:

## الجدول (3-3) مواصفات جهاز قياس حيود الاشعة السينية

مواصفات الجهاز	
Type	XRD- 6000 Shimadzu
Target	Cu-K $\alpha$
WaveLength	1.54060Å
Voltage	40 kV
Current	30 mA
Speed	5 deg/min
RANGE(2 $\theta$ )	(10 -100) deg



الشكل (3-3) جهاز X-Ray

## Scanning Electron Microscope (SEM)

## 3-6-3- المجهر الالكتروني الماسح

يستخدم المجهر الالكتروني الماسح لألتقاط صوراً مجسمة تفيدنا في التعرف على طبيعة ومورفولوجية سطح الأغشية المحضرة وكذلك التركيب الداخلي لمادة الغشاء من خلال صور عالية الدقة والتكبير وكذلك التأكد من وجود العناصر الداخلة في تركيبه من خلال التحليل الطيفي لطاقة الأشعة السينية المنتشرة (EDX). ولقد فحصت العينات باستخدام جهاز (SEM) (Manufacturer:FEL,Quanta450, Czech) كما في الشكل (4-3).



الشكل (3-4) صورة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

### Atomic Force Microscopy

### 4-6-3- مجهر القوى الذرية (AFM)

يزودنا مجهر القوى الذرية بصور ثلاثية الأبعاد بقدرة تكبير مليون مرة، حيث يمكن من خلالها معرفة توزيع الحبيبات والأحجام الحبيبية التي يتكون منها الغشاء ومدى تجانسه ومعدل خشونة السطح. لقد تم فحص عيناتنا باستعمال جهاز مجهر القوى الذرية SPM AA3000 ، الموضح في الشكل (3-5).



الشكل (3-5) صورة مجهر القوى الذرية (AFM)

**Optical Properties****3-6-5- جهاز قياس الخواص البصرية**

تم تسجيل طيفيَّ الأمتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة في درجة حرارة الغرفة. باستخدام المطياف البصري المعروف بـ (UV-Visible 1800) (double-beam SpectroPhotometer) والمجهز من شركة (England) ويبين الشكل (6-3) صورة المطياف البصري، ان مدى الاطوال الموجية لهذا الجهاز هي (190-1100) nm ، اما مدى الاطوال الموجية المستخدمة من قبلنا هي (320-910)nm .



شكل (6-3) جهاز الأمتصاصية والنفاذية

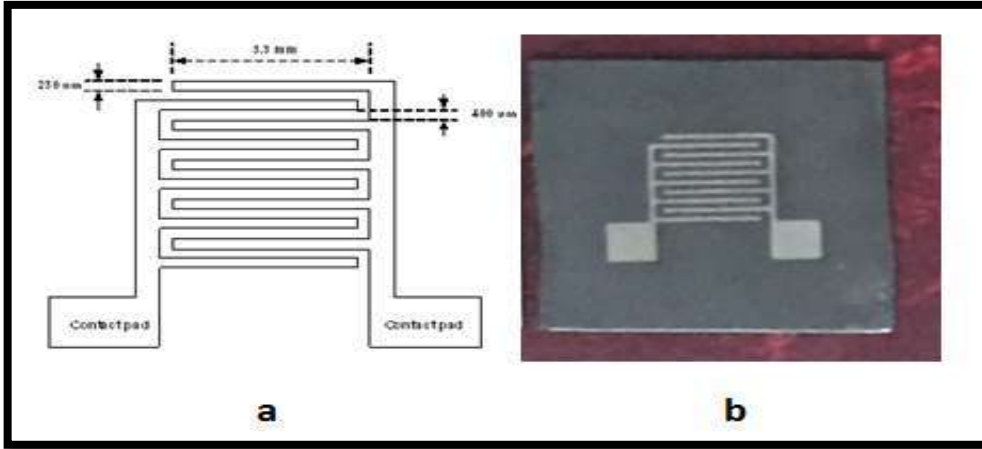
**Preparation of masks Sensor****3-7- تحضير وتهيئة اقطاب المتحسس**

ان الاقطاب الكهربائية لمتحسس الغاز (Gas Sensor) هي أقنعة جاهزة مصنوعة من مادة الفولاذ على شكل مشبك فردي، المسافة الفاصلة بين كل اصبعين من المشبك تبلغ حوالي (400  $\mu\text{m}$ )، وعرض أصابع المشبك حوالي (230  $\mu\text{m}$ ) كل قطب يحوي 5 اصابع طولها (3.3) mm، وتبلغ المساحة النشطة (11.88  $\text{mm}^2$ ) كما موضح بالشكل (a-7-3) .

**Electrodes Deposition****3-8- ترسيب الاقطاب**

بعد تحضير الاقنعة يتم تركيبها على الجزء الأمامي من الأرضيات التي تم ترسيب مادة الغشاء عليها لكي يتم ترسيب الاقطاب فوقها بتقنية الترسيب بالتبخير الحراري (Thermal Evaporation) في ظروف الفراغ باستخدام سلك من الالمنيوم ذو النقاوة (99.9%). تمت عملية التبخير الحراري في منظومة من نوع (Edward 306-Thermal Evaporation Coating Unit) وكان نوع الحوض

(Spiral Tungsten (w)) إذ تم الترسيب تحت ضغط ( $10^{-5}$  mbar), وكان سمك الاقطاب المرسيبة (300 nm). يوضح الشكل (b-7-3) عينة مرسب عليها اقطاب الالمنيوم لتحضير متحسس الغاز.



شكل (7-3) (a) مخطط قناع ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز.

(b) العينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز

### Describe the sensing system

### 9-3 - وصف منظومة التحسس

أجريت أختبارات وقياسات تحسس الغاز من خلال منظومة جمعت محلياً تتكون من الأجزاء الموضحة بالشكل الآتي (8-3).



شكل (8-3) المنظومة المستخدمة لقياس تحسسية الأعشيشة للغازات

غرفة الأستشعار للغاز هي (أسطوانة أو حجرة) مصنوعة من الفولاذ غير قابلة للصدأ، يبلغ قطر الأسطوانة (30 cm) وارتفاعها (35 cm) تحتوي الحجرة على عدة فتحات ومنها فتحة ضخ الغاز وفتحة التفريغ وفتحة النافذة (Window) لمراقبة ما يجري داخل الحجرة وفتحة للإدخال (Lead through) تستخدم للربط الكهربائي بين الأجزاء الموجودة داخل حجرة التفريغ وأجهزة القياس الموجودة خارج حجرة التفريغ. وتحتوي منظومة التحسس على صمام أبري (Needle valve) يتحكم بدخول وخروج الغاز ويكون موصل بأنبوب الى دورق يحتوي على مصدر لغاز (NH<sub>3</sub>) الذي يزود الحجرة بالغاز المراد الأختبار به ، وايضاً تحتوي على المسخن الحراري (thermal heater) الذي يُعد قاعدة توضع عليها العينات توجد داخل غرفة التحسس الغرض منها رفع درجة حرارة الغشاء كما موضح بالشكل (3-8)، ومن أجل السيطرة على درجة حرارة التشغيل فإن أجهزة التحسس تكون مربوطة بعدد رقمي (مقياس حراري) من نوع (UNT-TUT81B).

### 10-3 - قياسات تحسسية الغشاء لغاز NH<sub>3</sub>

يتم قياس تحسس أغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين النقية المشوية لغاز الأمونيا ذي النقاوة (99.9%) من خلال أولاً قياس المقاومة الكهربائية للنموذج في الهواء (Resistance in Air) ثم تفرغ الحجرة من الهواء باستخدام مضخة التفريغ (Vacuum Pump) بعد ذلك نعرض النموذج لغاز الأمونيا نلاحظ مقدار تغير المقاومة الكهربائية للغشاء عند تعرضه للغاز وبعد ذلك يتم حساب نسبة التحسسية (S%) للأغشية الرقيقة المحضرة وفق العلاقة (2-35).

# الفصل الرابع النتائج والمناقشة

## 1-4- المقدمة

## Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج التشخيص ومناقشتها للبوليمر المحضر بطريقة البلورة بواسطة الجذور الحرة ولأغشية البوليمر النقي والمشوب بنسب % (3,6,9) والمرسب على قواعد من الزجاج بطريقة التغطية المغزلية عند درجة حرارة الغرفة. والتي تشمل نتائج التشخيص التركيبية لمادة البوليمر من خلال دراسة طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الذي من خلاله تم تحديد المجاميع الفعالة الداخلة في تركيب هيدروكلورايد البولي أنيلين من جهة ودراسة تشخيص التركيب البلوري لبوليمر المحضر ولأغشية الرقيقة النقية والمشوبة باستخدام حيود الأشعة السينية XRD .

وكذلك تم تشخيص طبوغرافية السطح للأغشية المحضرة باستخدام (AFM, SEM)، أما الانتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة فقد تم دراستها من خلال تحليل الخصائص البصرية المتضمنة الامتصاصية والنفاذية وحساب الثوابت البصرية وفجوة الطاقة غير المباشرة والتوصيلية البصرية، بالإضافة الى عرض نتائج حسابات التحسس لمتحسس غاز  $NH_3$  من اغشية (PANI) النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبنسب تشويب % (9 , 6) وللسماك nm ( 330 ، 240) والمرسبة على ارضيات من الزجاج، حللت هذه النتائج وتم مناقشتها ومقارنتها مع ما توصل اليه الباحثون في أبحاث ودراسات منشورة.

## 2-4- الخصائص التركيبية

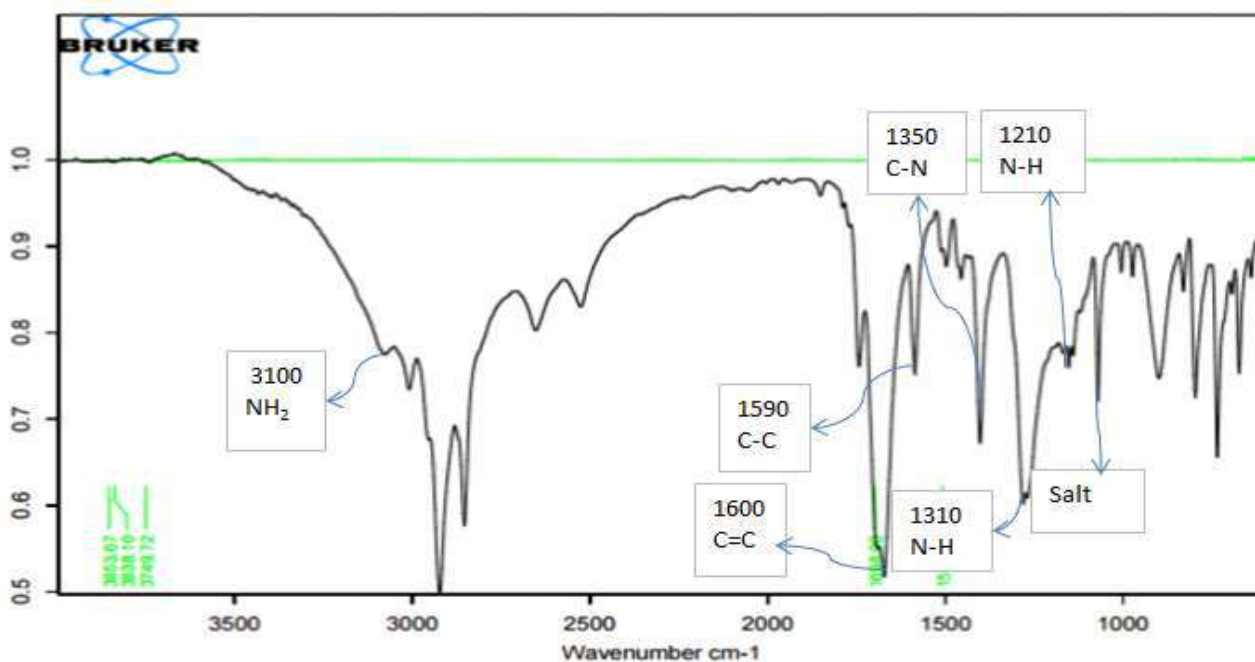
## 1-2-4 نتائج التشخيص (FT-IR) لمسحوك الـ PANI

أظهرت القياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لهيدروكلورايد البولي أنيلين حزم الامتصاص الموضحة في الجدول (1-4). يوضح الشكل (1-4) طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء (FT- IR) الذي يبين الأواصر الكيميائية في البوليمر الذي تم تحضيره. وأظهرت النتائج تطابق مواقع المجاميع الفعالة للبوليمر مع تركيبه الكيميائي، وهذه النتائج تم مقارنتها مع البحوث السابقة والمنشورة حيث تتوافق مع [ 48 - 52,46].



جدول (1-4) حزم الامتصاص للبوليمر المحضر

مقارنة النتائج مع البحوث السابقة	نتائج البحث	
	المجموعة المهتزة	حزمة الامتصاص ( $\text{Cm}^{-1}$ )
تتوافق مع [46]	حزمة اهتزاز $\text{NH}_2$	(3100)
تتوافق مع [47]	حزمة اهتزاز ( $\text{C}=\text{C}$ ) في الحلقة الاروماتية	(1600)
تتوافق مع [52]	حزمة اهتزاز ( $\text{C}-\text{C}$ )	(1590)
تتوافق مع [48]	حزمة اهتزاز ( $\text{C}-\text{N}$ )	(1350)
تتوافق مع [46]	حزمة اهتزاز ( $\text{N}-\text{H}$ )	(1310,1210)
تتوافق مع [46]	حزمة طيف Salt	(1145)



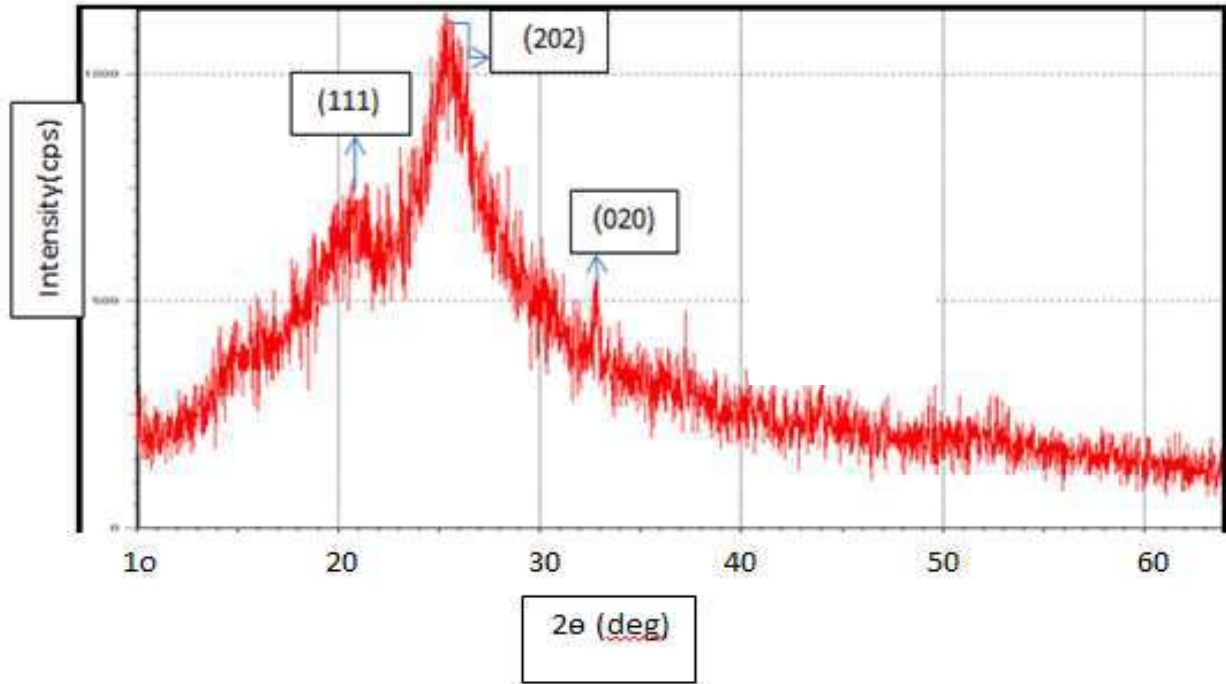
الشكل (1-4) طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر

## Results of XRD

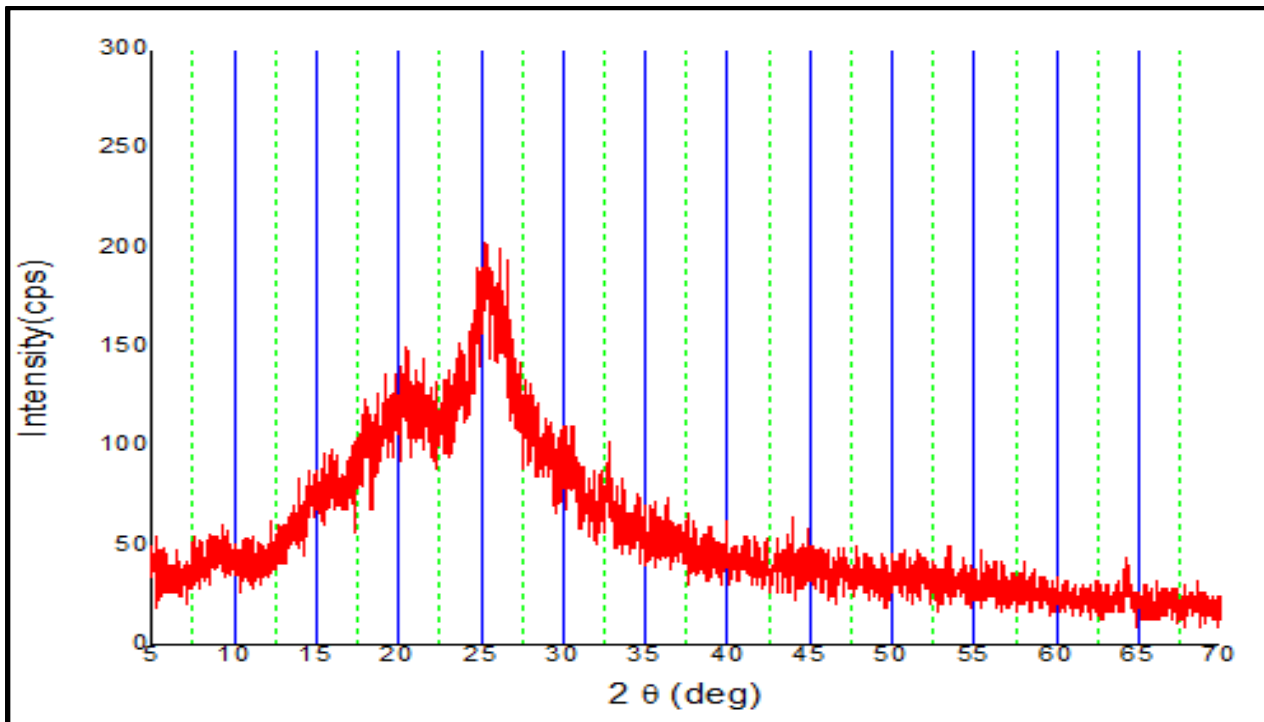
## 2-2-4 نتائج حيود الأشعة السينية لمسحوق الـ PANI

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر أنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) من نوع احادي الميل (Monoclinic).

ان نمط حيود الأشعة السينية لمسحوق (PANI) والمبين في الشكل (2-4) يبين لنا إن البوليمر ذو تركيب متعدد التبلور مع درجة تبلور غير واضحة بشكل تام إذ تم ملاحظة مواقع للقمم عند زوايا (2θ) تساوي (20.6° ، 25° ، 32.8° ، 44°) وبمقارنة هذا النمط للحيود مع النمط القياسي في الكارت (JCPDS Card No.07-0508) وبينت النتائج إن هناك عدد من القمم لم تظهر في نمط الحيود وبمقارنة نمط الحيود المبين في الشكل (2-4) مع نمط الحيود المسجل من قبل الباحثين في المصادر [48] نجد إن هناك تطابقا إلى حد ما مع النتائج المنشورة، ولغرض دراسة إمكانية التحكم بدرجة التبلور للمسحوق البوليمري فقد تم معالجة المسحوق البوليمري حراريا باستعمال (oven) وبدرجة حرارة 60 °C ولمدة ساعتين، والشكل (3-4) يبين نمط الحيود للمسحوق البوليمري بعد المعالجة الحرارية حيث نلاحظ من الشكل إن القمم التي كانت إلى حد ما بارزة في الشكل (2-4) قد انخفضت درجة تبلورها. حيث ظهرت أعظم شدة عند (2θ = 25°) ويمكن أن يعزى السبب في عشوائية التركيب للمسحوق البوليمري بعد تجفيفه هو بسبب نمو المركب البنزيني وحلقات كيونيد في سلسلة (PANI) وهذه النتيجة قد اتفقت مع المصدر [97] وبالتالي أصبحت السلسلة البلورية للمركب ذو مدى قصير بسبب التداخل الكبير للمركب البنزيني وحلقات كيونيد في سلسلة PANI.



شكل (2-4) طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلوريد البولي أنيلين المحضر



شكل (3-4) طيف حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلوريد البولي أنيلين المحضر والمجفف بدرجة حرارة 60°C ولمدة ساعتين

ومن خلال نتائج حيود الأشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر ومقارنتها مع الكارت (JCPDS Card No.07-0508)، وكما موضح في الجدول (2-4) نلاحظ ان قيم المسافات البينية بين المستويات البلورية متطابقة الى حد كبير مع قيمها في الكارت. وتم حساب ثوابت الشبكة باستخدام المعادلة (2-2) ، وجد ان قيمها قد تكون قريبة من القيم القياسية وان الاختلاف البسيط في القيم عن القيم القياسية قد يعود الى دقة الجهاز وكذلك تم حساب معدل الحجم الحبيبي من خلال معادلة شرر (Scherer's Formula) (2-3).

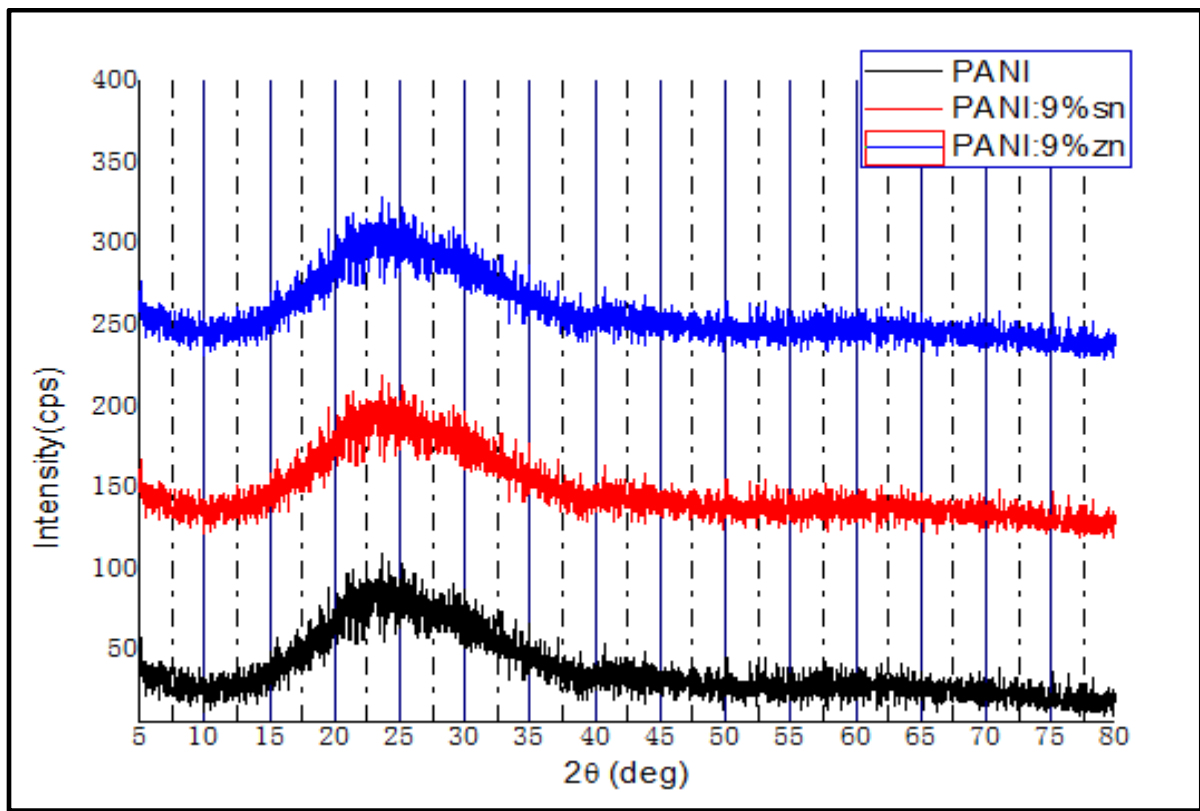
جدول (2-4) نتائج حيود الاشعة السينية لمسحوق هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر

Sample	2θ (deg)	d(Å) Measured	d(Å) Standard	(hkl)	FWHM (deg)	Lattice Constant (Å°)		D <sub>av</sub> (nm)
						Measured	Standard	
PANI	20.6	4.29	4.22	(111)	2.24	a=16.93	a=15.84	3.76
	25	3.50	3.46	(202)	2.20	b=5.46	b=5.33	3.86
	32.8	2.73	2.69	(020)	0.56	c=7.13	c=8.58	15.45

#### 3-2-4 نتائج (XRD) للأغشية الرقيقة والمشوبة لـ (PANI,PANI:Zn,PANI:Sn)

اما بالنسبة للأغشية المحضرة (PANI , PANI:Zn , PANI:Sn) النقية والمشوبة بنسب (3,6,9)% من الخارصين والقصدير وللسمك (150,240,330) nm، تم التعرف على تركيبها البلوري وقد وجد اختلاف بين حيود الأشعة السينية للبوليمرات عنه لعامة المواد [98] وبصورة عامة فان طيف الحيود للبوليمرات يمكن ان يميز فيها : عدم وجود بوليمرات متبلورة 100%، صعوبة الحصول على بوليمر احادي التبلور لاحتواء السلسلة البوليميرية على التفرعات والتشعبات، تكون امتصاصية البوليمرات للأشعة السينية قليلة لأن الغالب هو صفة النفاذية ومرور الأشعة من خلال الغشاء المحضر، ظهور قمة عريضة دلالة على العيوب في البوليمر، للحصول على تبلور عالي يجب ان يكون البوليمر ذا لزوجة عالية وقليل النفوذية .

إذ نلاحظ من الشكل (4-4) الذي يمثل حيود الأشعة السينية لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين النقي حيث ظهور قمة عريضة عند ( $2\theta = 23.5^\circ$ ) وهذا دليل أن مادة هيدروكلورايد البولي أنيلين هي (Amorphous)، بينما طيف حيود الأشعة السينية لغشاء البولي أنيلين المشوب بالخارصين والقصدير وبالنسب % (9) وللمسك (330nm) ونلاحظ أيضا يكون مطابقا لطيف الأشعة السينية للغشاء النقي تماما حيث ظهور قمة عريضة عند ( $2\theta = 23.5^\circ$ ) دليل أن مادة أغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين هي (Amorphous) ، وكانت نتيجة طيف حيود الأشعة السينية لباقي الأغشية تكون مشابهة مهما اختلف نوع الشائب وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحثان [55].

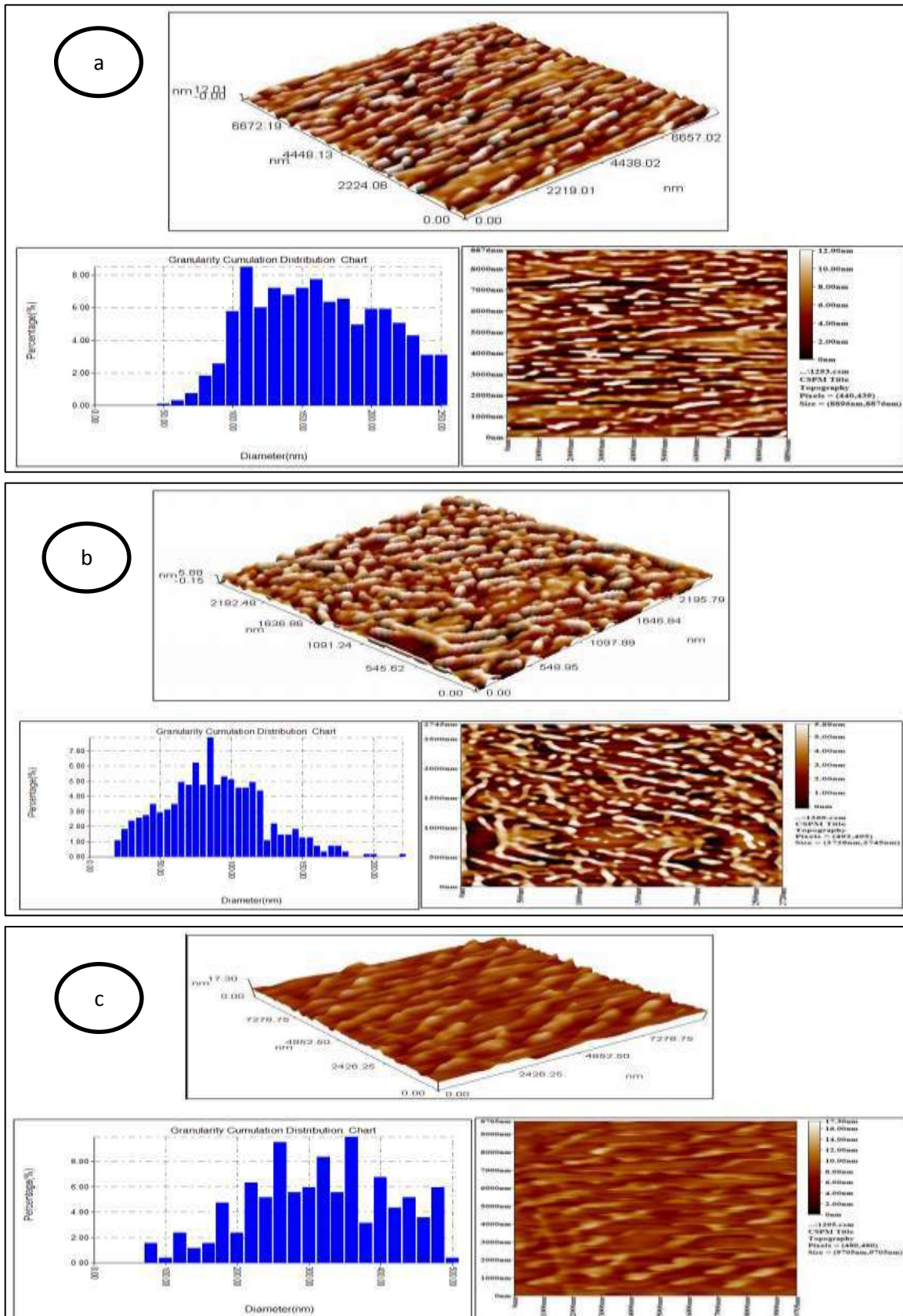


شكل (4-4) فحص الـ (X-ray) لغشاء هيدروكلورايد البولي أنيلين  
(PANI, PANI:9%Sn , PANI:9%Zn) وللمسك (330nm)

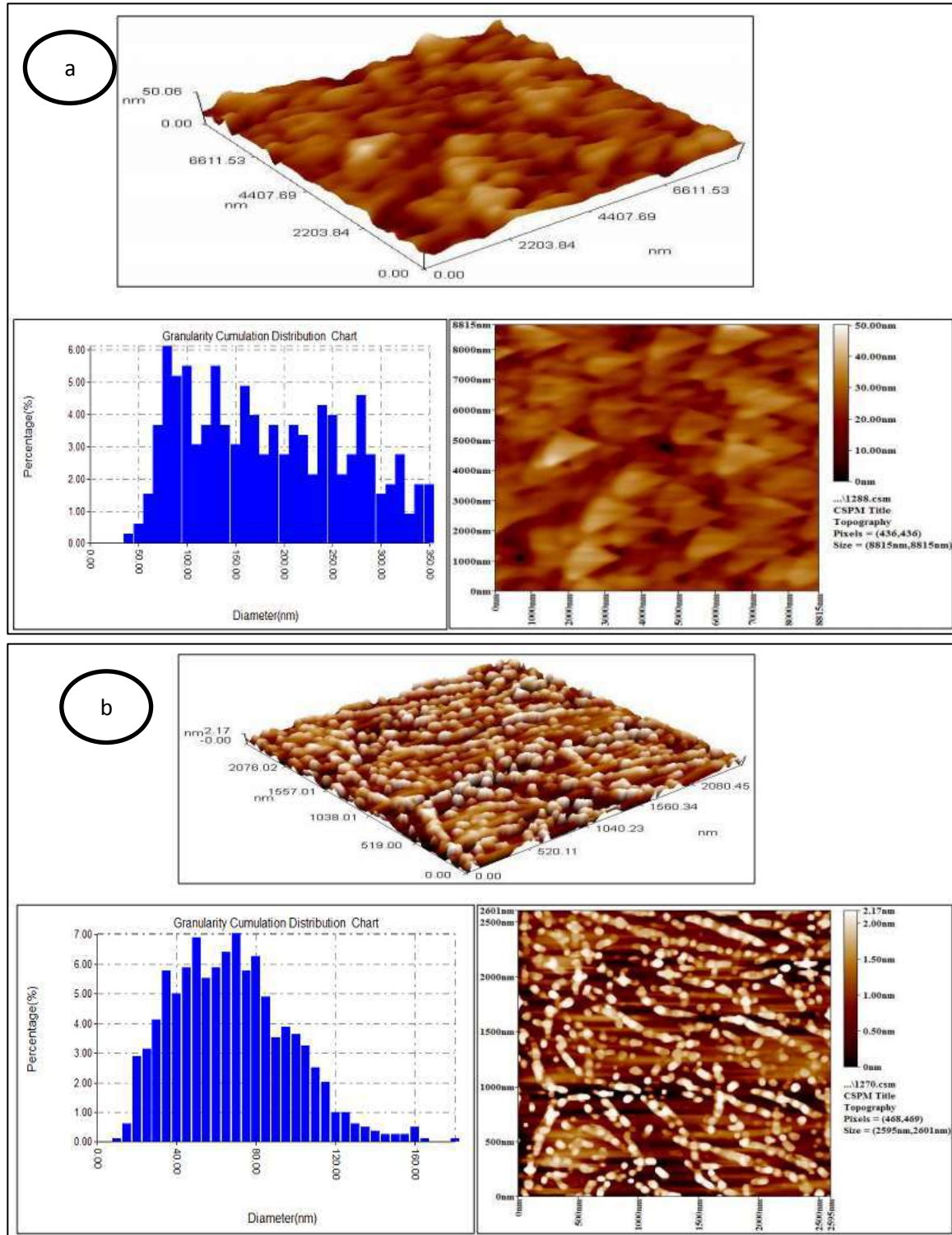
## 3-4 مجهر القوى الذرية

## Atomic Force Microscope

لدراسة طبوغرافية سطوح الأغشية وتأثير تغير نسب المواد الداخلة في تركيب الغشاء تم استعمال مجهر القوى الذرية (AFM) ذي القدرة على تصوير وتحليل هذه السطوح واعطاء قيم إحصائية دقيقة عن معدل حجم الحبيبات وتوزيعها، وقيم خشونة السطح (Surface Roughness)، اعتمادا على الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) (Root Mean Square) فضلا عن تزويدنا بالكثير من المعلومات المهمة. ويتضح من خلال النتائج المدرجة في الجدول (3-4) لأغشية (PANI) النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير ان قيم متوسط الجذر التربيعي (Root mean square) ومتوسط خشونة السطح (Roughness average) تتباين عند التشويب اذ تزداد عند النسبة (PANI:6%Zn)، و يقل بشكل عام متوسط الجذر التربيعي ومتوسط خشونة السطح عند زيادة تركيز نسب شائبة الخارصين والقصدير مقارنة بهيدروكلورايد البولي أنيلين النقي، والاشكال (4-5، A، B، C) توضح صور (AFM) ببعدين وثلاث أبعاد للأغشية المحضرة النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبالنسب (3,6,9)% وللسمك (330 nm). ان النقصان بمعدل خشونة السطح عند التشويب يمكن ان يعزى الى الاختلاف في حركية ذرات الشائبة مع ذرات المادة المضيفة، وتضمنت الاشكال المذكورة منحنيات التوزيع الحجمي للحبيبات البلورية النانومترية التركيب البلوري للأغشية النقية والمشوبة، حيث يتباين حجم التوزيع الحبيبي بحسب نسب المادة الشائبة وتتفق النتائج مع نتائج الدراسات المنشورة [99,52].

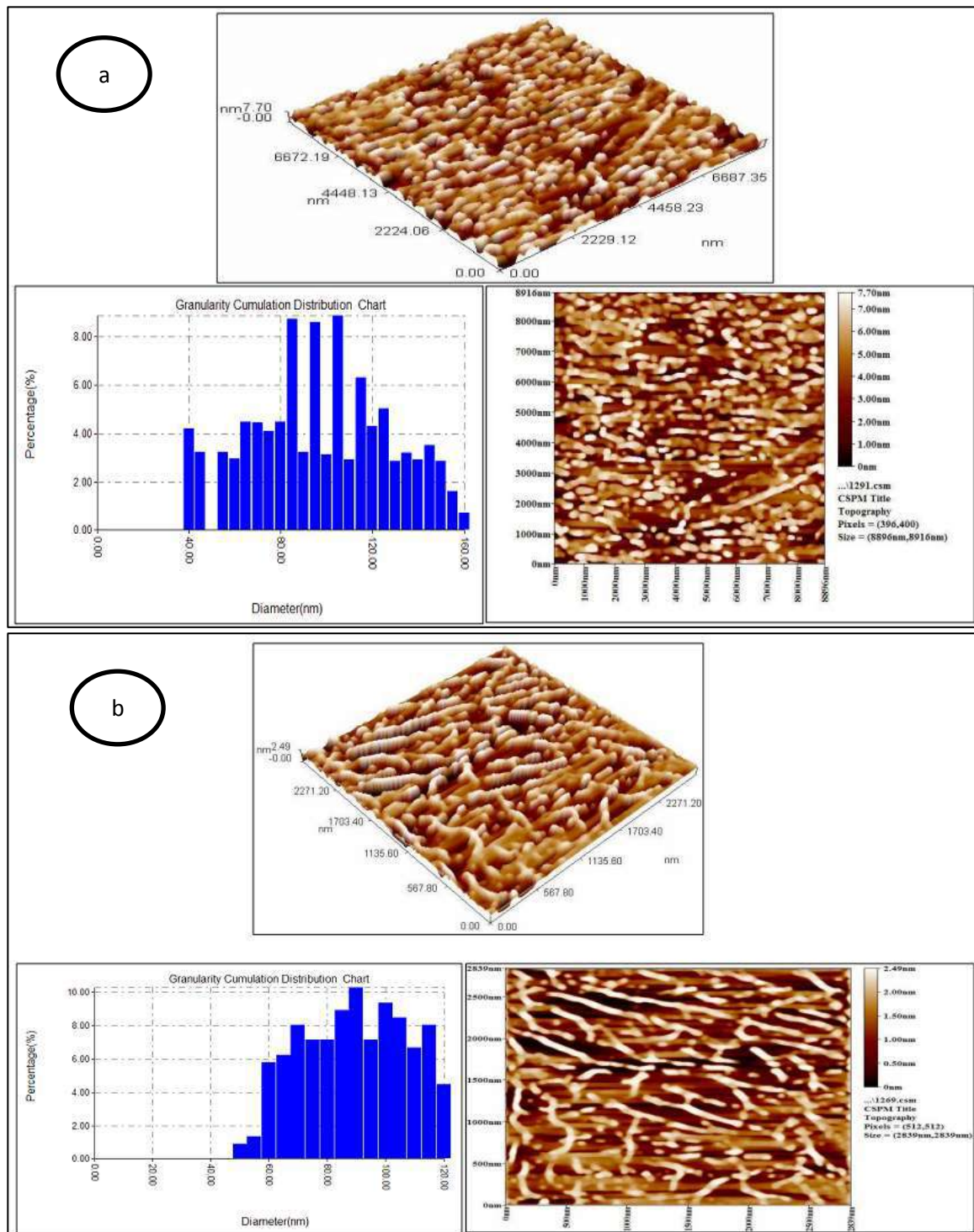


شكل (4-5، A) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء PANI-a PANI:3%Zn -b PANI:3%Sn -c



شكل(4-5،B) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات  
الحجوم الحبيبية لغشاء a - PANI:6%Zn - b PANI:6%Sn





شكل (4-5، C) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات  
الحجوم الحبيبية لغشاء a - PANI:9%Zn - b PANI:9%Sn

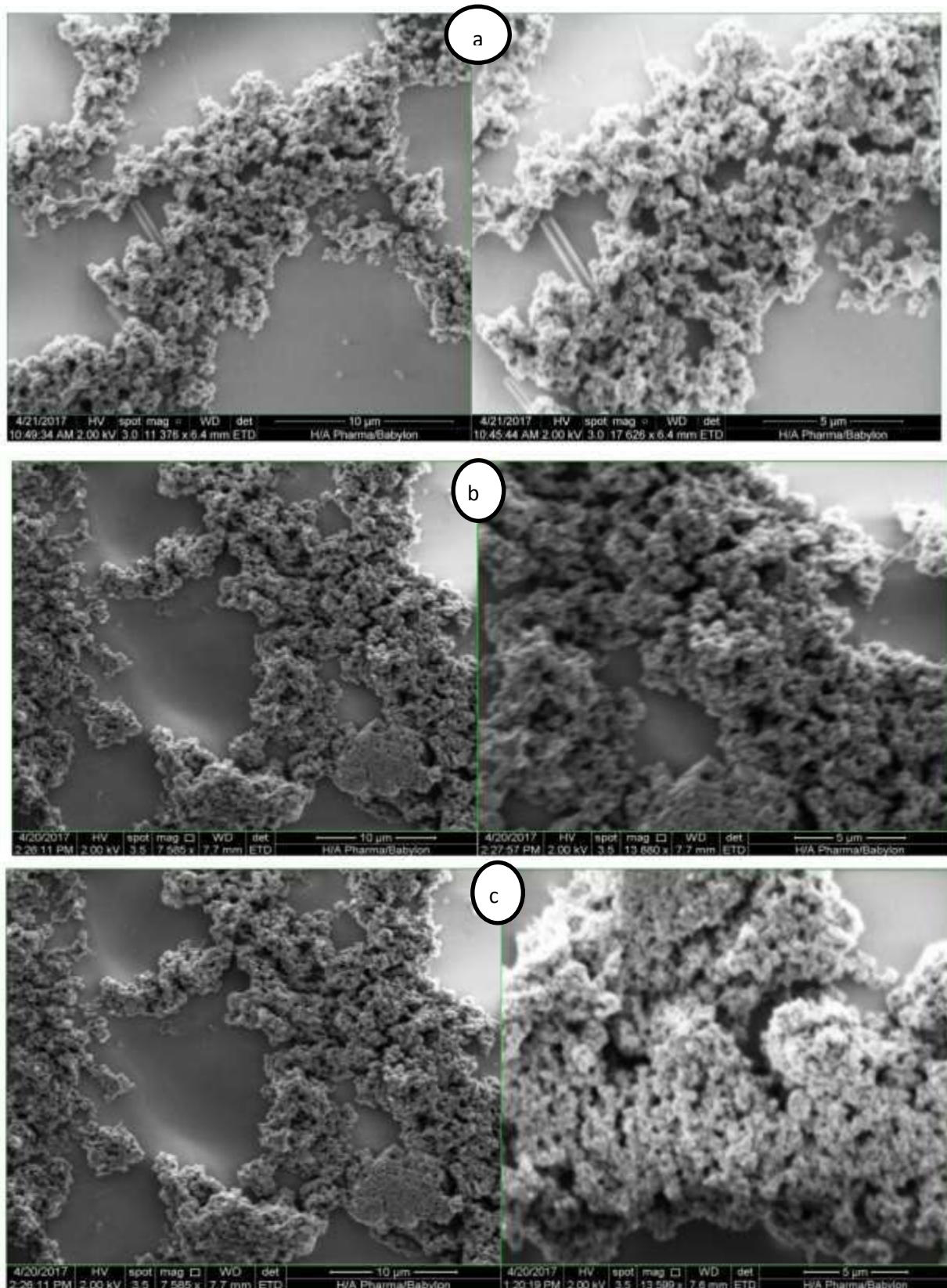
جدول (3-4) قيم متوسط الجذر التربيعي ومعدل الخشونة لأغشية (PANI) النقية والمشوبة

Compound	Root Mean Square (nm)		Roughness Average (nm)		Avg. Diameter(nm)	
	PANI:Zn	PANI:Sn	PANI:Zn	PANI:Sn	PANI:Zn	PANI:Sn
PANI- pure	3.27		2.78		156.45	
Doping-3%	1.74	1.63	1.51	1.26	85.62	304.48
Doping- 6%	5.7	0.603	4.44	0.52	178.84	65.09
Doping- 9%	1.86	0.669	1.57	0.57	94.72	86.65

#### 4-4 مورفولوجيا السطح (المجهر الإلكتروني الماسح)

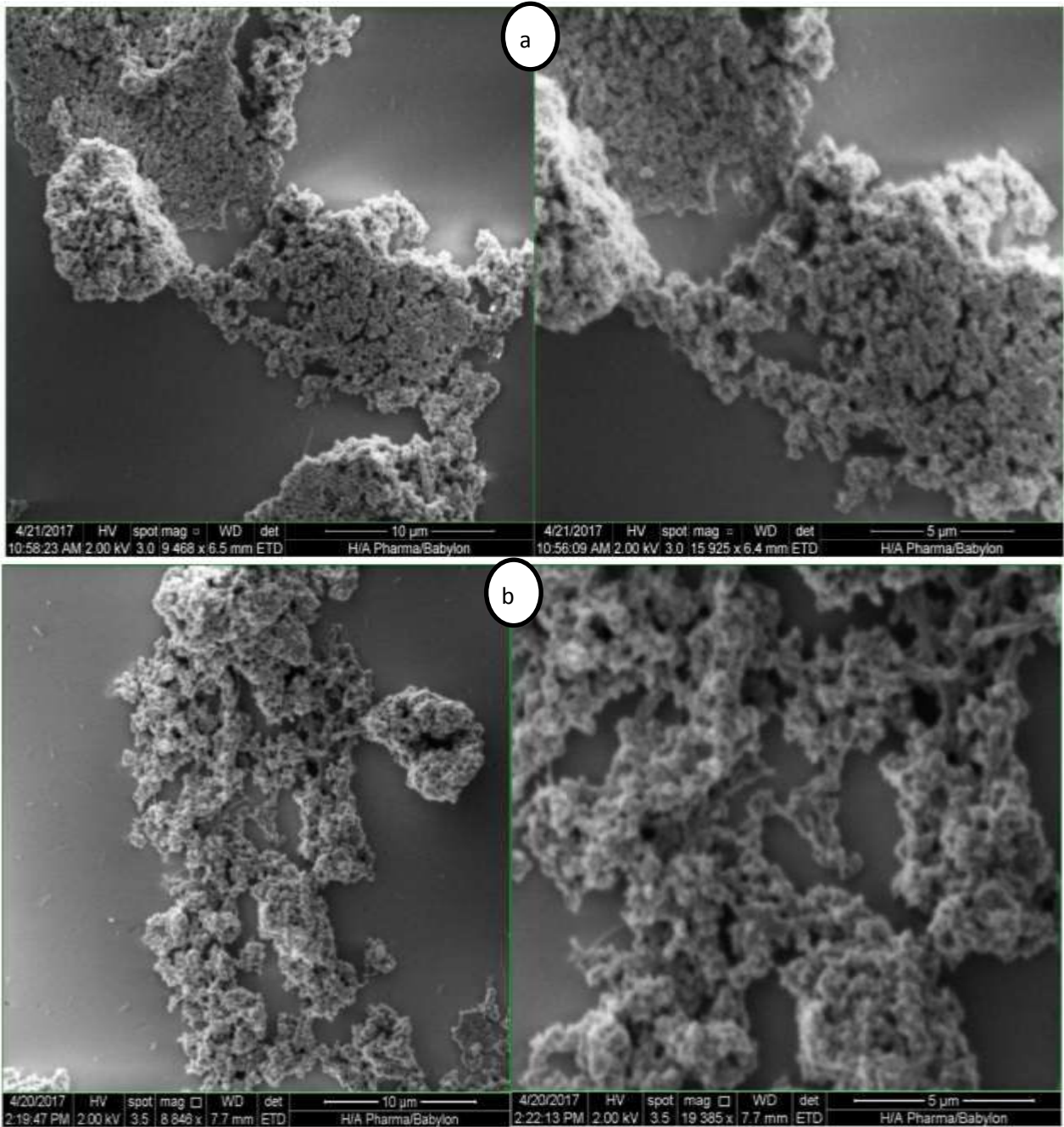
#### Surface Morphology (Scanning Electron Microscopy)

من خلال نتائج التشخيص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لأغشية PANI النقية والمشوبة بمادة الخارصين والقصدير المحضرة بطريقة التغطية المغزلية (spin coating) وعلى ارضيات من الزجاج والمبينة في الشكل (4-6،A،B،C) حيث نلاحظ من خلال صور (SEM) للأغشية المحضرة النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير والنسب % (3,6,9) وللسمك (330nm)، تكون غير متجانسة التوزيع وذات تفرعات شجيرية وكذلك تكون شبكة تساعد في عملية انتقال حملات الشحنة ، إن متوسط حجم الحبيبات له تأثير على كثافة توزيع مادة الغشاء لذلك نلاحظ عند تشويب المادة الخارصين والقصدير تزداد كثافة المادة ، وبالمقارنة بين سطوح الأغشية النقية والمشوبة نلاحظ ان هناك فرقا واضحا في توزيع وتجانسية وكثافة الغشاء النقي بالمقارنة مع الغشاء المشوب ، وهذه النتائج تتفق الى حد ما مع الابحاث السابقة والمنشورة [100،56].



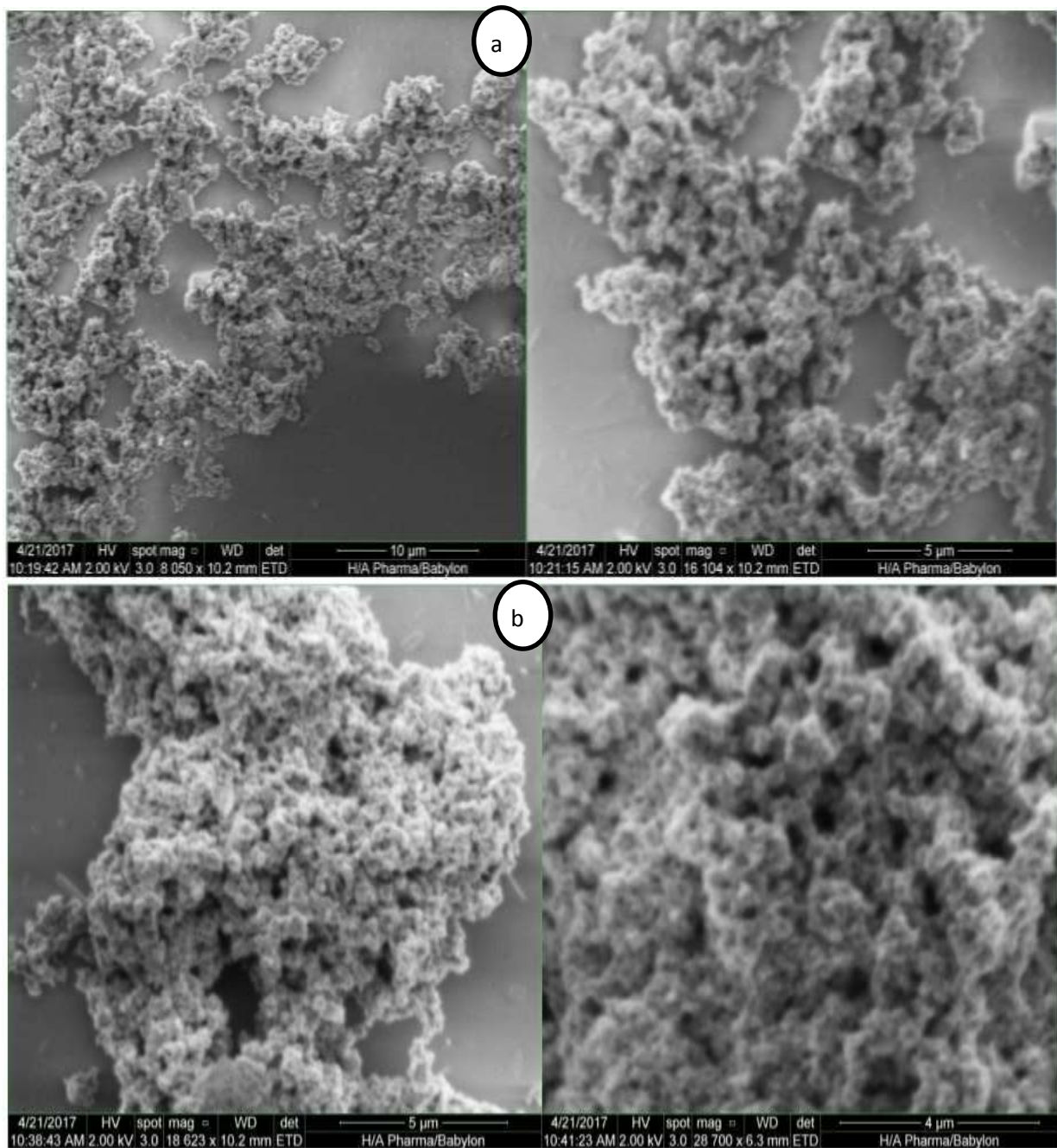
شكل (A,6-4) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء (a) PANI-3%Zn (b) PANI-3%Sn (c) PANI-3%Sn

( PANI:3%Sn)-c



شكل (B,6-4) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء a- (PANI:6%Zn )

(PANI:6%Sn )-b



شكل (C,6-4) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء a- ( PANI:9%Zn )

( PANI:9%Sn ) -b

## 5-4- الخصائص البصرية

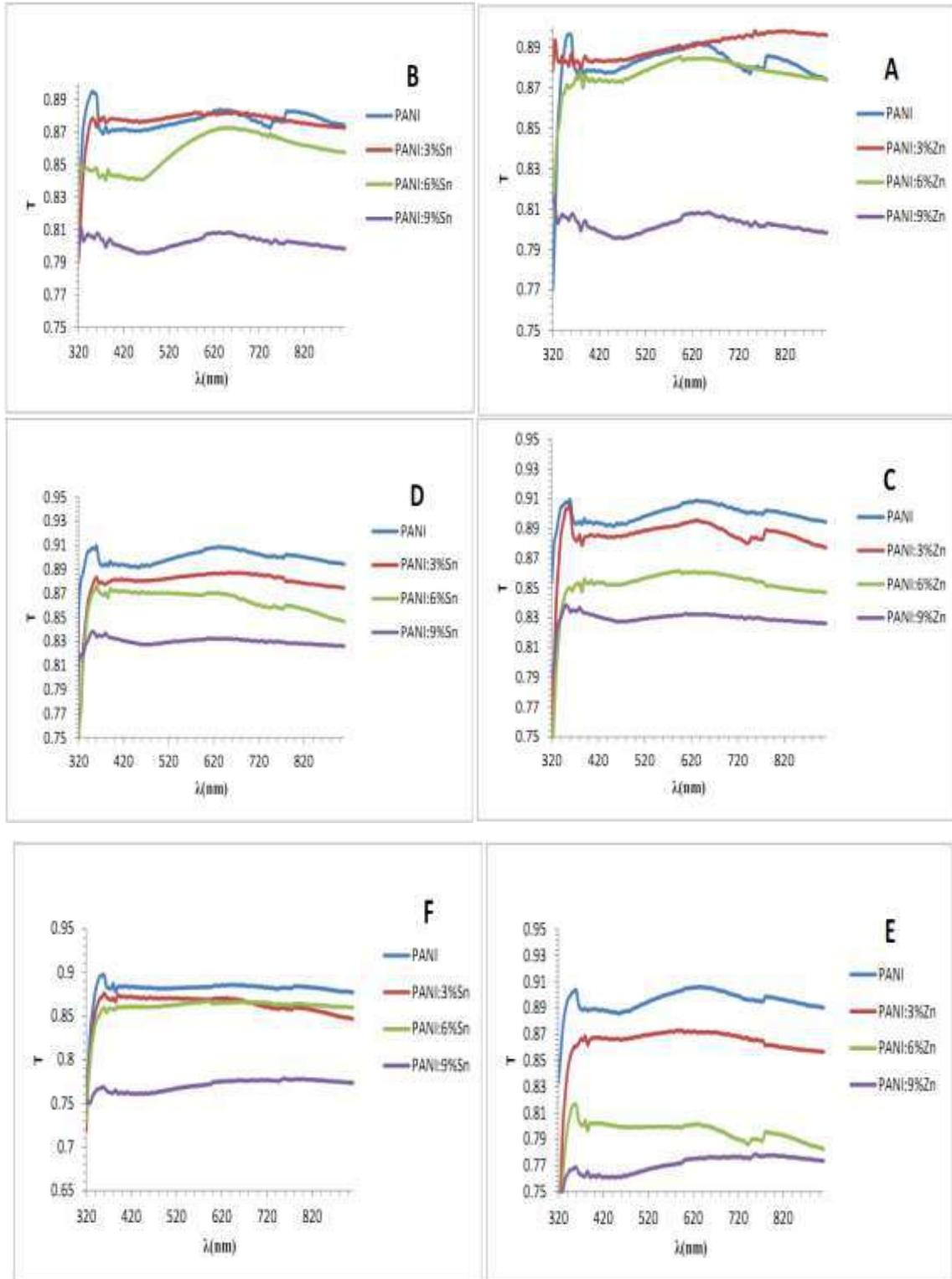
## Optical Properties

تعتبر دراسة الخواص البصرية من الدراسات المهمة في معرفة الانتقالات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة الصلبة ، إذ يمكن من خلال هذه الدراسة معرفة فجوة الطاقة للمادة الصلبة الأمر الذي يساعد على استخدام المادة في كثير من التطبيقات الإلكترونية، وكذلك تحديد مدى تأثير تشويب المواد البوليميرية النقية ببعض المركبات الكيميائية على الخواص البصرية لهذه المواد. تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية (PANI) النقية والمشوبة المرسبة على أرضيات من الزجاج، من خلال طيف الامتصاص للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (320-910) nm، حيث تم قياس النفاذية و حساب الامتصاصية، وفجوة الطاقة ، والثابت البصرية كعامل الامتصاص ،معامل الانكسار ، معامل الخمود ، التوصيلية البصرية ، ثابت العزل الحقيقي والخيالي.

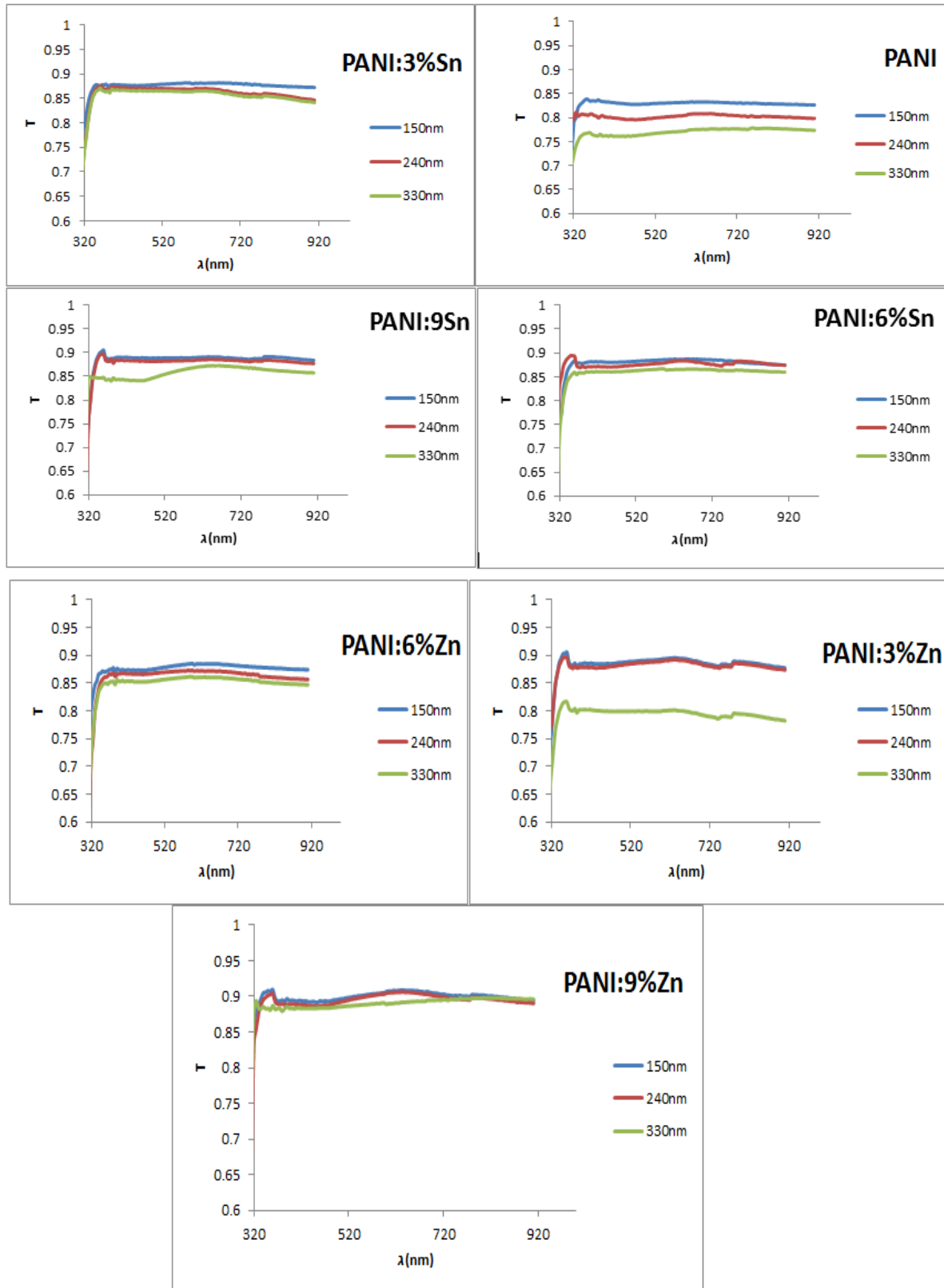
## 1-5-4- طيف النفاذية البصرية

## Optical Transmittance Spectrum

النفاذية البصرية هي النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة للإشعاع الساقط على المادة ، ويعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار طاقة المستويات التي ترتبط بدورها بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة. وقد وجد في اغلب البحوث المنشورة الى ان هذه الأطياف تكون معتمدة ايضا على عامل السمك وعلى نسب التشويب. تم دراسة طيف النفاذية البصرية في مدى الاطوال الموجية (320-910 nm) للأغشية النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير بنسب حجمية % (3,6,9) وكذلك لسمك مختلفة (150, 240 ,330)nm، والشكل(4-7) يبين طيف النفاذية لأغشية PANI النقية والمشوبة إذ نلاحظ نقصان في قيم النفاذية البصرية عند التشويب بالخارصين والقصدير ولجميع النسب إذ تتناقص قيمتها للأغشية المشوبة وقد يعزى السبب في ذلك الى تكون مستويات لشوائب (Sn,Zn) داخل فجوة الطاقة التي تؤدي الى زيادة الامتصاصية ونقصان النفاذية وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحثين [101,57]. وكذلك تقل نسبة نفاذية الأغشية بزيادة السمك كما في الشكل (4-8) وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [102]. اضافة الى ذلك فان هناك عاملا مهم اخر يمكن ان يؤثر على نفاذية الغشاء يتمثل بوجود العيوب السطحية وخشونة السطح التي تم تأشيرها في فحوصات SEM و AFM وهذين العاملين يعملان على زيادة تشتت الاشعاع الساقط ومن ثم نقصان في نفاذية الاغشية، فضلا عن ذلك فان عملية الامتصاص البصري تزداد في الاغشية عند زيادة مركز الامتصاص وهي هنا ممثلة بالشوائب وان زيادة الامتصاصية البصرية تعمل على نقصان النفاذية البصرية.



شكل (4-7) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)



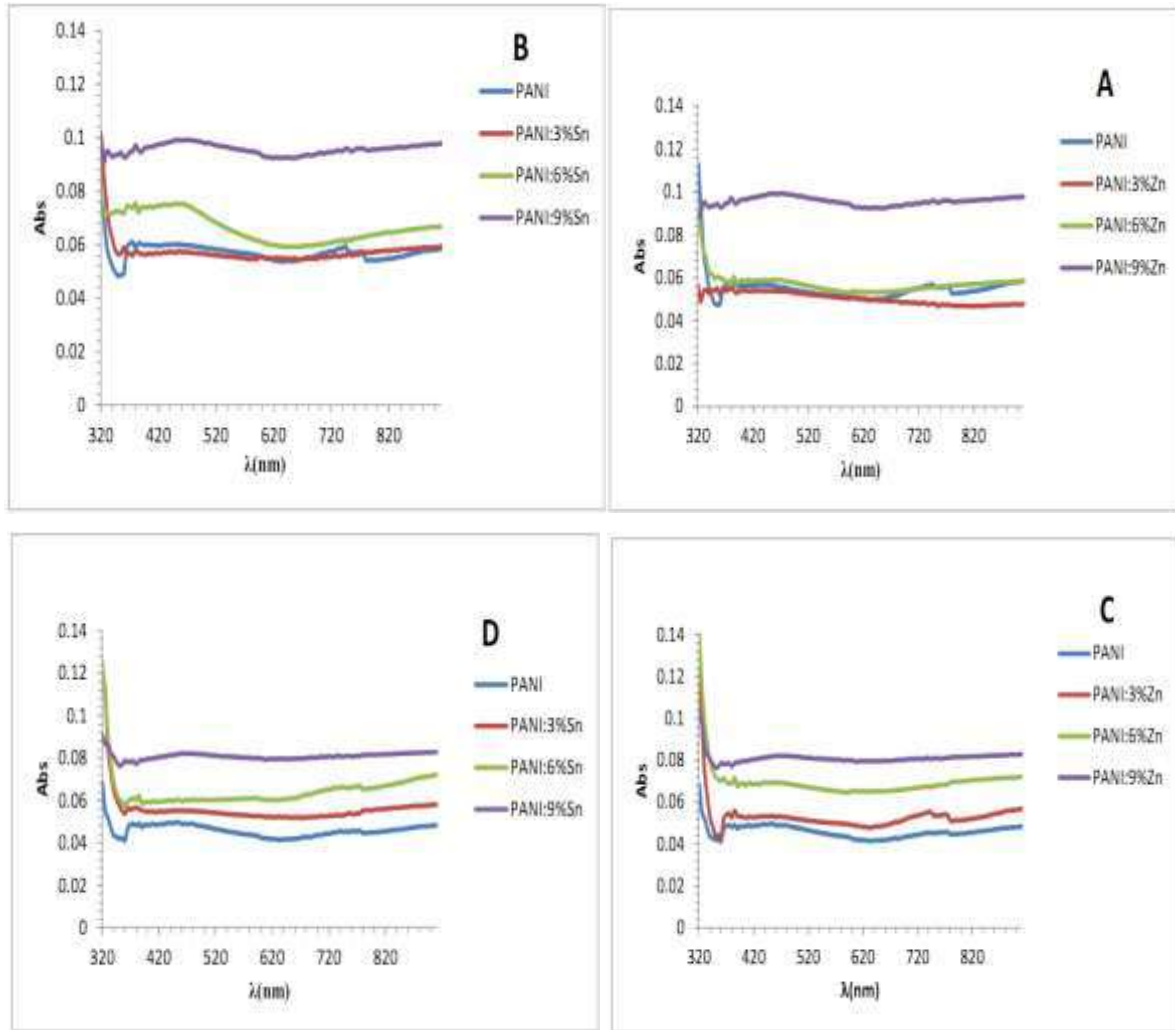
شكل (8-4) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

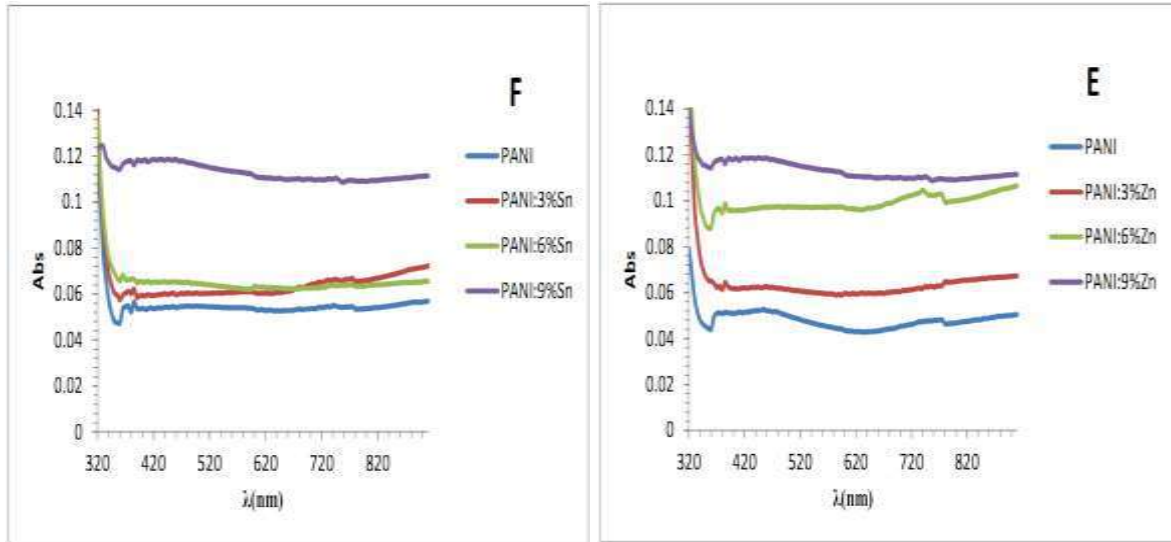


### Optical Absorbance Spectrum

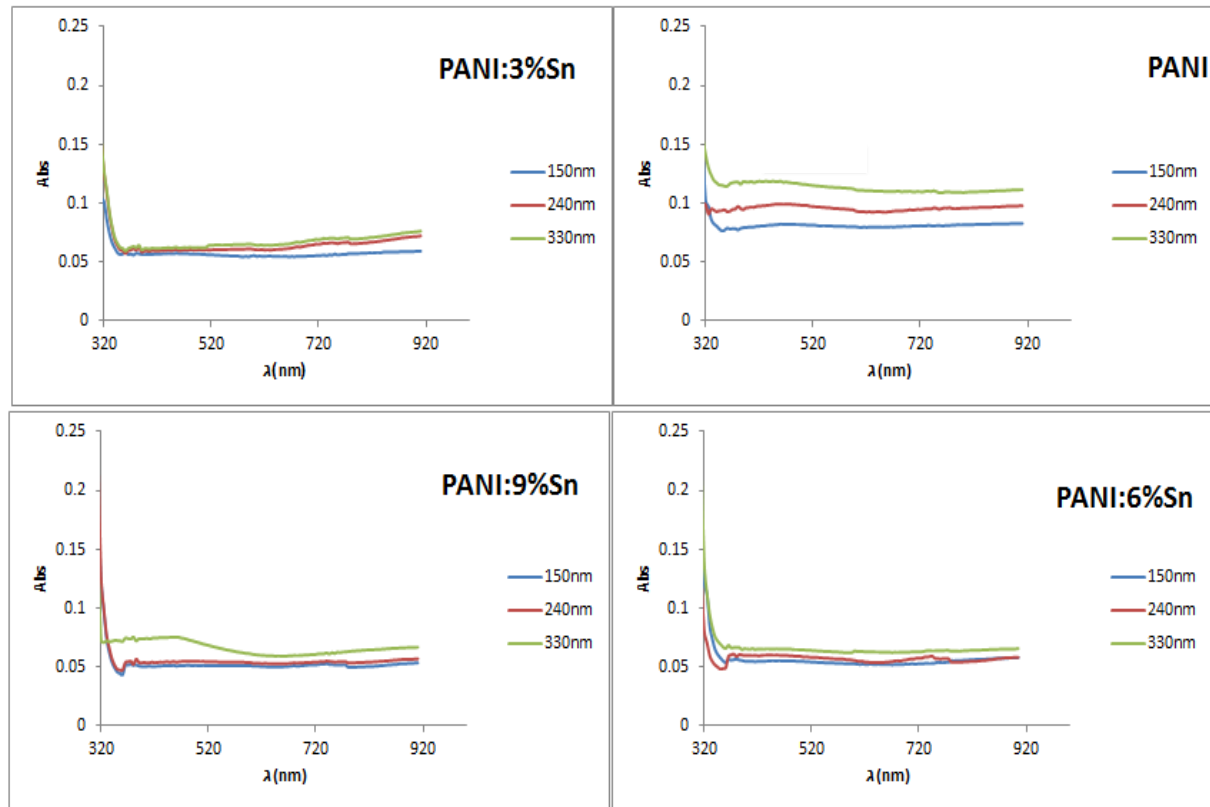
### 2-5-4- طيف الامتصاصية البصرية

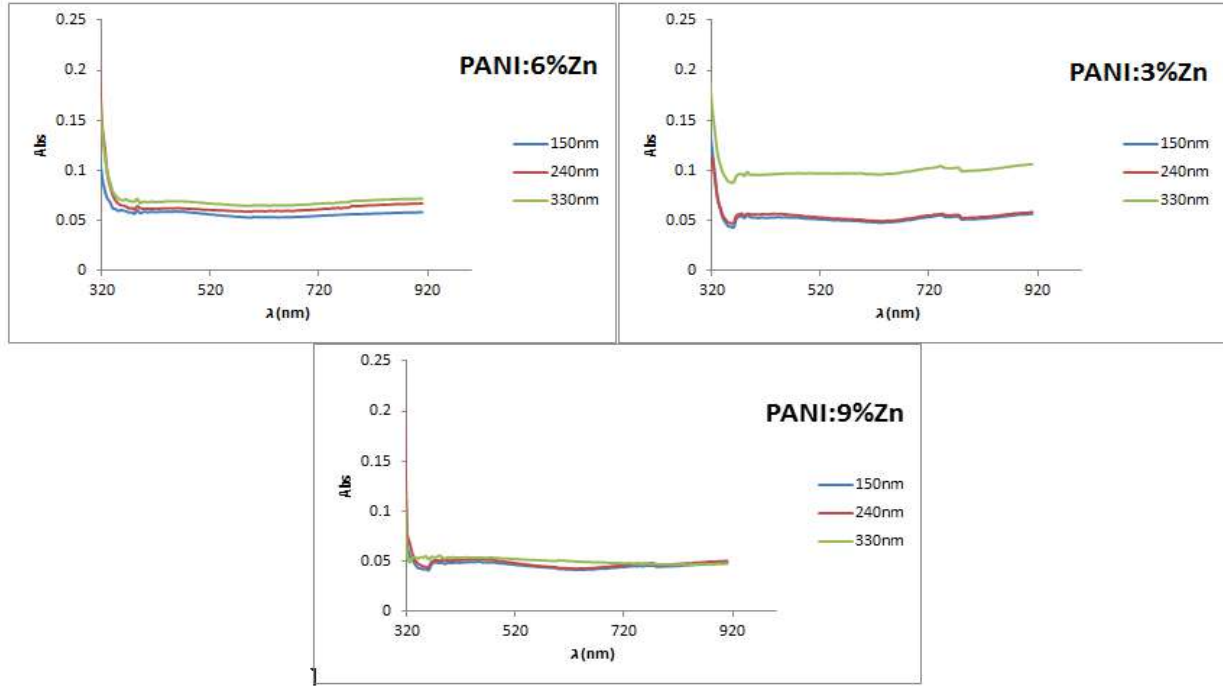
تتأثر امتصاصية المواد بعدد من العوامل كالسُمك، طول موجة الإشعاع الساقط، ونسبة تشويب المادة. اجريت القياسات ضمن مدى الأطوال الموجية (320 – 910) nm ولجميع الأغشية عند درجة حرارة الغرفة، حيث بينت نتائج قياسات (UV – VIS.) والموضحة بالشكل (4- 9) الذي يمثل طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي إذ نلاحظ الزيادة الواضحة بقيم الامتصاصية بعد عملية التشويب وزيادتها بزيادة نسب التشويب، وهذا يشير الى ان مستويات الشوائب قد تخللت الحزم الذاتية وأدت الى تكوين حزم ممنوعة جديدة حيث ان تأثير الشوائب ارتبط أساساً بتغيير او تعديل التركيب المجهرى للمادة (Microstructure) الذي أدى الى تغيير الحزم الممنوعة (Band gaps) وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [58]. وان زيادة سمك الغشاء ادى الى زيادة في قيم الامتصاصية كما في الشكل (4-10) وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [103].





شكل (9-4) طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)





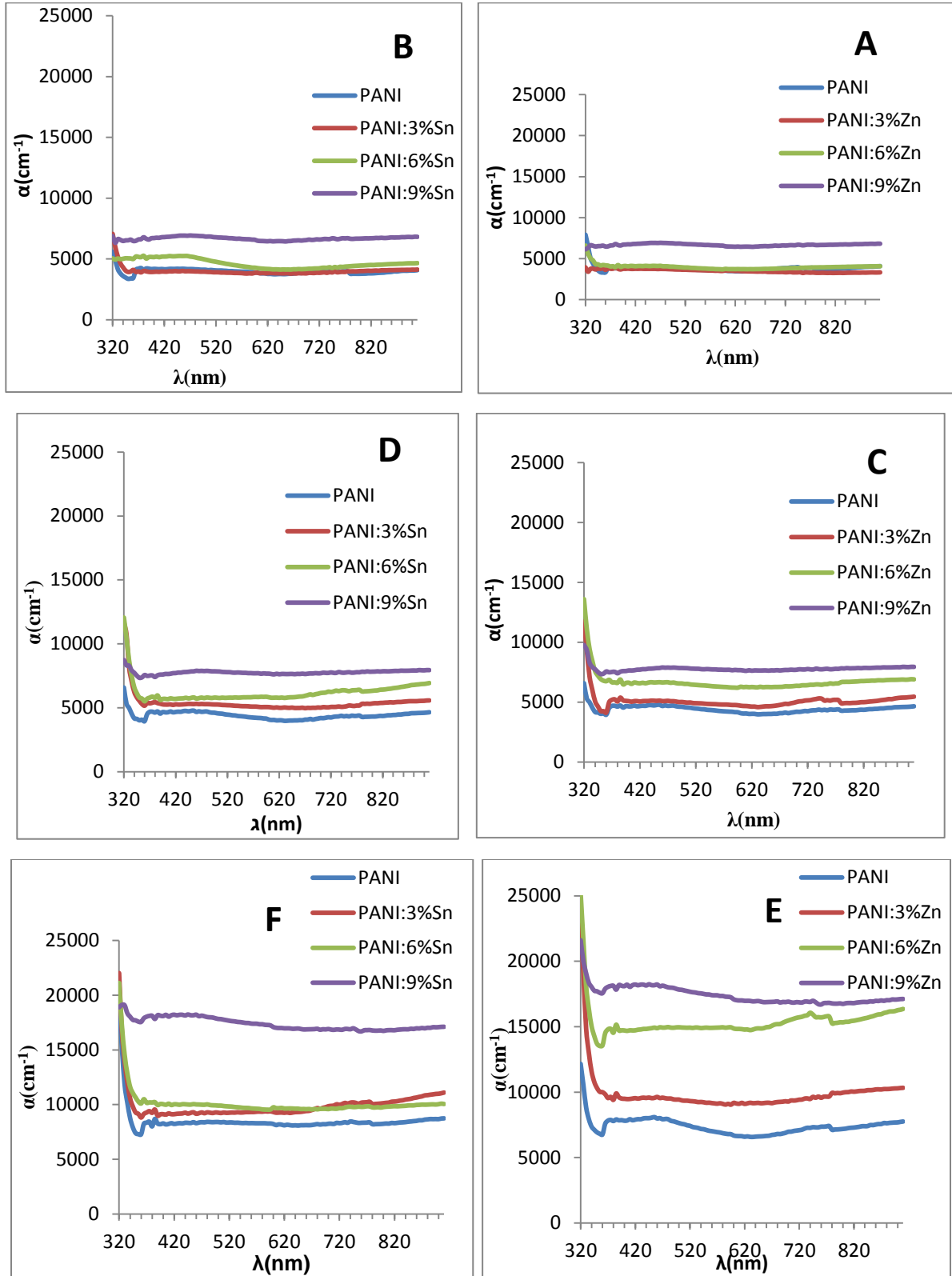
شكل (10-4) طيف الأمتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

#### Absorption Coefficient

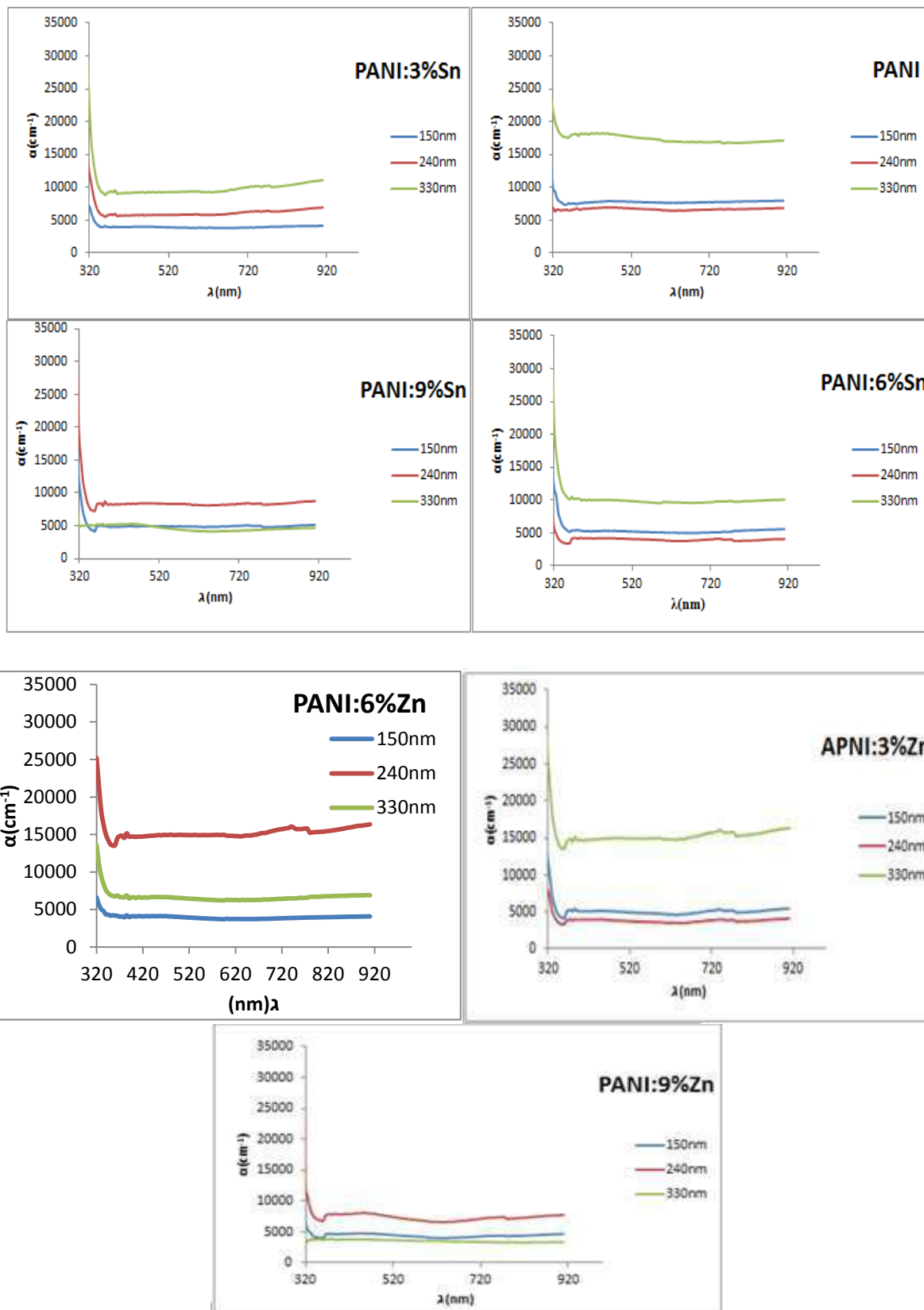
#### 3-5-4- معامل الامتصاص

لقد تم حساب معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير المرسبة على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة الغرفة من خلال العلاقة (2-22)، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة .

الشكل (4-11) يوضح تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) مع الطول الموجي ولجميع العينات المحضرة وضمن المدى (320 -910) nm نلاحظ أن قيم معامل الامتصاص هي أقل من ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) أي ان الانتقالات الالكترونية هي انتقالات غير مباشرة. أما قيم حافة الامتصاص فهي تتغير بتغير نسب التشويب ويعزى ذلك الى وجود مستويات طاقة اضافية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل التي نشأت بفعل التشويب وتزداد هذه المستويات الطاقية المتولدة مع زيادة نسب التشويب، وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [54]. كما يلاحظ من الشكل إن زيادة السمك ادى الى زيادة قيم معامل الامتصاص لكل منحنى ولكل الاطوال الموجية مع زيادة الى حد ما يمكن تمييزها في الاطوال الموجية القصيرة كما موضح بالشكل (4-12) وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [104].



شكل (11-4) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)

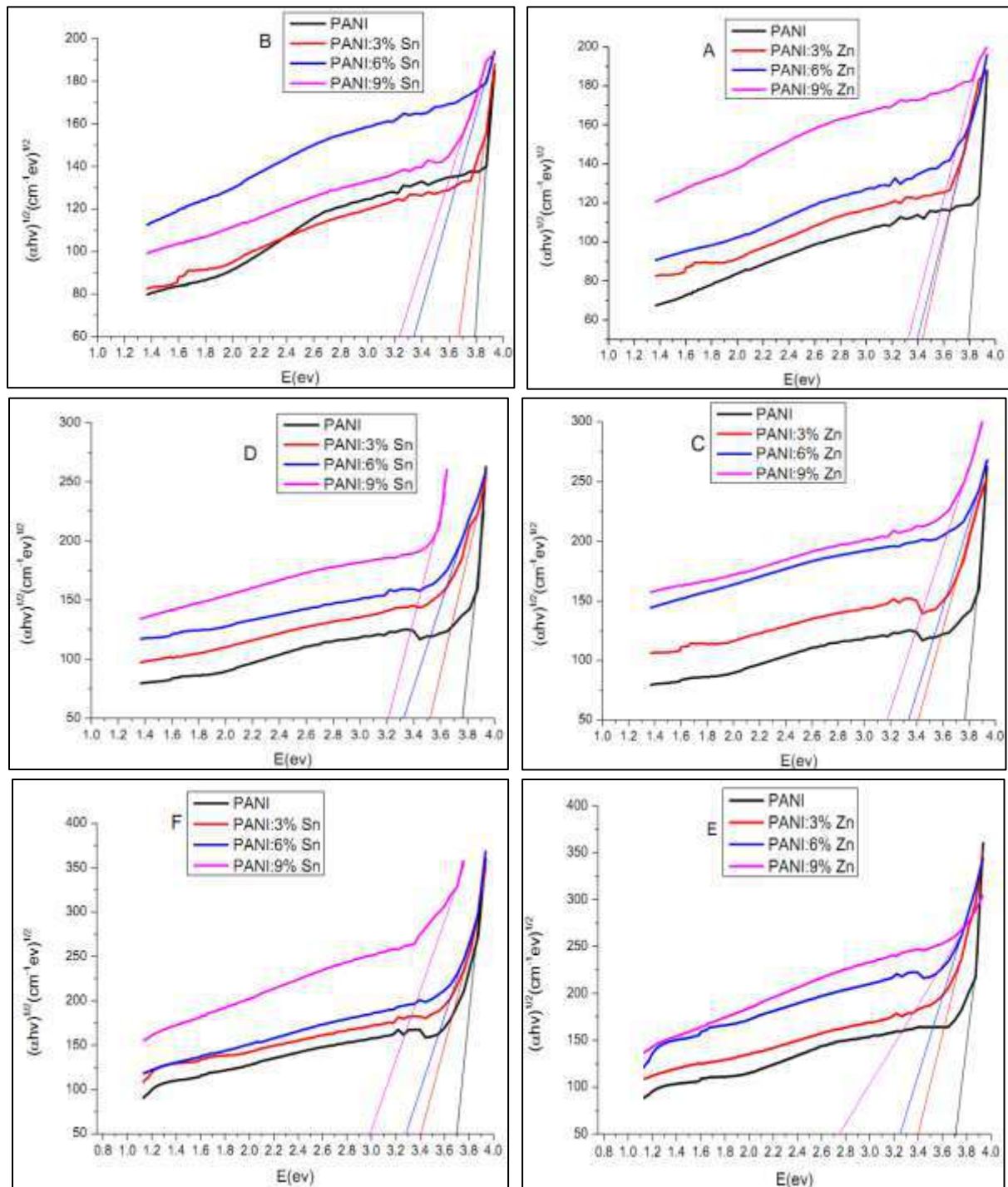


شكل (12-4) طيف معامل الامتصاص كدالة لطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

## 4-5-4- فجوة الطاقة

## Energy Gap

تعرف فجوة الطاقة البصرية بأنها اقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل وتُعد من الثوابت المهمة إذ انها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري. ومن العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة هي نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيبه وهي تتأثر بشكل كبير بعملية التشويب ودرجة حرارة الترسيب، الى جانب ذلك تتأثر فجوة الطاقة البصرية بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة. تم حساب قيمة طاقة الفجوة للانتقال غير المباشر المسموح من خلال رسم العلاقة البيانية بين  $(\alpha hv)^{1/2}$  كدالة لطاقة الفوتون  $(hv)$  كما في الشكل (4-13) إذ أن تقاطع المماس الخارجي من المنحنى مع محور طاقة الفوتون  $((\alpha hv)^{1/2} = 0)$  يمثل قيمة فجوة الطاقة غير المباشرة ، كانت قيم فجوة الطاقة غير المباشرة في حالة تناقص مع زيادة نسب التشويب وهذا يعني أن زيادة التشويب أدى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة، إذ يدل التناقص الحاصل في فجوة الطاقة على نشوء مستويات موضعية جديدة أسفل وأعلى حزم التوصيل و التكافؤ على التوالي داخل الفجوة الممنوعة وهذا السلوك متفق مع الباحثين في الدراسات [106,105]. ونلاحظ ايضا تزايد فجوة الطاقة الممنوعة بزيادة السمك أدى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية وكما موضح بالجدول الآتي (4-4).



شكل (4-13) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)

جدول (4-4) قيم فجوة الطاقة غير المباشرة لهيدروكلورايد البولي أنيلين النقي والمشوب بالخارصين والقصدير

Thickness (nm)	Material	Ratio doped %	Eg (eV)
330nm	PANI	0	3.80
	PANI:Zn	3	3.44
	PANI:Zn	6	3.39
	PANI:Zn	9	3.32
	PANI:Sn	3	3.68
	PANI:Sn	6	3.34
	PANI:Sn	9	3.22
240nm	PANI	0	3.78
	PANI:Zn	3	3.41
	PANI:Zn	6	3.33
	PANI:Zn	9	3.18
	PANI:Sn	3	3.51
	PANI:Sn	6	3.31
	PANI:Sn	9	3.20
150nm	PANI	0	3.70
	PANI:Zn	3	3.40
	PANI:Zn	6	3.25
	PANI:Zn	9	2.76
	PANI:Sn	3	3.40
	PANI:Sn	6	3.29
	PANI:Sn	9	2.99

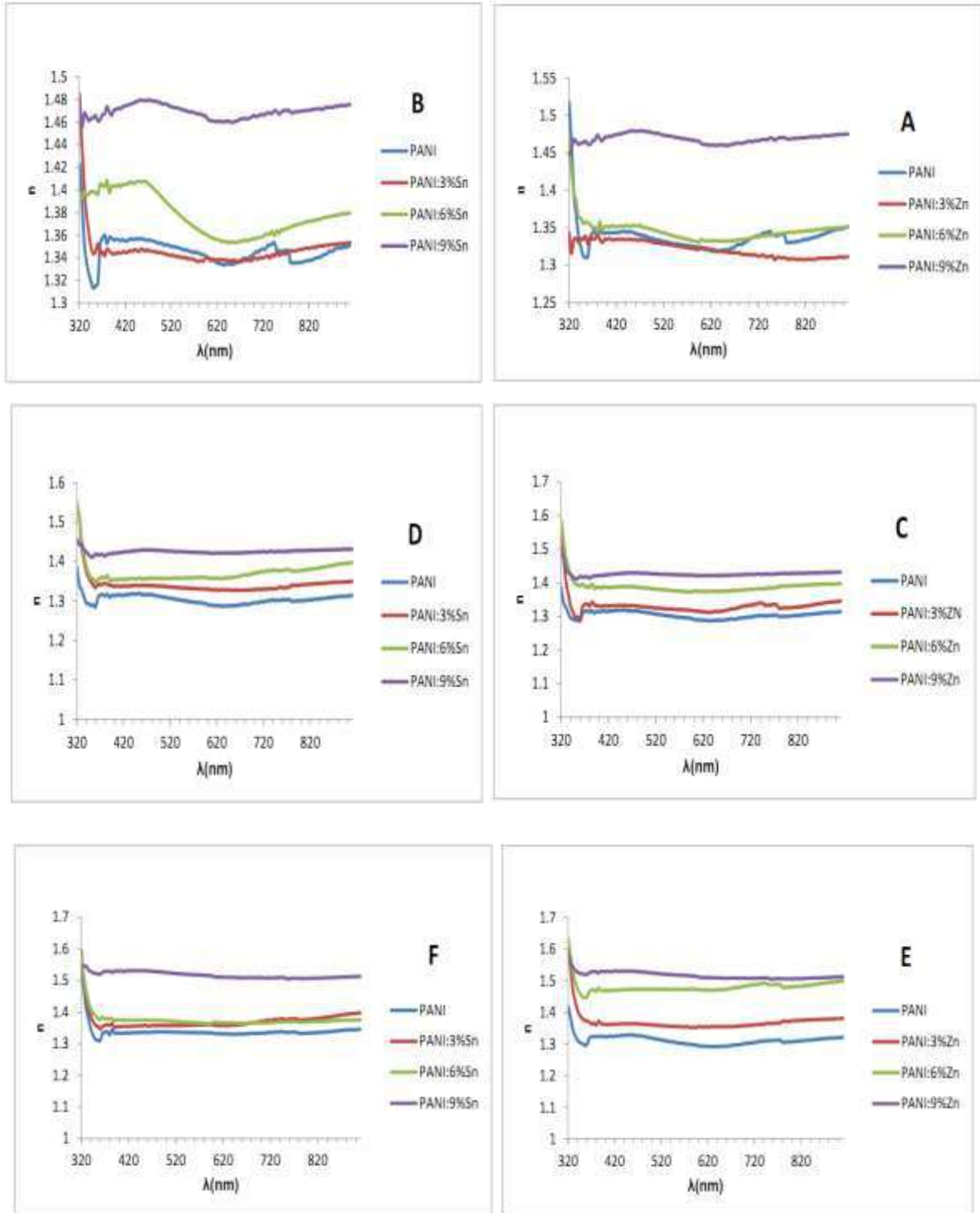
#### Refractive Index

#### 5-5-4- معامل الانكسار

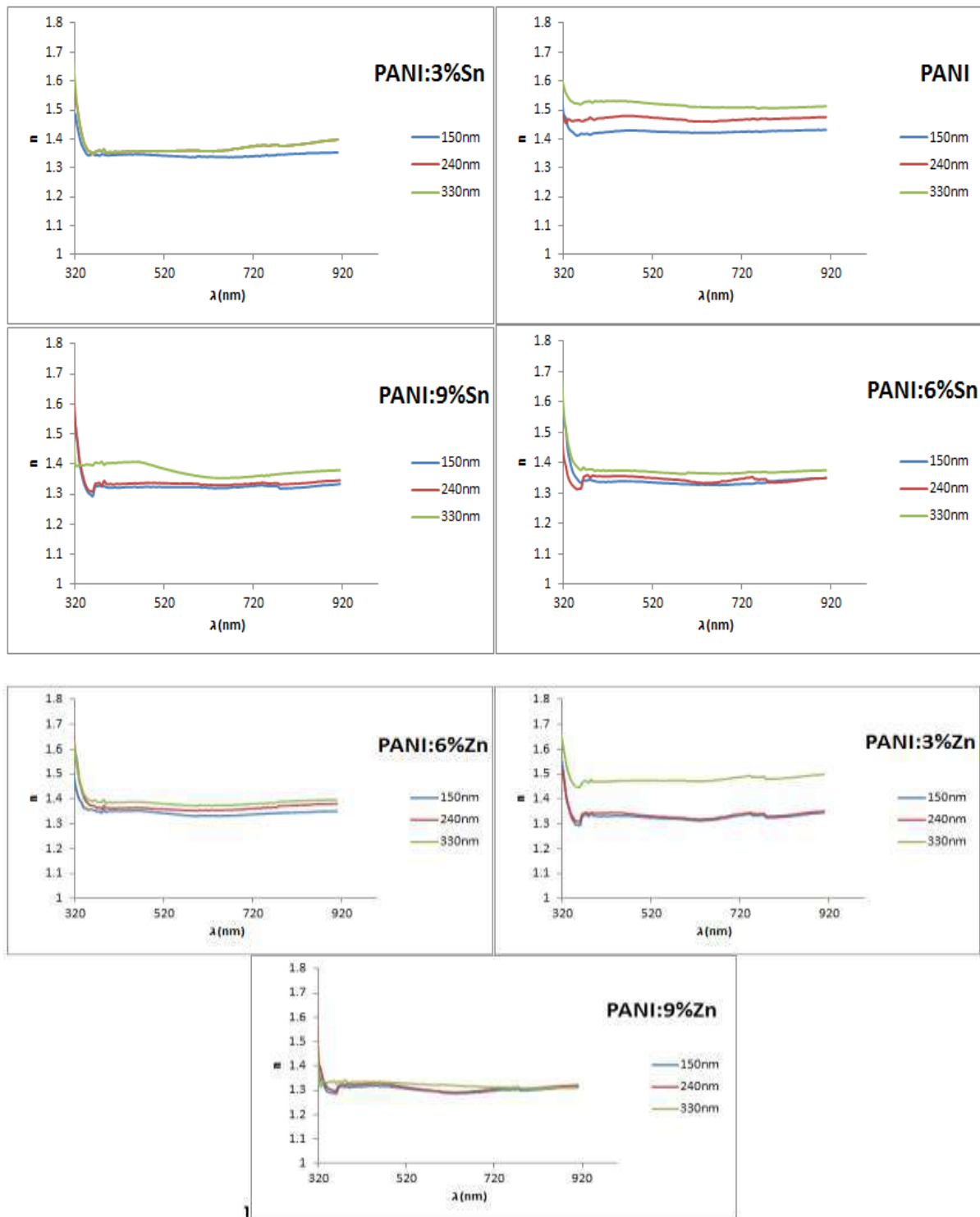
ان قيمة معامل الانكسار ( $n$ ) لأغشية PANI النقية والمشوبة بثلاث نسب من الخارصين والقصدير تم حسابها باستخدام العلاقة (2-25)، ويعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل ومنها نوع المادة وتركيبها البلوري. من خلال الشكل (4-14) يتضح ان سلوك منحنى معامل الانكسار مشابه لسلوك منحنى الانعكاسية وذلك لارتباطهم الوثيق وفقا للمعادلة (2-25)، نلاحظ من الشكل تزايد في قيم معامل الانكسار عند التشويب بالخارصين والقصدير، وهذا ناتج من تأثير عملية التشويب على البناء البلوري، يتفق هذا السلوك لمعامل الانكسار مع نتائج الدراسة السابقة [107]. وكذلك يلاحظ ان معامل الانكسار يزداد بزيادة السمك كما موضح في الشكل (4-15)، ومن الممكن ان تعزى هذه النتيجة الى ان تأثير التشويب انعكس



بصورة مباشرة على كثافة المادة (زيادة كثافة التعبئة) التي تعمل بدورها على التقليل من سرعة انتشار الضوء خلال المادة .



شكل (14-4) معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير حيث (A,B) سمك (330 nm) و (C,D) سمك (240 nm) و (E,F) سمك (150 nm)

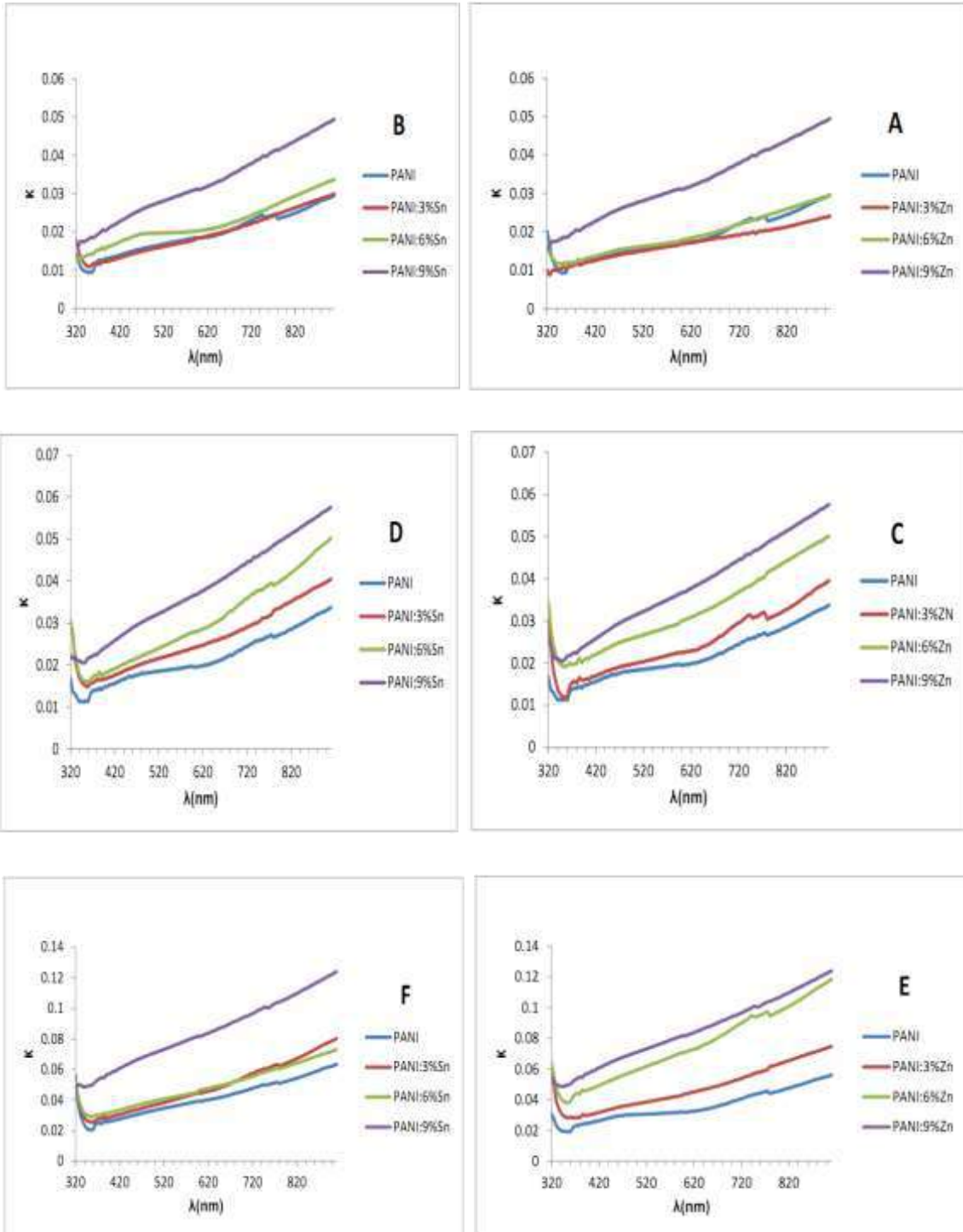


شكل (4-15) طيف معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

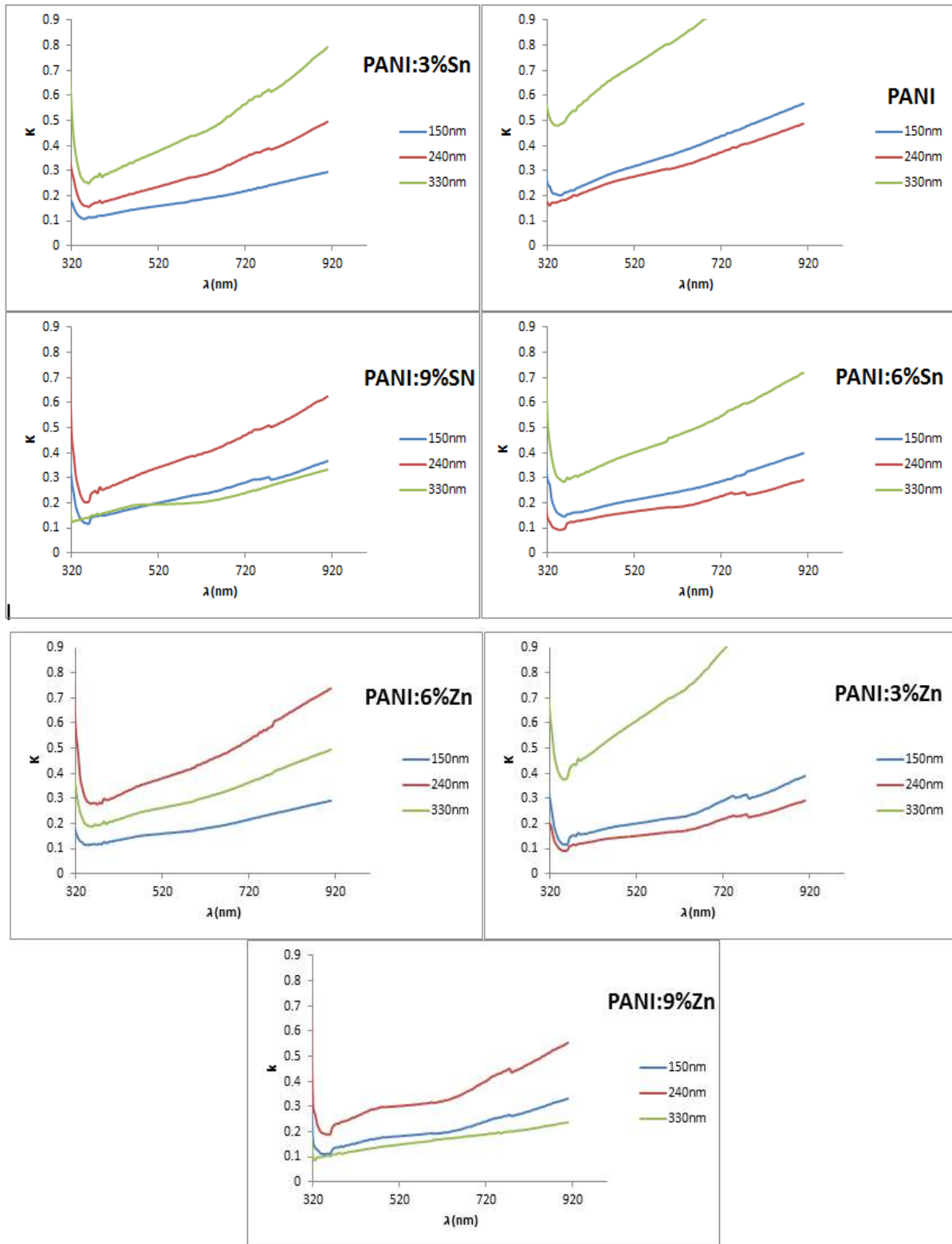
## 6-5-4 - معامل الخمود

**Extinction Coefficient**

يمثل معامل الخمود ( $k_0$ ) كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق. تم حساب معامل الخمود من قيم معامل الامتصاص والمحسوبة من طيف الامتصاصية لأغشية (PANI) النقية والمشوبة باستعمال العلاقة (26-2). الشكل (4-16) يمثل تغير معامل الخمود مع الطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بثلاث تراكيز من الخارصين والقصدير ومن خلال ملاحظة منحنيات معامل الخمود ومدى تشابهها مع منحنيات معامل الامتصاص ، إذ ان هذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص كما موضح في المعادلة السابقة ، حيث يتضح زيادة في معامل الخمود مع زيادة نسب التشويب، وهذا السلوك مشابه لسلوك زيادة معامل الامتصاص نتيجة للمستويات الموضعية المتولدة داخل فجوة الطاقة الناتجة من تأثير الشوائب وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [108]. كما يلاحظ من المنحنيات إن زيادة السمك ادى الى الارتفاع في قيم معامل الخمود الى كل منحنى كما موضح في الشكل (4-17).



شكل (4-16) معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)

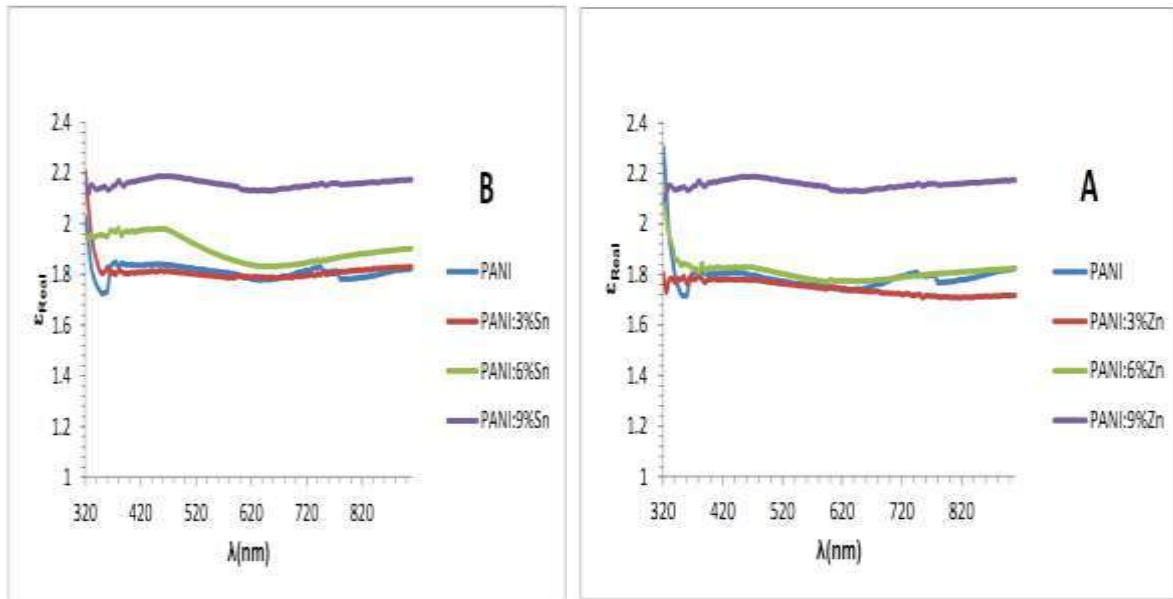


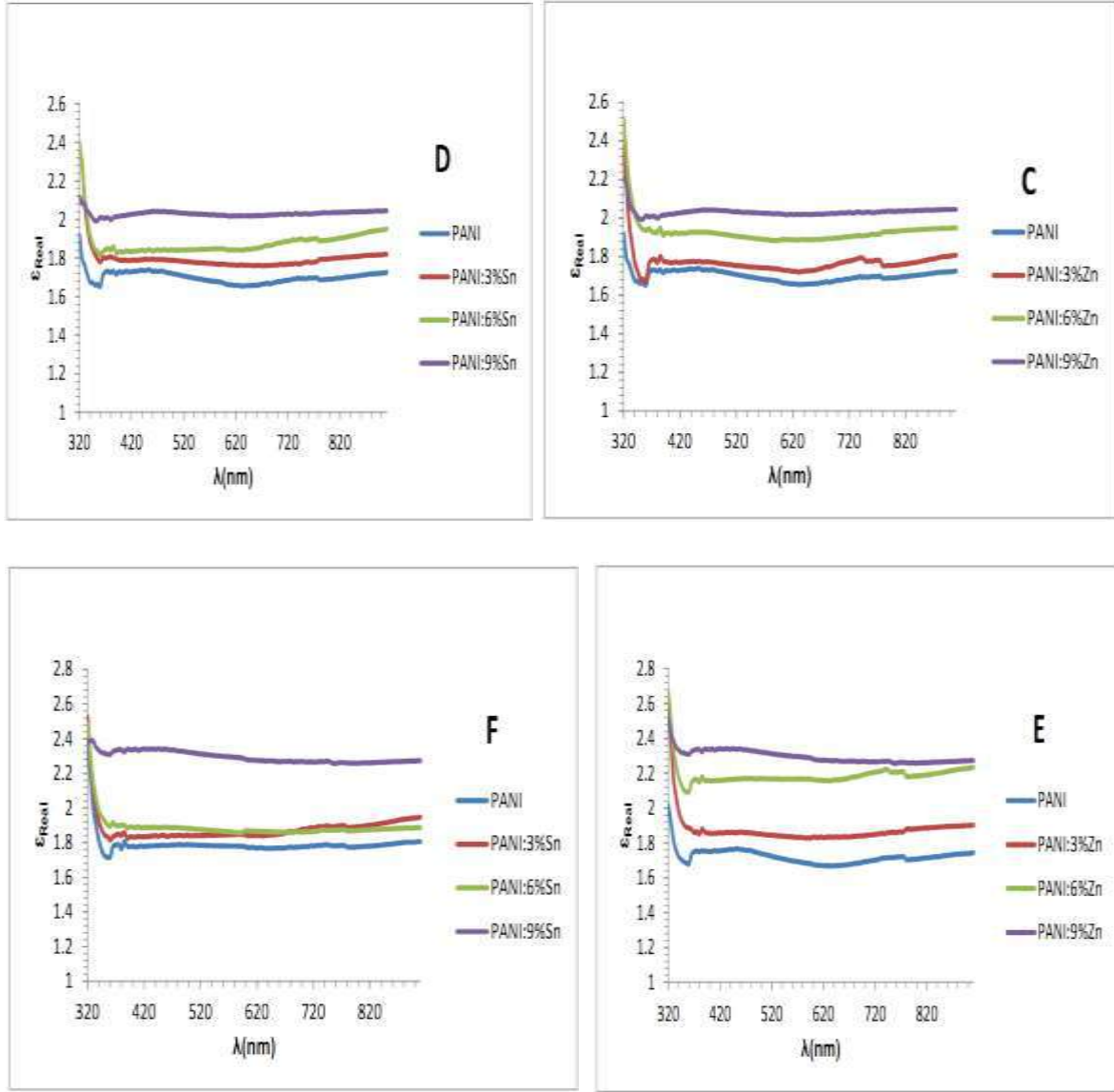
شكل (4-17) طيف معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

Dielectric Constant

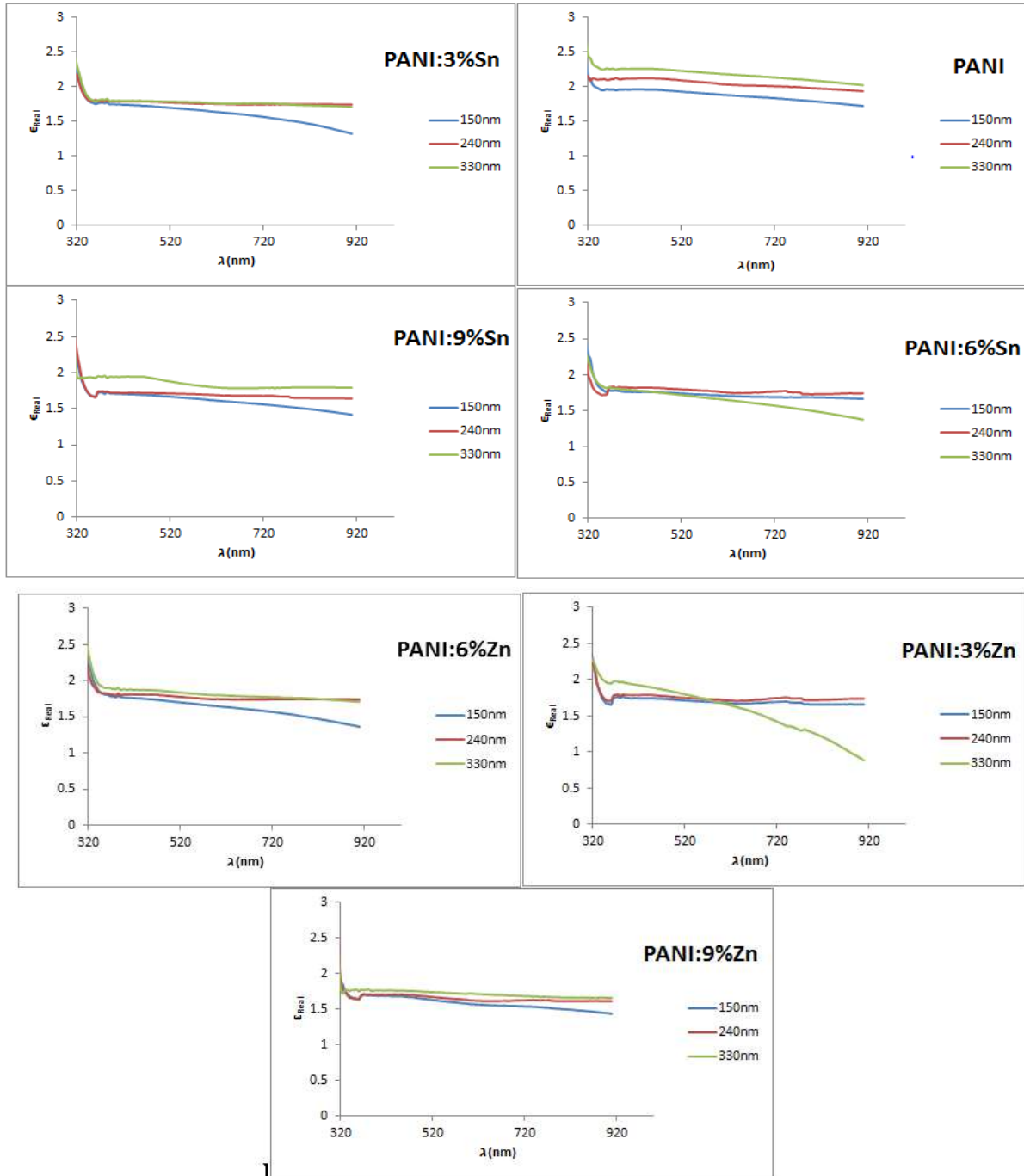
7-5-4 - ثابت العزل

تم حساب الجزء الحقيقي لثابت العزل للأغشية المحضرة من العلاقة (2-32) ، ويلاحظ ان سلوك المنحني يشبه الى حد ما سلوك منحني معامل الانكسار ، اذ يلاحظ من الشكل (4-18) ان ثابت العزل الحقيقي للأغشية المشوبة يزداد مع زياده نسبة التشويب وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [109]. ويلاحظ ايضا ان ثابت العزل الحقيقي يزداد مع زياده السمك كما موضح بالشكل (4-19) . اما ثابت العزل الخيالي حسب من العلاقة (2-33) للأغشية المشوبة وغير المشوبة، وان طبيعة المنحني مشابه الى سلوك منحني معامل الخمود وهنا يكون تأثير معامل الانكسار قليلاً جداً فيهمل ، اما عند زياده السمك فإن الجزء الخيالي لثابت العزل يزداد الى كل منحني كما في الشكل (4-20)، ويلاحظ من الشكل (4-21) أن الجزء الخيالي يزداد بزياده نسبة التشويب، كما هو معلوم ان الجزء الخيالي لثابت العزل يمثل مقياسا لمقدار التوهين للموجة المتفاعلة مع الغشاء ، ومن ثم فان الفوتونات الساقطة تكون غير قادرة على احداث التهيح المطلوب واللازم لنقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل وهذا يعني ان الموجة ستعاني توهينا اقل وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [110] .



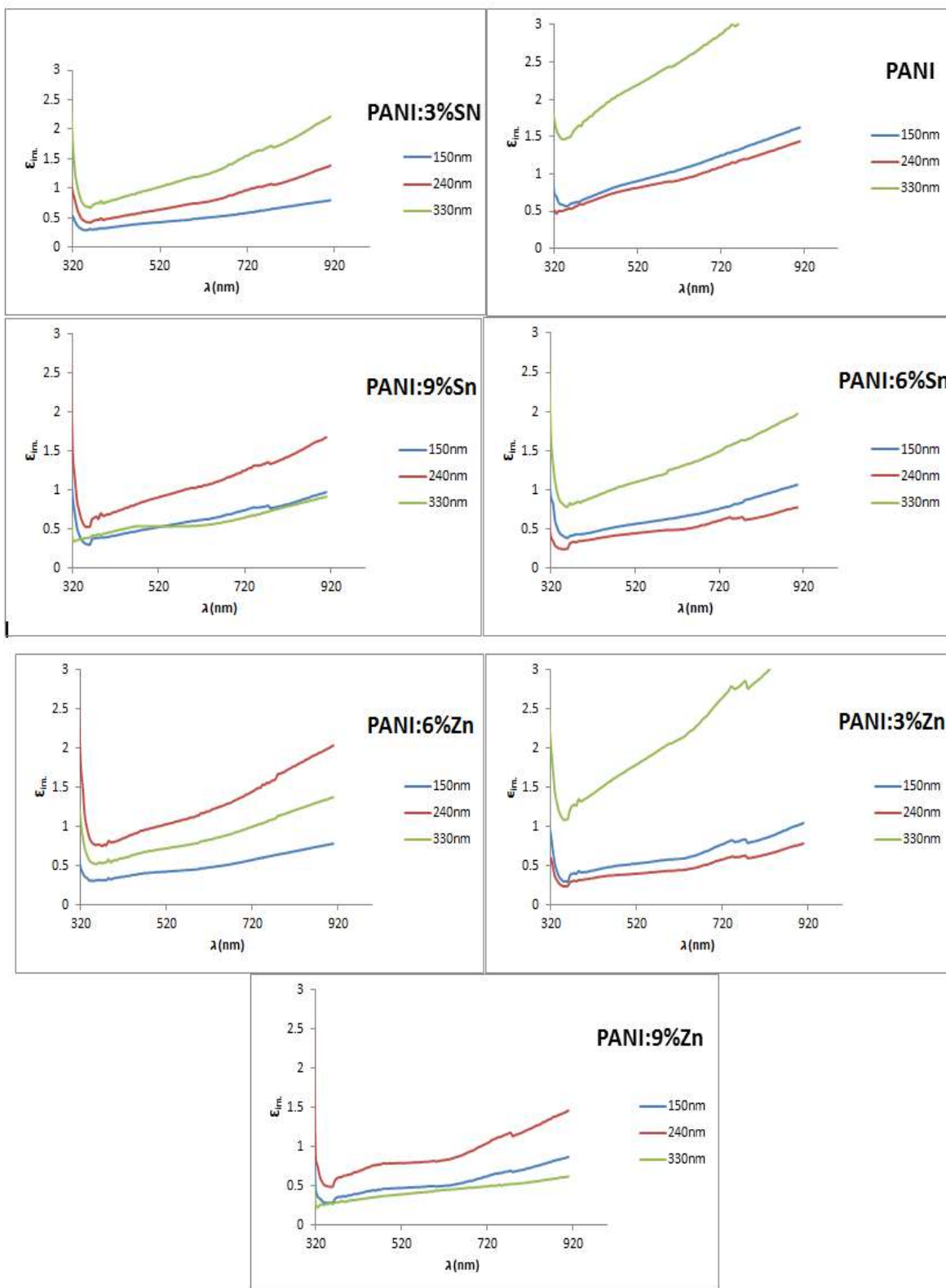


الشكل (4-18) الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)

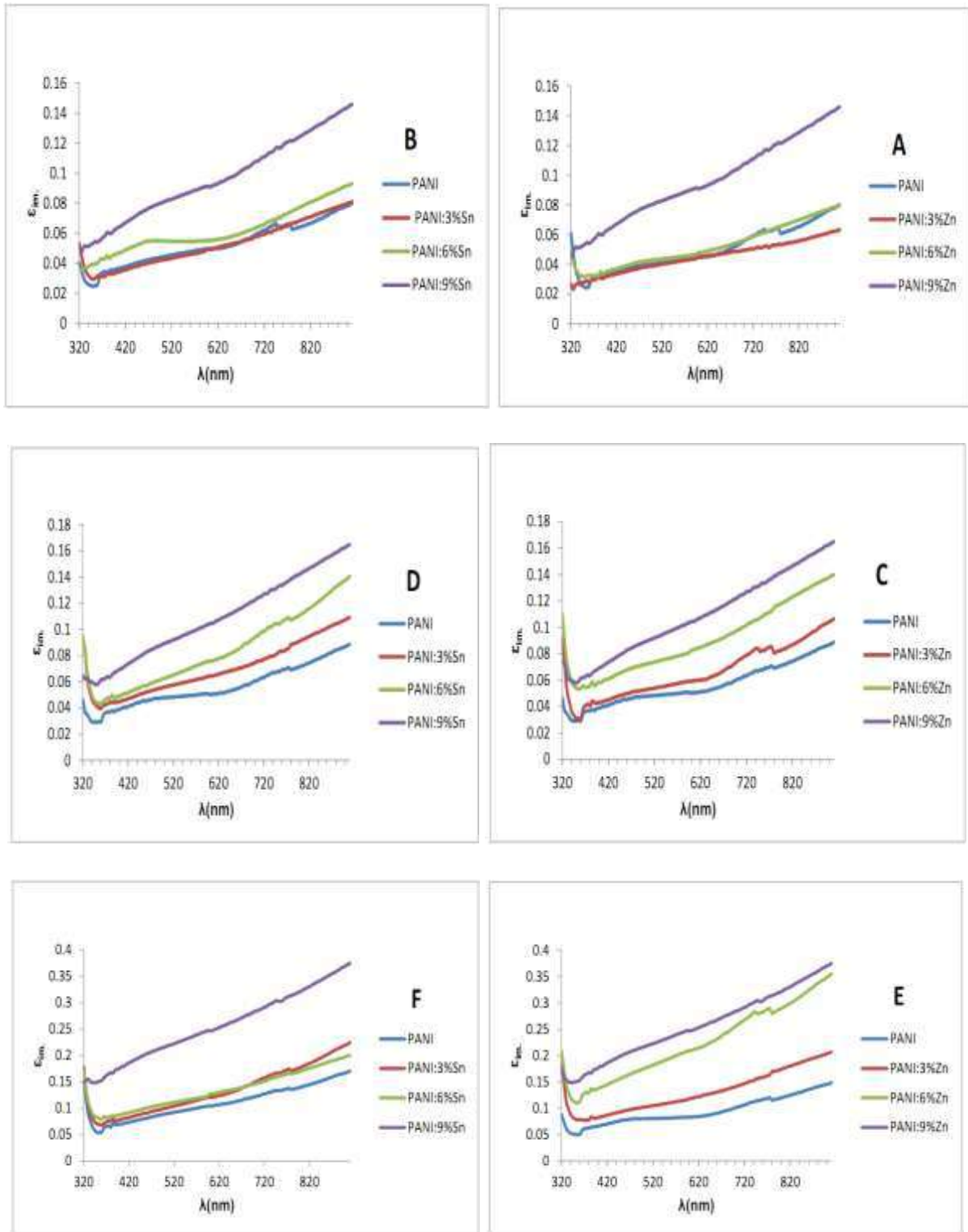


شكل (4-19) الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة





شكل (4-20) الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

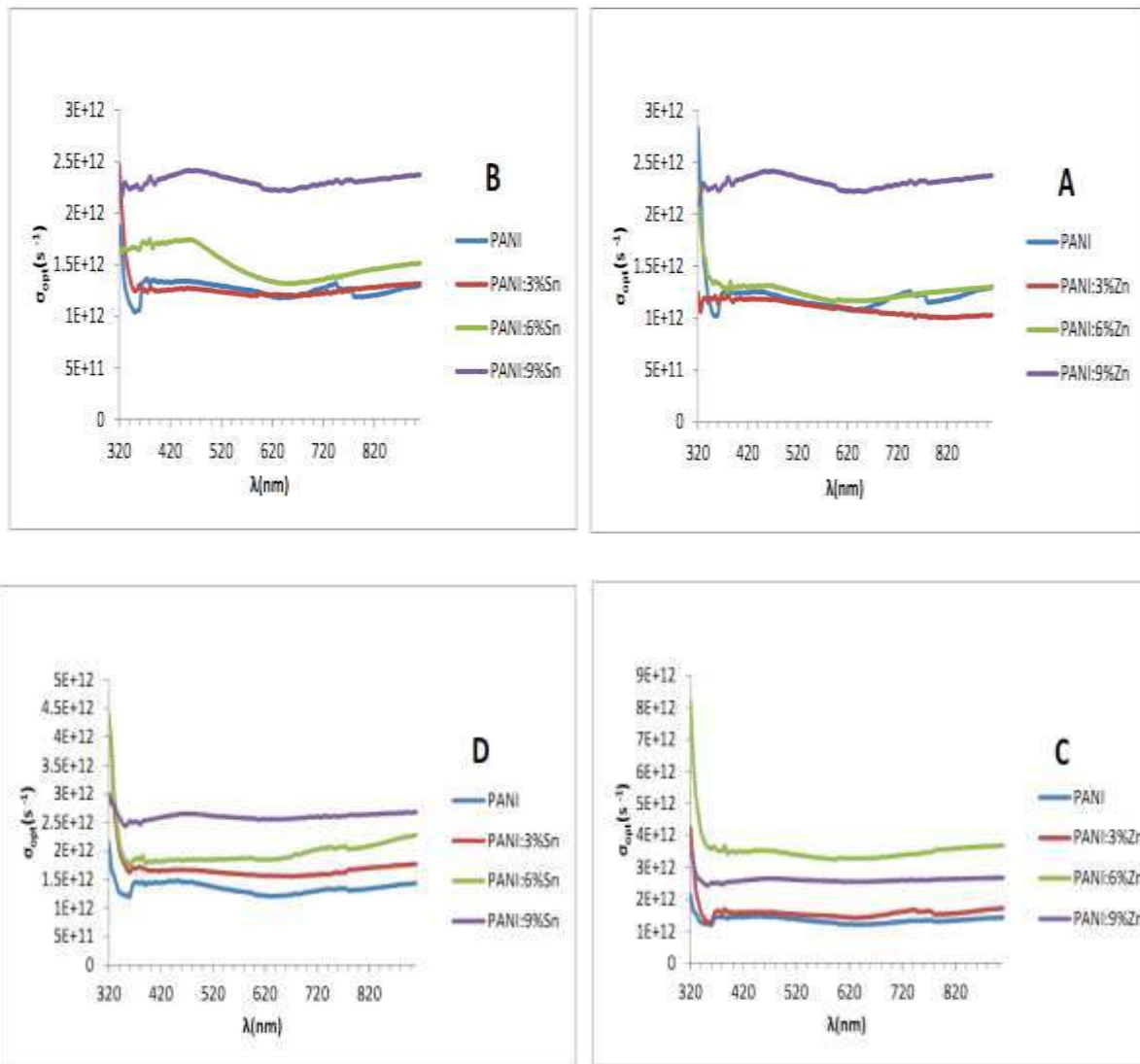


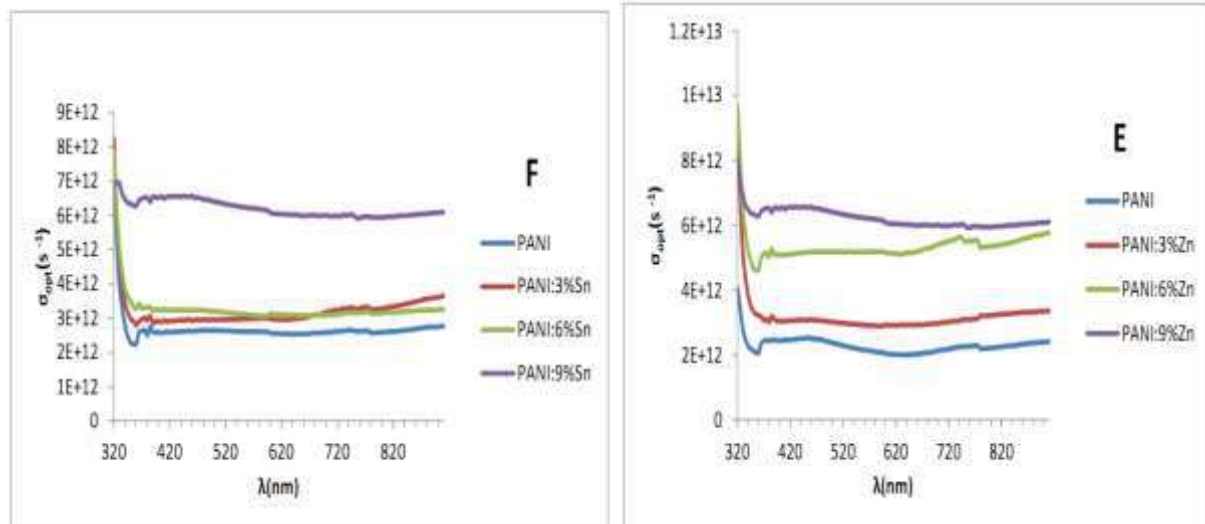
الشكل (4-21) الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة للطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)

8-5-4- التوصيلية البصرية

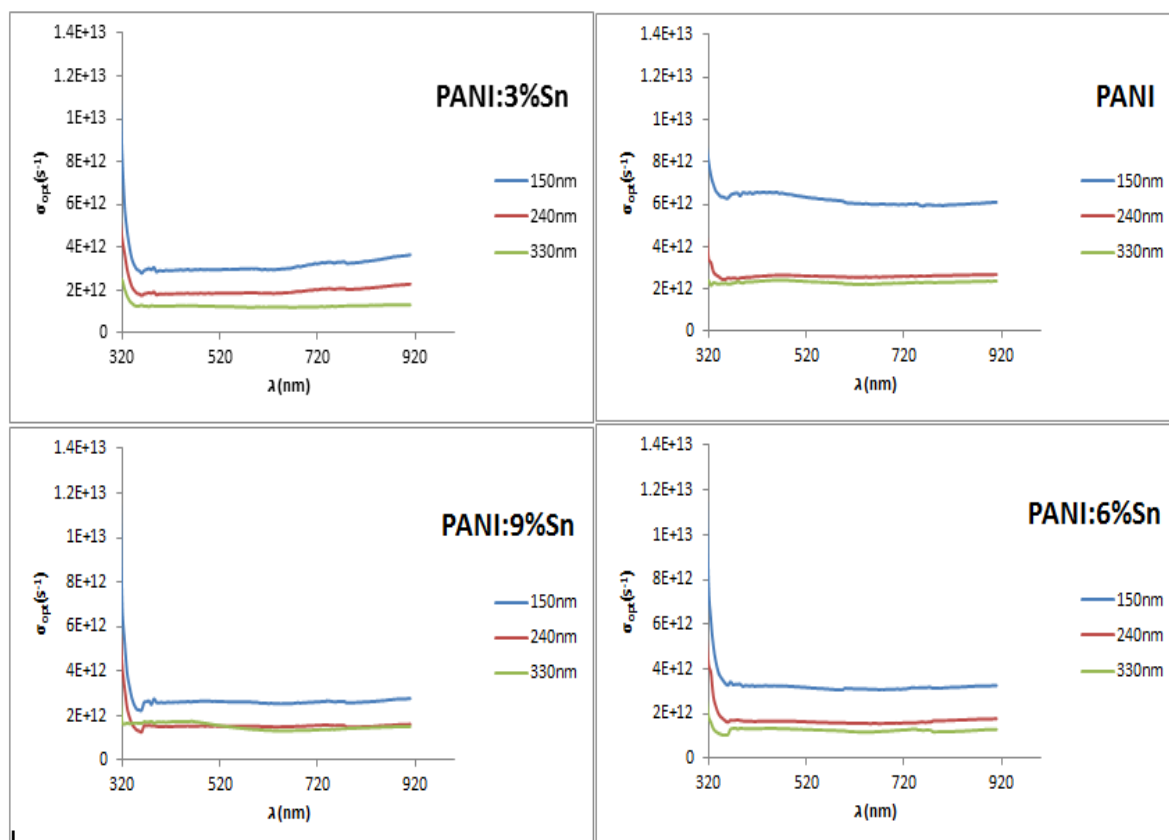
Optical Conductivity

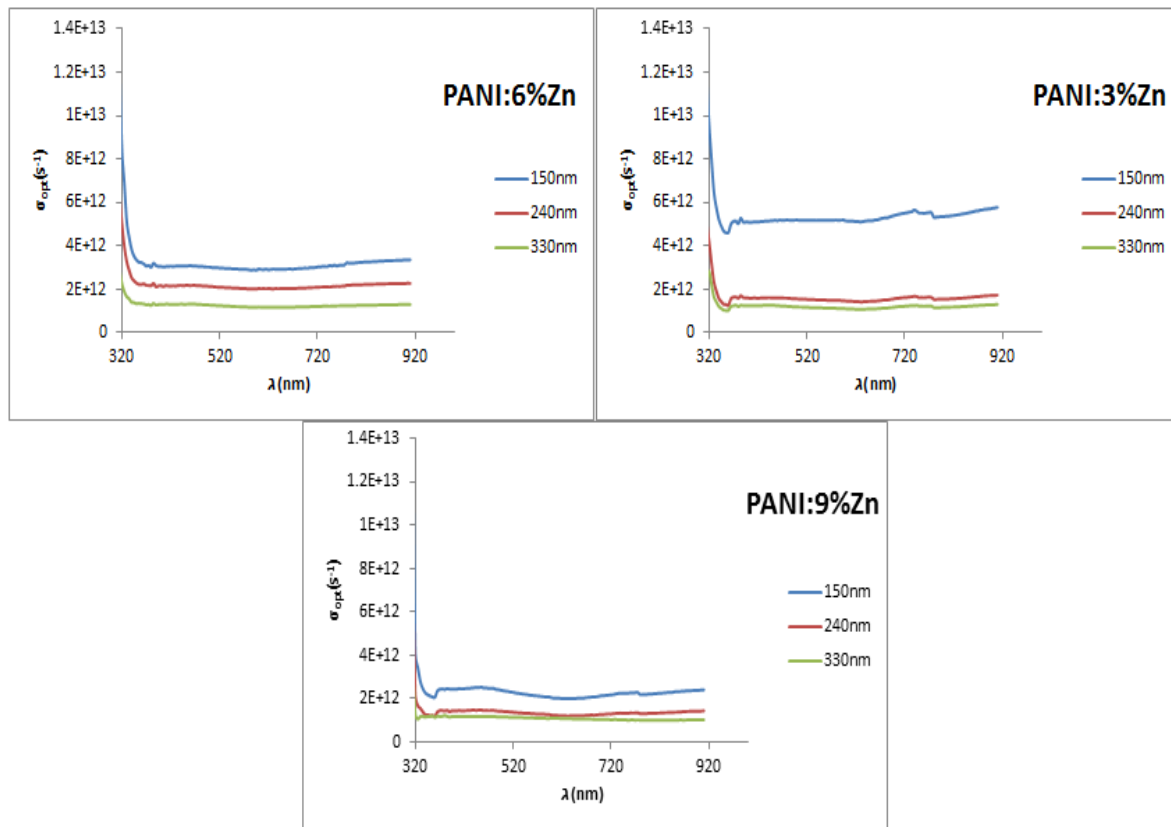
التوصيلية البصرية ( $\sigma_{opt}$ ) هي الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة نتيجة لسقوط حزمة ضوئية على المادة، حسبت التوصيلية البصرية لأغشية PANI النقية والمشوبة بثلاث نسب من الخارصين والقصدير وفقا للعلاقة (2-34). الشكل (4-22) يبين تغير التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي هيدروكلورايد البولي أنيلين النقي والمشوب بالخارصين والقصدير بنسب التشويب (3,6,9)% حيث نلاحظ تزداد التوصيلية البصرية بزيادة نسب التشويب من الخارصين والقصدير وهذه النتيجة متوقعة بالنسبة للصفات التي تتمتع بها مواد التشويب ، اما زيادة السمك يؤدي الى نقصان التوصيلية البصرية كما موضح في الشكل (4-23).





شكل (4- 22) تغير التوصيلية البصرية مع طول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير، حيث (A,B) سمك (330nm) و (C,D) سمك (240nm) و (E,F) سمك (150nm)





شكل (4-23) تغير التوصيلية البصرية مع الطول الموجي لأغشية PANI النقية والمشوبة وسماك مختلفة

جدول (4-5) يحتوي قيم بعض الخصائص البصرية وعند ( $\lambda=550\text{nm}$ )

نسبة التشويب	سمك (150nm)					سمك (240nm)					سمك (330nm)					
	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$E_g$	n	k	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$E_g$	n	K	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$E_g$	
Zn	0%	1.334	0.0167	1.789	0.0447	3.7	1.321	0.0211	1.745	0.0493	3.7	1.305	0.0311	1.703	0.0812	3.8
	3%	1.335	0.0168	1.789	0.0448	3.4	1.324	0.0212	1.783	0.0559	3.4	1.355	0.0402	1.836	0.1090	3.4
	6%	1.336	0.0168	1.790	0.0450	3.2	1.376	0.0277	1.895	0.0763	3.3	1.473	0.0653	2.167	0.1927	3.3
	9%	1.470	0.0283	2.162	0.0864	2.7	1.424	0.0319	2.028	0.0965	3.1	1.518	0.0764	2.300	0.2232	3.3
Sn	3%	1.340	0.0198	1.797	0.0545	3.4	1.333	0.0224	1.775	0.0598	3.5	1.367	0.0424	1.844	0.1161	3.6
	6%	1.373	0.0198	1.891	0.0546	3.2	1.358	0.0254	1.845	0.0962	3.3	1.367	0.0428	1.844	0.1161	3.3
	9%	1.469	0.0293	2.133	0.0864	2.9	1.424	0.0338	2.023	0.0965	3.2	1.518	0.0764	2.028	0.2322	3.2

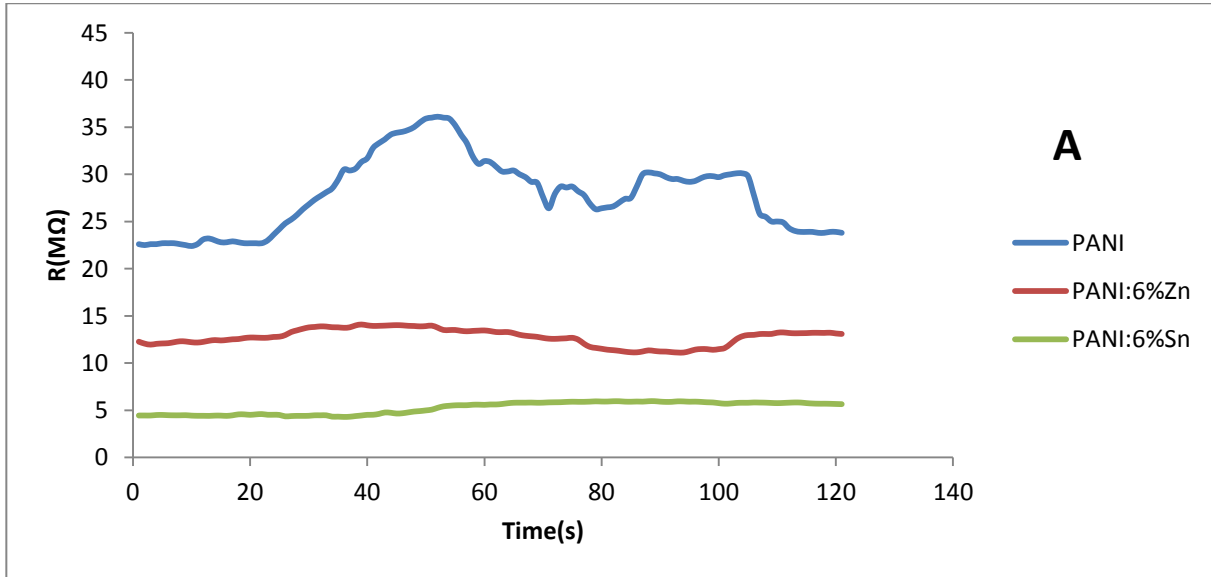
## Sensing Properties

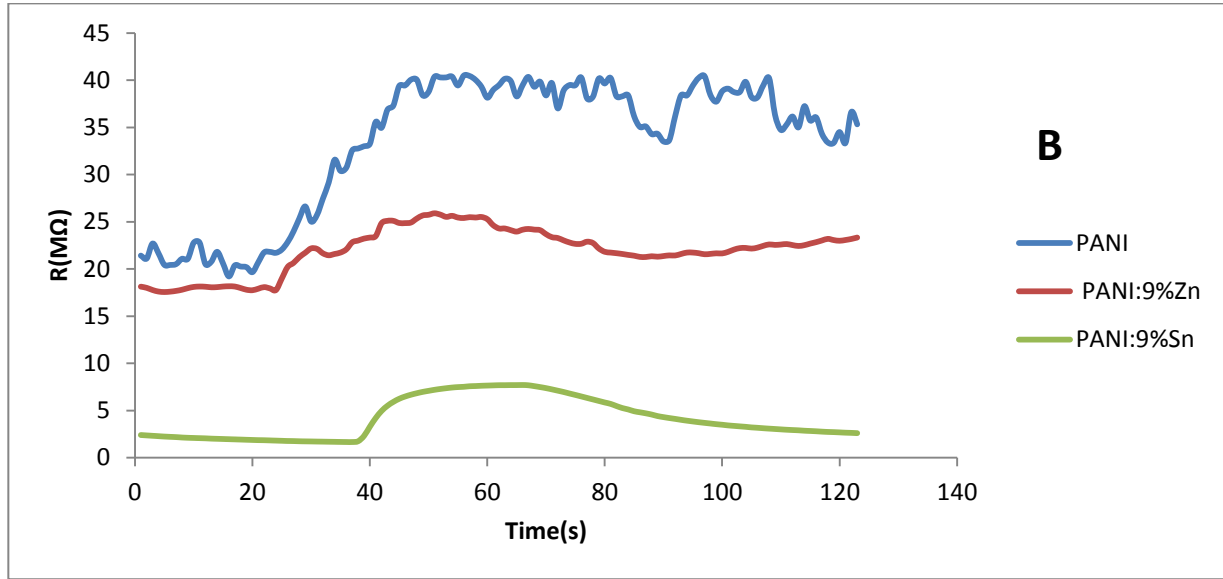
## 4-6- خصائص التحسسية

تم دراسة الخصائص التحسسية لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI) النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبنسبة تشويب (9,6%) وللسماك (240,330)nm والمرسبة على أرضيات من الزجاج. إذ أجريت القياسات باستخدام غاز ( $\text{NH}_3$ )، وتم حساب كل من تغير تحسسية الأغشية الرقيقة للغاز مع تغير درجة الحرارة، وتغير المقاومة مع تغير الزمن عند درجة حرارة معينة.

## 1-6-4- المقاومة الكهربائية لأغشية (PANI)

تم قياس المقاومة الكهربائية (R) لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين (PANI) النقية والمشوبة كدالة للزمن وذلك بثبوت درجة الحرارة وبعد ذلك يتم قياس المقاومة عند درجات حرارة تشغيل مختلفة (30°C, 100°C, 200°C) ، ظهرت استجابة تحسيسية المتحسس في درجة الحرارة (30°C) فقط اما في درجة حرارة (100°C, 200°C) لم يستجيب المتحسس اي عند تعرض غشاء هيدروكلورايد البولي أنيلين لغاز الأمونيا يعمل على رفع المقاومة الكهربائية للغشاء وتحويله الى عازل تقريبا . يبين الشكل (B,A, 24-4) علاقة المقاومة مع الزمن بدرجات حرارة (30°C) لأغشية (PANI) النقية والمشوبة. وبنفس السلوك عند التشويب بمادتي الخارصين والقصدير اذ نلاحظ زيادة في منحنى المقاومة عند التشويب . يمكن تفسير الزيادة بالمقاومة الكهربائية الموضحة بالشكل قد يعزى الى كون غاز الامونيا يعمل على نقصان مستويات الطاقة داخل فجوة طاقة البوليمر بسبب انتزاع الايون الشائب من البوليمر مما يسبب نقصان نسبة الايون الشائب في البوليمر وبعد فترة زمنية يصبح البوليمر متعادلا تماما ، وهذه النتيجة تتفق الى حدما مع نتائج الباحث وجماعته [53,49].





شكل (24-4) المقاومة كدالة للزمن بدرجة حرارة (30°C) لأغشية (PANI) النقية والمشوبة

(A) سمك الغشاء (330nm) (B) سمك الغشاء (240nm)

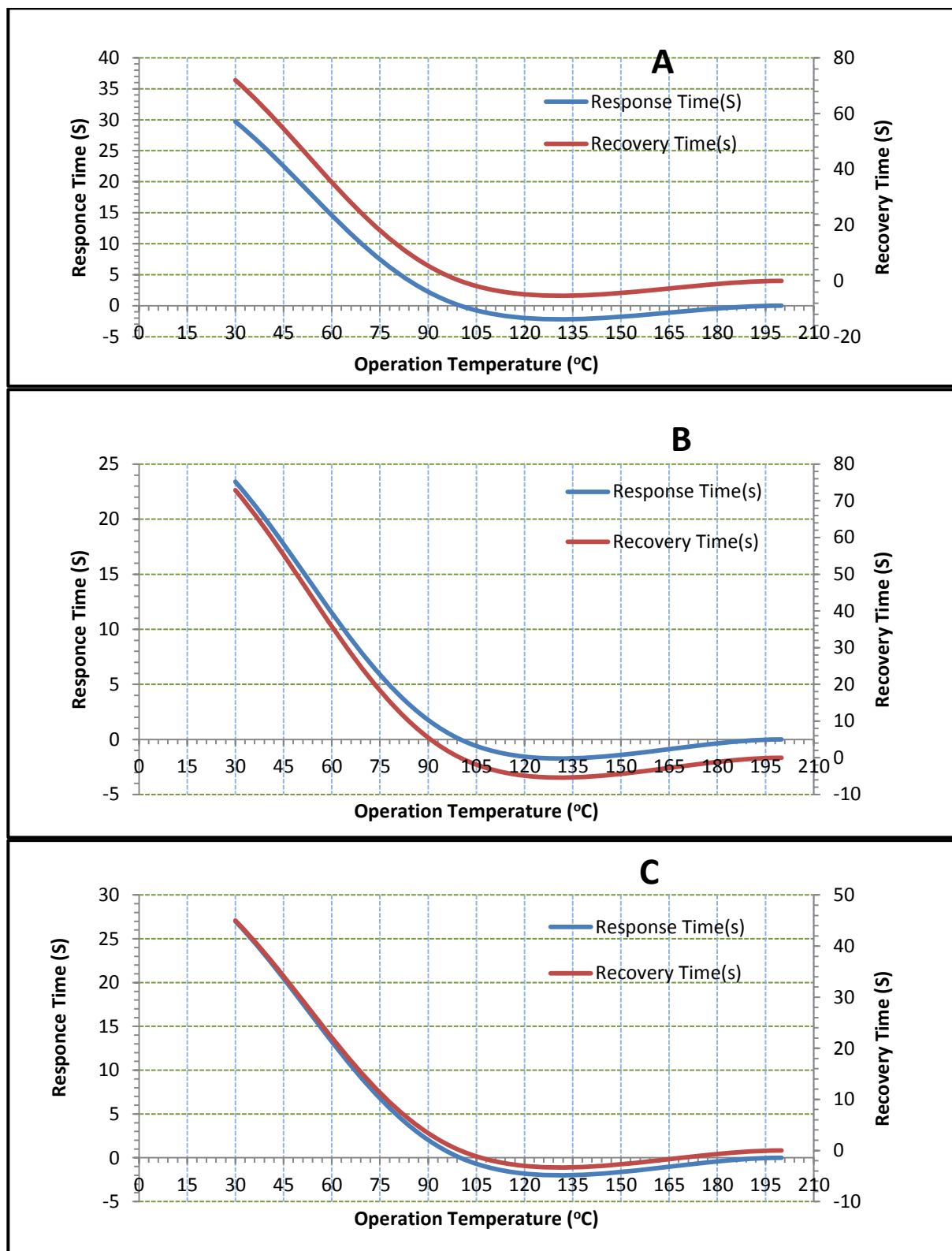
#### 4-6-2- درجة حرارة التشغيل وزمن الاستجابة للتحسس

إن زمن حدوث التفاعل أثناء عملية التحسس والرجوع الى الحالة الابتدائية والذي يعرف بزمن الاستجابة (Response Time) يُعد من الجوانب المهمة التي تحدد كفاءة المتحسس إذ كلما كانت الاستجابة اسرع زادت من كفاءة المتحسس عند درجة حرارة التشغيل الملائمة [50]، ويعتمد اختيار درجة حرارة التشغيل المناسبة بدرجة كبيرة من خلال الحصول على اقصى استجابة يتحسس بها المتحسس لجزيئات الغاز وفي هذه الدرجة الحرارية تزداد وتنشط طاقة التفاعل. ومن النتائج التي حصلنا عليها كان زمن الاستجابة بالنسبة لأغشية (PANI) النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبالنسبة 6% وللسمك (330 nm) يقع ضمن المدى الزمني (23.4 – 29.7) s على التوالي اما زمن الاستجابة بالنسبة للأغشية النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبالنسبة 9% ذات السمك (240 nm) يقع ضمن المدى الزمني (23.4 – 26.1) s ، وتم جدولة البيانات لدرجات حرارة التشغيل وزمن الاستجابة في الجدول (6-4) .

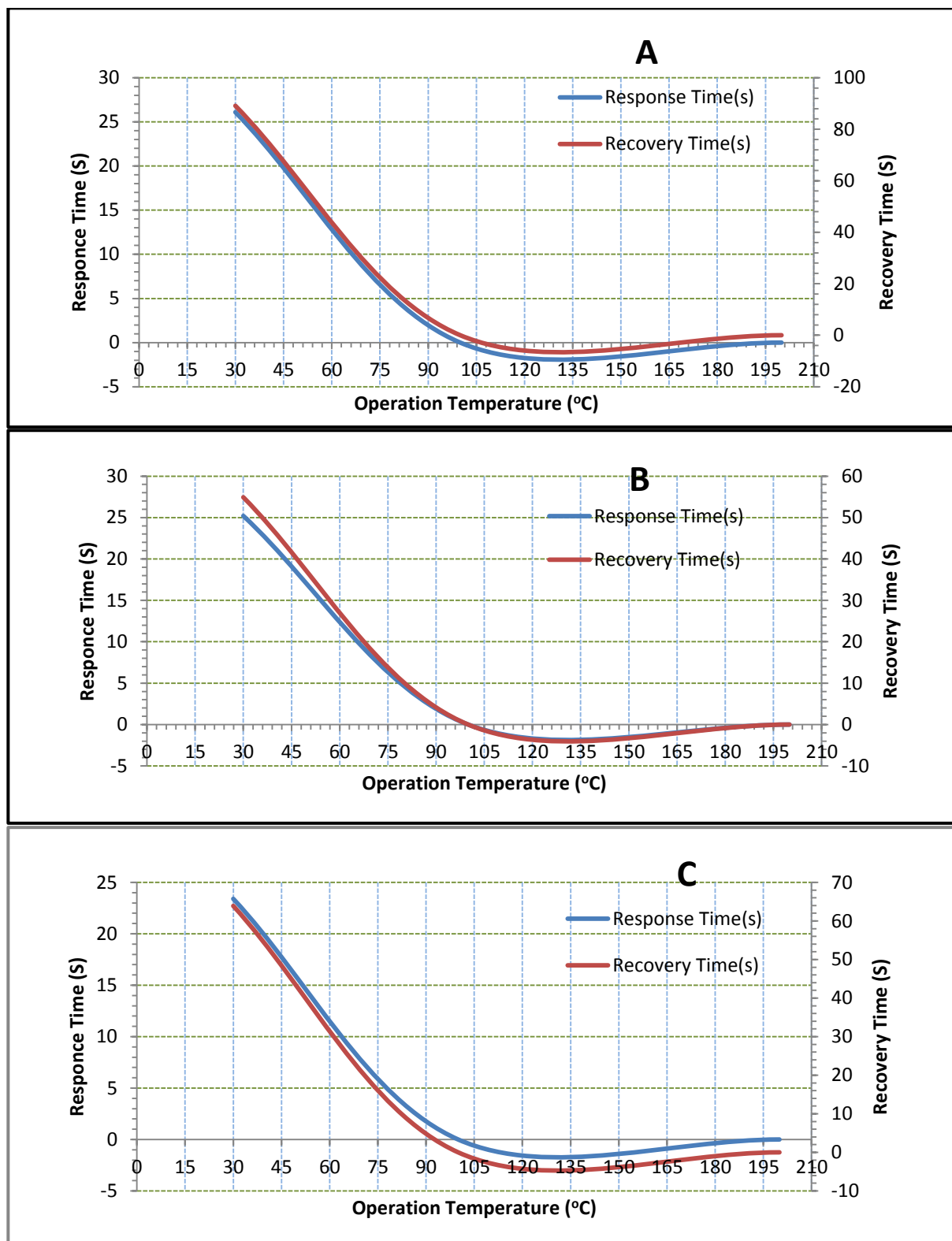
جدول (6-4) درجات حرارة التشغيل لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير

Thickness	Sample	T <sub>gas</sub>	t <sub>gas</sub>		T <sub>gas</sub> recover	Response time(s)	Recovery time (s)
			On	off			
330nm	PANI	30	37	70	150	29.7	72
		100				0	0
		200				0	0
	PANI:6%Zn	30	93	119	200	23.4	72.9
		100				0	0
		200				0	0
	PANI:6%Sn	30	20	50	100	27	45
		100				0	0
		200				0	0
240nm	PANI	30	22	51	150	26.1	89.1
		100				0	0
		200				0	0
	PANI:9%Zn	30	21	49	110	25.2	54.9
		100				0	0
		200				0	0
	PANI:9%Sn	30	33	59	130	23.4	63.9
		100				0	0
		200				0	0





شكل (4-25) زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية PANI (A) PANI:6%Sn (B) PANI:6%Zn (C) ، سمك الأغشية (330nm)



شكل (4-26) زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية PANI (A) PANI:9%Zn(B) ، PANI:9%Sn (C) ، سمك الأغشية (240nm)

## 3-6-4- التحسسية

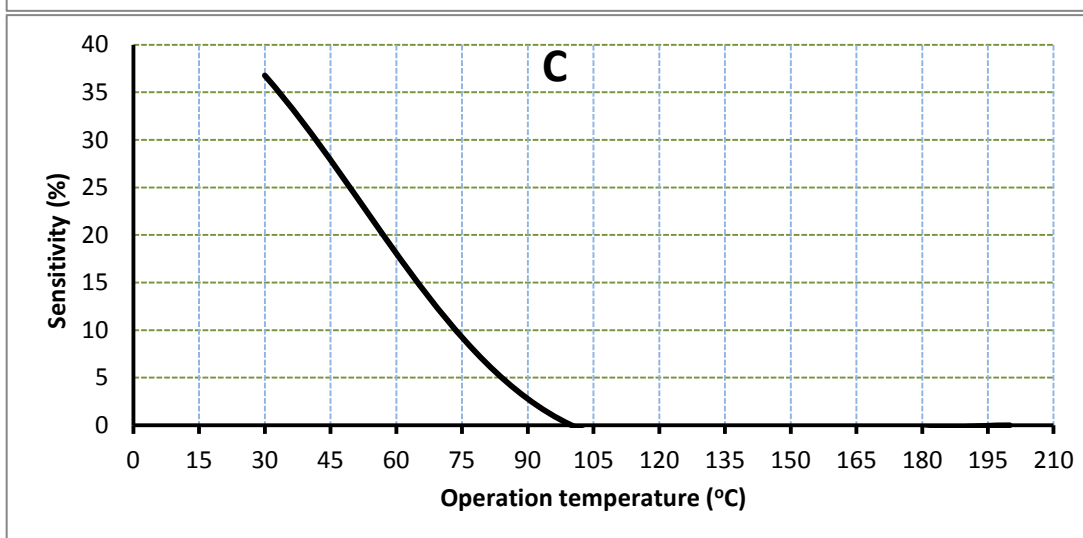
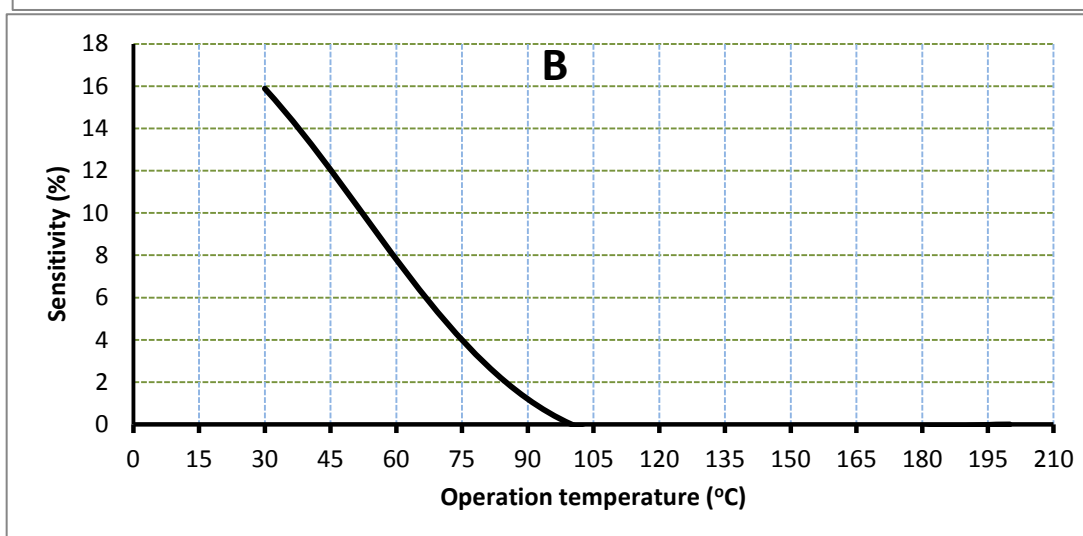
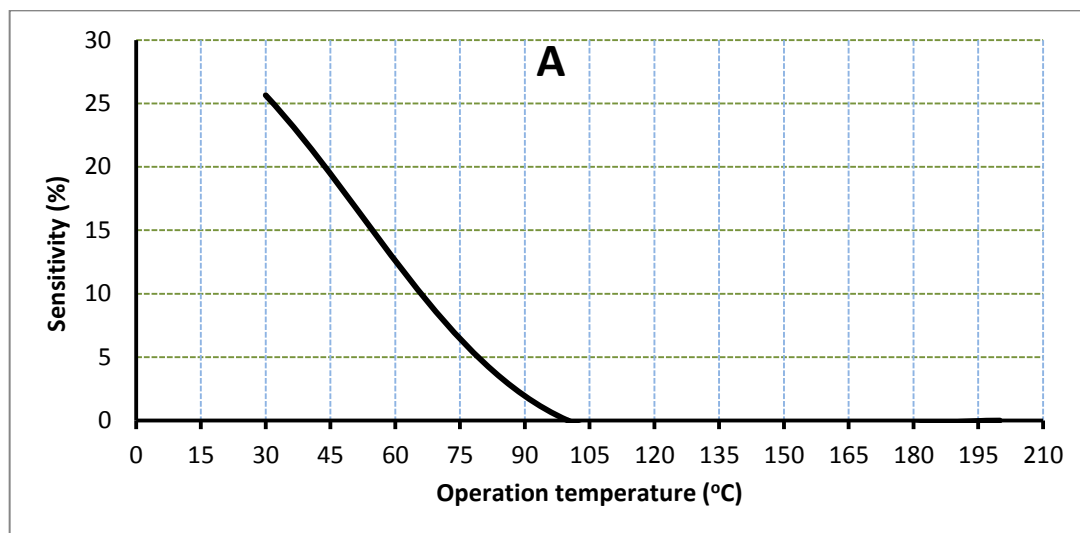
## Sensitivity

تم حساب التحسسية لأغشية PANI النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير وبنسبة تشويب (6,9%) على أرضيات من الزجاج، بعد ان تمَّ قياس مقاومة الغشاء في حالة وجود غاز  $NH_3$  وعدم وجوده كدالة للزمن وفقا للعلاقة (2-35) إذ وجد ان اقصى تحسسية كانت لهيدروكلورايد البولي أنيلين المشوب بنسبة 9% من القصدير ولسمك (240 nm) إذ بلغت (77.7195%) بدرجة حرارة التشغيل (30 °C) كما مبين في الأشكال (4-25) ، (4-26). و الجدول (4-7) يوضح قيم التحسسية والمقاومة ( $R_{on}$ ) عند وجود الغاز، ( $R_{off}$ ) عند عدم وجود الغاز لأغشية PANI النقية والمشوبة.

أما ميكانيكية الكشف عن الغازات تتم من خلال امتزاز غاز الامونيا من قبل سطح البوليمر اي عند تعرض السطح لغاز  $NH_3$  سوف تحدث عملية الامتزاز والتي تؤدي الى تكوين طبقة استنزاف ونمو لحاجز الجهد الذي يعمل بدوره على تقليل حاملات الشحنة ومع تزايد الحاجز مما يؤدي ذلك الى عرقلة مرور حاملات الشحنة وبالتالي تزداد مقاومة الغشاء الذي بدوره سيؤدي الى زيادة التحسسية [51,111].

جدول (4-7) يوضح قيم التحسسية والمقاومة ( $R_{on}$ ) عند وجود الغاز، ( $R_{off}$ ) عند عدم وجود الغاز لأغشية PANI النقية والمشوبة

Thickness	Sample	T( °C)	R(MΩ)		S%
			off	On	
330nm	PANI	30	4.32	5.81	25.6454
	PANI:6%Zn	30	11.12	13.22	15.8850
	PANI:6%Sn	30	22.7	35.9	36.7688
240nm	PANI	30	21.76	40.36	46.0852
	PANI:9%Zn	30	17.91	25.67	30.2298
	PANI:9%Sn	30	1.7	7.63	77.7195



شكل (4-27) التحسسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية PANI(A)

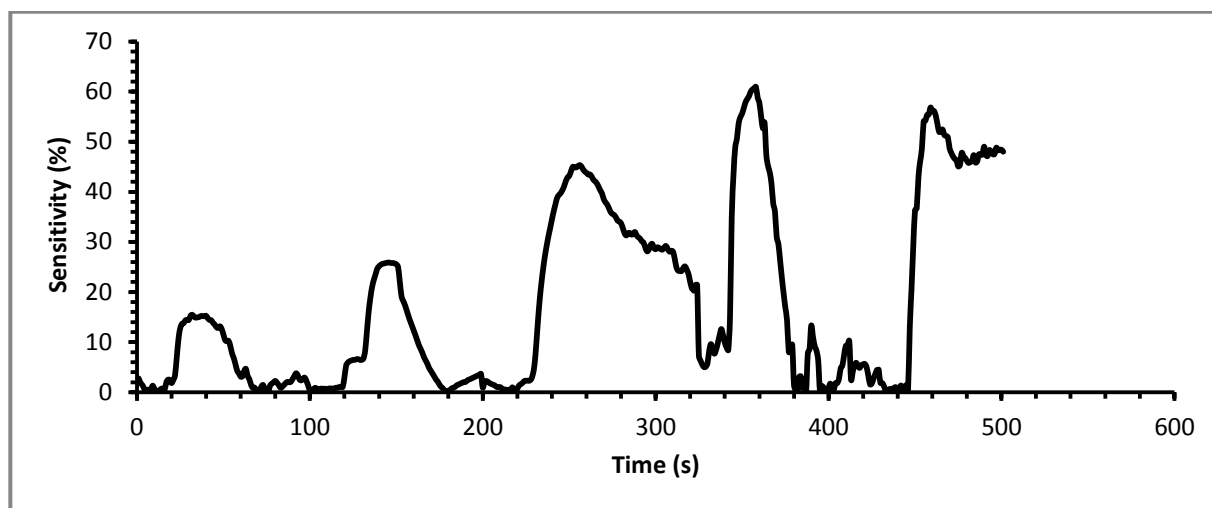
(B) PANI:6%Zn (C), PANI:6%Sn ، سمك الغشاء (330nm)



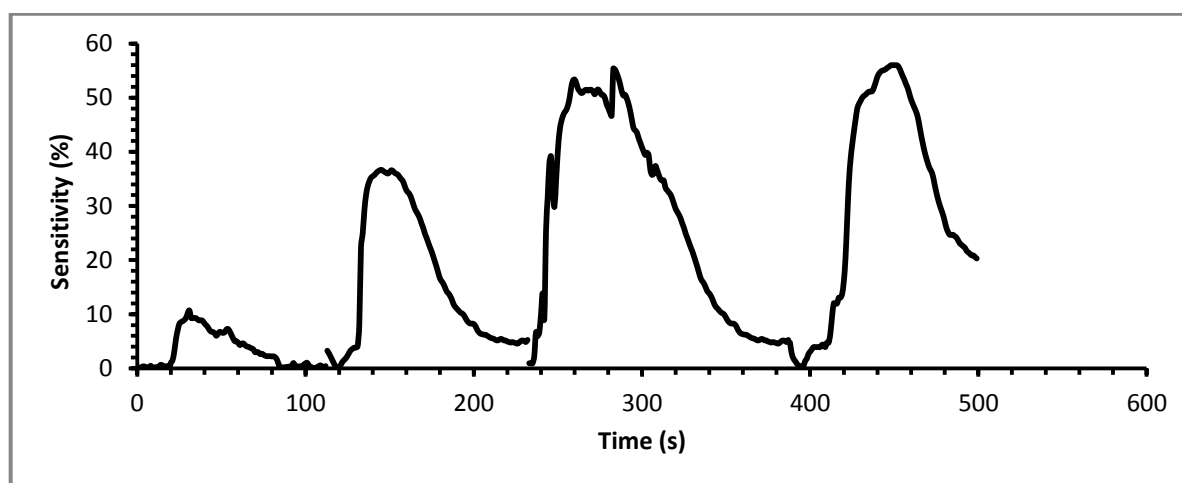
## 4-6-4- التكرارية

## The repeatability

تم فحص إمكانية تكرار استجابة الاستشعار واستقرارها للغشاء النقي والمشوب بالخارصين بالنسبة 9%، وتبين الأشكال (27-4)،(28-4) استجابة الاستشعار للقياسات المتكررة. وأظهرت أجهزة الاستشعار استقراراً ممتازاً واستجابة الاستشعار متسقة مع التعرض المتكرر لغاز  $NH_3$ . من ناحية أخرى فإن هذا الفحص يُعد من الفحوصات المهمة والواعدة في تقييم أداء المتحسس الغازي ويظهر الشكل استقرارية وتحسن مستوى التحسس للغشاء بمرور الزمن، وهذه النتيجة أعطت انطباعاً مهماً حول إمكانية استخدام هذا البوليمر لقياس وتحسس الغازات في درجات حرارة تشغيل ( $30^{\circ}C$ ) وهذه النتيجة تتفق مع نتائج الباحثين [113,112].



شكل (29-4) يبين استجابة الاستشعار لغشاء PANI النقي



شكل (30-4) يبين استجابة الاستشعار لغشاء PANI المشوب بالخارصين وبالنسبة (9%)

## Conclusions

## 7-4 - الاستنتاجات

- 1- يمكن تحضير بوليمر (PANI) بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة وبدرجة حرارة الغرفة .
- 2- تبين لنا من خلال فحص الـ (X-ray) إن هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضر ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline). وكذلك أوضحت نتائج حيود الأشعة السينية (X-ray) للأغشية النقية والمشوبة أن تركيبها البلوري هو عشوائي (Amorphous).
- 3- أظهرت فحوصات التشخيص المجهرية (AFM) بزيادة نسب التشويب يقل متوسط خشونة السطح وقيم متوسط الجذر التربيعي. كذلك اظهرت منحنيات التوزيع الحجمي للحبيبات البلورية النانومترية التركيب البلوري للأغشية المحضرة.
- 4- يبين فحص (SEM) حصول شبكة من مادة المضافة تساعد في عملية انتقال حاملات الشحنة .
- 5- تبين النتائج البصرية زيادة في قيمة الامتصاصية البصرية ونقصان في قيمة النفاذية البصرية بعد الاضافة وأن حافة الامتصاص الأساسية أزيحت إزاحة حمراء نحو الأطوال الموجية الطويلة أي نحو الطاقات الواطئة وتمتلك انتقالات الكترونية غير مباشرة مسموحة.
- 6- يمكن استخدام هيدروكلورايد البولي أنيلين كمتحسس لغاز الأمونيا في درجة حرارة الغرفة (30 °C)، بالإضافة الى قصر زمن تحسس أغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين للغاز مما يجعله من الأنواع الجيدة من المتحسسات، كذلك بالإمكان تحسين التحسس عن طريق اضافة الشوائب البسيطة ان هناك استقرارية واضحة وتحسن مستوى التحسس للغشاء بمرور الزمن ، وهذه النتيجة اعطت انطبعا مهما حول امكانية استخدام هذا البوليمر لتحسس الغازات في درجات حرارة تشغيل (30°C) .

## Future Works

## 8-4- المشاريع المستقبلية

- 1- دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير المرسبة على أرضية من السليكون.
- 2- استخدام أغشية هيدروكلورايد البولي أنيلين المحضرة كطبقة فعالة لأنواع أخرى من المتحسسات كمتحسس الرطوبة.
- 3- تحضير أغشية (PANI) بطريقة الحمام الكيميائي CBD ودراسة خواصها التركيبية والبصرية ومقارنتها مع طريقة (spin coating).
- 4- تصنيع خلية شمسية وثنائي ضوئي من أغشية (PANI) النقية والمشوبة بالخارصين والقصدير.
- 5- تحضير اغشية رقيقة بطريقة (spin coating) متعدد الطبقات (Multi Layers) ودراسة خواص التركيبية والبصرية الغشاء ومدى تجانس الغشاء ومقارنتها مع الغشاء المحضر بطبقة واحدة.



المصادر

**References**

- 1- A. Georgius Adam and K.Husein AL- Gattu,"Chemistry and Technology of Polymers",College Sciences, Al-Basrah University,(1981).
- 2-H. Shirakawa,E.J.Louis,A.G.Maccdiarmid,C.K.Chiong and A.J.Heeger, "J.Chem. Soc. Chem. Comm", 14,P.578 ,(1977).
- 3- J.R.Odwer , "The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid dielectric",Clarendon press,(1973).
- 4-H.Braun,H.herdrion Ritter,"Polymer Synthesis",Kunststoff- Institut ,3<sup>rd</sup> ,(2001).
- 5-R.B.Seymour"Introduction to Polymer Chemistry",R.E.Krieger Publishing Co.,New York,6,(1978).
- 6-L.H.Sperling,"Introduction to Phycical PolymerScience",Fourth Edition , Lehigh University, Bethlehem,Pennsylvania,(2006).
- 7-E.James Mark,Harry R.Allcock,"Inroganic Polymers",Oxford University Press,2<sup>rd</sup> ,(2005).
- 8 - فريد بلمبير، " اساسيات علم البوليمر"، ترجمة د. صلاح محسن عليوي، الطبعة الثانية ، (1971) .
- 9-G.G.Wallace,G.M.Spinks,P.R.Teasdale,"Conductive Electroactive Polymer " , 2<sup>rd</sup> , United State of America ,CRC Press LLC ,(2003).
- 10- M.Dekker, "Electrical Properties of Polymer", United State of America , Marcel Dekker ,(2004).
- 11- A.Z-Sadek, W.Wlodarski, K.Kalantor-Zaden, C.Baker, R.B.Kaner, J. Sensors and Actuators A ,Vol.139,PP.53-57, (2007).
- 12- G. Peter Madden, John D. Madden Dr.Tanya Kanigan and Professor Ian W. Hunter.
- 13- R.James Smithe,"Electrosynthesis of Nolvel polyheterocycles", ph. D.thesis ,University Portsmouth,(1995).
- 14- O. S. Heavens, "Thin Film physics", John Wiley and Sons Inc., New York, (1973).

- 15- R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization ", Mc Graw-Hill,(1975).
- 16-S.A.Salaman,"Preparation and study of some semiconducting properties of CuI (Se<sub>x</sub>T<sub>1-x</sub>) Thin Films", M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustaniriya University, (1998).
- 17- S. M .Ali, "Theoretical study for the Heterojunction (n-amorphous/p crystalline Silicon)", M.Sc. Thesis, Science College, Al-Mustansiriya University, (1996).
- 18- K. L.Chopra, "Thin film phenomena", Mc Graw-Hill, Inc. Company, New York, (1969).
- 19-L.Eckortova, "Physics of Thin Films ", (plenum press), (1977).
- 20-M.Valko,H.Morris and M.T. Cronin, "Metals, Toxicity and Oxidative Stress", Current Medicinal Chemistry, Vol. 12, pp. 1161-1208, (2005).
- 21-K.Seshan,"Hand book of Thin-Film deposition processes and Technique" 2<sup>rd</sup> Edition, Noyes Publications ,New York, (2002).
- 22-A.Acrivios,M.J.Shah,and E.E.Petersen,"On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk" , Journal of Applied Physics 31, 963 (1960).
- 23- A.G.Emslie,F.T.Bonner and L.G.Peck,"Flow of a viscous Liquid on a Rotating Disk ",J.Appl. Phys.,29,858-862,(1958).
- 24-T.Steiner,"Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications",Boston ,London,(2004).
- 25- Y. S. Negi, D.V. Adhyapak,J.Macromol.Sci., Polymer Reviews (42-1) , P.37,(2002).
- 26-P.M.Mcmanus,R.J.Cushman and S.C. Yang, J. Phys. Chem., Vol.91,No.744,(1987).
- 27-A.Omar, A. Baraka ,A.H. Zaki ,"Absorbance and conductivity of Aniline Hydrochloride /Polyvinnyl Alcohol Films (AN/PVA) For Highlevel Gamma Radiation Dosimetr From 2KGY",Journal of Engineering Science and Technology Vol.9,No.4.PP.(513-521), (2014).

- 28- مروان زكريا و فوزي رديف "كيمياء العضوية العملي" مؤسسة دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، (1981).
- 29- Aldrich and Cataloge, "Hand Book of Fine Chemicals", (1990-1991).
- 30- W. Bolton, "Engineering Materials Technology" , 3<sup>rd</sup> Butter Worth-Heinemann,(1998).
- 31-A.J.Epstin"Electrical Conductivity in Conjugated Polymers Application", Norwich ,New York : Plastics Design Library,1-9,(1999).
- 32-Q.Pel and X.Bi,J.Applied Polymer,Sci. ,P.38,(1989).
- 33-D.P.Halliday J.M.Egylestons P.N.Adams,E.R.Holl and A.P. Monkmon, Vkissn 0963-3308 /160. P13/1, ,(1995).
- 34-J.Wojturski,J.Stejskul,O.Quadrat,P. Kratochiril, and P. Sata, J.Croatia Chemical Acto, Scienlipic Paper, 71,P.873,(1998).
- 35- A. Carlos, J. Ferreira, M. Alvaro, C. Manel, A. S. Ro drigues Jordi Casanovas J.Home Page Polymer ,49 ,P.5169,(2008).
- 36- S.H.Desh Mukh, D.K.burghate, V.P. Aklt ARE, V.S.Deo, Aokar, P.T.Eshmulch and M.S.De shmuk H, J. Bull. Mater. Sci. 1,P.51, (2007).
- 37-W.Weiging and E.A.Schiff,J.Applied Phsics Lett ERS91,P.133504, (2007).
- 38- S.K. Dhawan, D.Kumar, M.K. Ram, S. Chandra, D.C. Triedi, "Sensors & Actuators", B840,99,(1997).
- 39- A.G. Mac Diarmind, J.C. Chiang, M. H alperm, W. Shuang, S.Mu, M.L.Somasiri,Wiwu,S.I.Yaniger,J.Mol,Crysto Liq.Cryst., 121,P.173, (1988).
- 40-W.S. Huang, M.Angelo Poulos, J.M. Park, J.R. White, Annw. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. 49,P.864,(1991).
- 41-A.J.Apstein, J.M.Gonder, M.G.Roe, H.Hajiseyed, Avadi U.S."Patent", 5,679,334.(1992).
- 42- M.L.Druken, bron,WWW.Paint and Coatings on Line.com, (2000).

- 43- وجود طعمة سعدون ، " تحضير ودراسة الخواص الكهربائية للبوليمر الموصل البولي أنيلين (PANI) واستخدامه في حماية المعادن من التآكل"، رسالة ماجستير ، كلية العلوم ، جامعة البصرة ، (2005).
- 44- C. Chambers, A. K. Holliday, "Modern Inorganic Chemistry", Book, Translate by Al-Mousl University, (1982).
- 45-S.M.Sze,"Semiconductors Devises Physics and Technology", Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H. A. Ahmed, Baghdad, (1990).
- 46-Y. Atassi, M.Tally and M.Ismail ,"Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization Doping effects on electrical conductivity", Higher Institute for Applied Sciences and Technology, HIAST, P.O. Box 31983,Damascus, Syria,(2008).
- 47 - شذى سامي عبادي ،حسين فالح حسين،" تحضير غشاء البولي (أنيلين – مشترك – الكحول الاليلي) باستخدام الطريقة الكيميائية ودراسة القوة اللاصقة له والمرسبة على قواعد مختلفة"، مجلة أبحاث البصرة(العلمية) ، المجلد ٤، العدد ٣٩، (٢٠١٣).
- 48-A.Ashwaq Jabor, K.A. Mohmmad Ali," Preparation of polymer thin film using as NH3 gas Sensor", Journal of Faculty of Science,Vol.11.No.2,(2014).
- 49- M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai," Effect of NH3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films", Synthetic Metals 128 ,15–19, (2002).
- 50-M.C.Liu ,Ching-Liang Dai, Chih-Hua Chan 1 and Chyan-Chyi Wu," Manufacture of a Polyaniline Nanofiber Ammonia Sensor Integrated with a Readout Circuit Using the CMOS-MEMS Technique",Sensors,Vol. 9,(2009).
- 51- D.Geeth alakshmi,N.Muthuku marasamy,R.Balasan daraprabhu," CSA-doped PANI/TiO2 hybrid BHJ solar cells – Material synthesize and device fabrication", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol 51, PP 71-80,( 2016).

52-A. Mehto,Varsha R Mehto," Preparation and Characterization of Polyaniline/ZnO Composite Sensor",Journal of Nanomedicine Research, Volume 5 Issue 1 (2017).

53-B.Nix.Ting Zhang. Megan,Y. Bong-oung" Electrochemically functionalized single-walled carbon nanotube gas sensor",J.Electro Analysis 18,P.1153,(2006).

54-R.A.Salih,"Preparation of Polyaniline – Polyvinyl alcohol (PANI/PVA) by chemical method and Study of its some Electrical Conductivity", Basra Journal of Science,Vo.26,No.1,pp.1-14,(2008).

55-R. A.Talab,Satar J,Qasim," The optical properties of polyaniline (PANI) prepared by chemical method",Journal of Kufa – Physics Vol.1, No.2,pp.1-11,(2009).

56-B. Belaabed, Saad Lamour, Nacera Naar ," Polyaniline-doped benzene Sulfonic acid/epoxy resin composites: structural, morphological, thermal and dielectric behaviors", Society of Polymer Science, Japan, Vol.42, pp.546–554, (2010).

57- K.M. Ziadan," The Electronic transitions of polyaniline doped with p- toluene Sulfonic acid",The First Scientific Conference the College of Sciences, Department of Physics, College of Science, University of Basrah,(2013).

58-A. A.Jabor,Karamah A. Mohmmad Ali,Afrah. A. jabber and Oras.A. Jasem,"Preparation of polymer thin film using as NH3 gas Sensor",Baghdad Journal of Science,Vol.11,No-2,(2014).

59- M.G.Yousif, " Solid State Physics ", 2<sup>ed</sup> Baghdad University, Arabic Version, (1989) .

60- مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزء ٢، (١٩٨٩).

61- اس.ام.زي "نبائط اشباه الموصلات فيزياء وتقنية"، ترجمة د. فهد غالب حياتي ، د. حسين علي احمد ، جامعة الموصل، (١٩٩٠) .

62-M.N.Makadsi,"Material Science", high educating publishing, Baghdad University, (1990).

63-J.S.Blakmore,"Solid state physics", (Cambridge press, 2<sup>nd</sup> ed.), (1986).

64- M.H. Brodsky," Amorphous Semiconductors", 2<sup>rd</sup> Edition Springer-Verlag, Germany,(1979).

65- B.L.Theraja,"Modern Physics", S. Chandand Company (PVY), New Delhi,p.170,(1987).

66 – نعيمة عبد القادر احمد ، محمد أمين سلمان " علم البلورات والأشعة السينية "، دار الفكر العربي،(2005).

67-A.Beiser,"Concepts of Modren physics", 6<sup>ed</sup>, Lisbon London, (2003).

68-V.T,Y.R,"Structural, Transport and Optical Properties of Nanostructured Vacuum Evaporated Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films", J. Scientific & Engineering Research.5.4, (2014).

69-A.N.J. AL-Daghman , K. Ibrahim , N. M. Ahmed ,"Effect of Doping by Stronger Ions Salt on The Microstructure of Conductive Polyaniline –Es:Structure and Properties"Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials,Vol. 8,No.4,pp.175-18,( 2016).

70-M.Caglar,Y.Caglar, and S. Ilican,"The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,Vol.8 ‘No. 4,p.1410,(2006).

71-M.Dhanam,R.R.Prabhu and P.K. Manoj,“Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films”,Materials Chemistry and Physics,Vol.107,P.289,(2008).

72-C. Wang," Multiscale Modeling and Simulation of Nano crystalline Zirconium Oxide"Ph.D,Thesis,Engineering Mechanics Dissertations, University of Nebraska,(2009).

73- J.M. Lackner ,W. Waldhauser, R. Ebner, R.J. Bakker,T. Schöberl, B. Major,"Room temperature pulsed laser deposited (Ti, Al) C<sub>x</sub> N<sub>1-x</sub>

coatings-chemical, structural, mechanical and tribological properties."Thin Solid Films 468.1, 125-133,(2004).

74-B.G.Yacobi,"Semiconductor Materials", Kluwer Academic Publishers , New York,(2004).

75-F. J. Giessibl, "Advances in atomic force microscopy", Reviews of Modern Physics,75, 949-983, (2003).

76- T. Ando, N. Kodera, T.Uchihashi,A.Miyagi,R.Nakakita,H. Yamashita, K.Matada,"High-speed Atomic Force Microscopy for Capturing Dynamic Behavior of Protein Molecules at Work", Journal of Surface Science and Nanotechnology, 3, 384-392, (2005).

77-K.K.Pohatgi-Mulkherjee,"Fundamentals of Photochemistry",Wiley Eastern Limited ,(1978).

78-D.Phillips and A.J.Roberts, "Photophysics of Synthetic Polymers", Science Reviews Ltd. England,(1982).

79-E.F.H.Brittain,"Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiment", Academic Press London and New York, (1970).

80-O.Stenzel,"The Physics of Thin Film Optical Spectra",Springer-Verlag Berlin Heidelberg ,Germany,(2005).

81- مارتن أ. كرين ، الخلايا الشمسية ، ترجمة د. يوسف مولود حسن ، جامعة الموصل ، (١٩٨٩) .

82-D.W.Jones,"Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers",Academic Press London New York, San Francisco, (1976).

83-J.Bardeen,F.J.Blatt,and L.H.Hall,"processes Photoconductivity Conference", Atlantic City,Wiley,New York ,(1956).

84-C.kittel,"Introduction to Solid State Physics",6<sup>th</sup>.Edition,Wiley ,(1986).



- 85-B.Sapoval and C. Hermann,"Physics of Semiconductors",Springer Inc . Verlag,New York,(1995).
- 86-W.Klopffer.,“Introduction to Polymer Spectroscopy”, Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo,(1984).
- 87- F.Abeles,"Optical Properties of Solids", North-Holland ,Publishing Co,(1972).
- 88- SR.Morrison, J.Semiconductor Gas Sensors Actuators 2,P.329,(1981/1982).
- 89- N.V.Bhat, A.P. Gadre, V.A.Bambok, J.Appl. Scio.88, P.22,(2003).
- 90- M.C. Govern, S.T.Spinks, G.M.Wallace, J.Sens.Actuators 107, P.657, (2005).
- 91- M.K.Ram,O. Yavuz, Aldissi,J.Synth.Met.151, P.77,(2005).
- 92-Y.Wanna,A.Tuantranont, A. Wisitsorat,"Nano Electronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology ",University of Technology Thonbur,(2007).
- 93-G. Korotcenkov," Handbook of Gas Sensor Materials", Springer LLC, New York ,(2013).
- 94-Effects of Toxic Gas Exposure to Ammonia, Arsi Arsenic Bromine Carbon Dioxid-Page 1 of 15,(2008).
- 95-M.J.Winokur and B.Mattes,"Polyaniline as Viewed from a Structural Perspective",M. J. Winokur, B. R. Mattes,(1999).
- 96-H. Sharma ," Conducting Polymers : Polyaniline , Its State Of The Art And Applications ", M.Sc.Thesis, Deemed university, Thapar Institute Of Engineering And Technology /Physics, (2006).
- 97-A.H.Al-Agha,Issam A.Latif,"The Study of Functionalization Effect (Polyaniline (PANI) and thiocarbohydrazide (TCH) on Electrical Properties of Graphene Oxide Nanoparticles", Diyala Journal For Pure Sciences,Vol.12,No.3, pp.44-63,(2016).

- 98- <http://www.eng.uc.edu/~gbeaucag/classes/Analysis/Chapter.pdf>.
- 99-K. Gupta, P. S. Mukherjee, A. K. Meikap and P. C. Jana, "Effect of samarium nanoparticles on the electrical transport properties of polyaniline", *Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 025003, P.11, (2014).
- 100-C. Wu, Chien-Hung Chiang, and U-Ser Jeng, "Phenol Assisted Deaggregation of Polyaniline Chains: Simple Route to High Quality Polyaniline Film", *J. Phys. Chem. B*, 112, 6772–6778, (2008).
- 101-R. Khan, Puja Khare, Bimala Prasad Baruah, Ajit Kumar Hazarika, Nibaran Chandra Dey, "Spectroscopic, Kinetic Studies of Polyaniline-Flyash Composite", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1, 37-44, (2011).
- 102- O.B. Hammod, "Thickness Effect on the Optical Properties of PVC Methyldopa Composite Films", *Journal of Al-Nahrain University*, Vol.16, (3), September, PP.79-82, (2013).
- 103-K.R. Al-Rawi, Mona M. Salih, Hind F. Oleiwi, "Effect of Thickness on Optical Properties of Epoxy Resin Plates", *Baghdad Journal of Science*, Vol.11, No.2, (2014).
- 104-S.H. Al-Shaikh Hussin, "Study the Optical Properties of Transparent Epoxy Resin (Epoprimer) Plates", *Baghdad Journal of Science*, Vol.7, No.1, (2010).
- 105-K. M. Zeadan, Rounq A. Talab, Satar J. Qasim. "The optical properties of polyaniline (PANI) prepared by chemical method" *Journal of Kufa – Physics*, Vol.1, No.2, PP.1-11, (2009).
- 106-C. Mujdat, I. Saliha, C. Yasemin, Yucel Sahin Fahrettin Yakuphanoglu, Danizhur, *J. Spectrochimica Acta*, Vol.71, P.621, (2008).

- 107- M.H.Hassuni, K.A.Mishjal & F.H.J.Al-Khateeb,"Al-Mustansiriah J. of Education", Vol.4,P.118,(2004).
- 108- B. H. Rabee,"Study of Optical and Mechanical Properties for (PVA-AgCO<sub>3</sub> )Composites", European Journal of Scientific Research, Vol.57,No.4, pp.191-209,(2012).
- 109- 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,(2012).
- 110- M. Ali, A.Hashim, S. Nayyef, B. Nasih and F. Lafta,,"Structural and Optical Properties of (PVA- PAA-FW) Composites", International Journal Science and Research, Vol.3, December (2014).
- 111-M.Hirata,L.Sun, Characteristics of an Orgonic Semiconductor Polyaniline Films as a Sensor for NH<sub>3</sub> Gas,Sens.Actuators ,Vol.40,PP.159-163,(1994).
- 112- G. Zheng, Ping Zhu, Lingling Sun, Jiabin Jiang, Juan Liu, Xiang Wang, and Wenwang Li," Thin film zinc oxide gas sensor fabricated using near-field electrospray", AIP Advances 6,125306 (2016).
- 113- N. D. Md Sin . M. H. Mamat . M. F. Malek .M. Rusop," Fabrication of nanocubic ZnO/SnO<sub>2</sub> film-based humidity sensor with high sensitivity by ultrasonic-assisted solution growth method at different Zn:Sn precursor ratios", Appl Nanosci 4:829–838,(2014).

## Abstract

In this research it was prepared polyaniline hydrochloride doped ammonium Peroxydisulfate by polymerization method with free radicals. Polymer characterization were done using Fourier transform infrared spectroscopy (FT- IR), and the results showed effective match aggregates sites polymer with the chemical composition. As has been diagnosed polymer record by X-ray, the results indicate polycrystalline structure.

As well in this study the thin films of pure and doped polyaniline hydrochloride (PANI) and PANI:Zn and PANI:Sn with volumetric percentages (3, 6, and 9)%, are prepared by using the Spin Coating Technique on substrates of the glass at room temperature.

The structural properties of films were studied by X-ray diffraction ,the results showed the amorphous structure of the prepared films. The morphology of the surface and the surface roughness analysis using (SEM) and (AFM) respectively were carried out to show the homogeneity and the average roughness of the surface.

The study of the optical properties by measuring the transmission and absorption spectra as a function of wavelength (320-910) nm to the pure and doped film's of PANI. The results showed that the transmittance decreased with increasing doping because of increased impurity resulted holds attenuation in the intensity of incident light with a clear increase of absorption and optical reflectivity.

The results also showed that the polymer has an indirect allowed energy gap and it decrease with increasing doping because of the doping levels (Zn,Sn) inside the optical energy gap.the values of optical constants showed increasing absorption coefficient , extinction coefficient and the refractive index with increasing doping percentage .

In addition, it was prepared NH<sub>3</sub> gas sensor from pure PANI film and doping with Zinc and Tin with different two volumetric percentages (6 ,9)% for thickness. It was change calculated from all films sensitivity of pure PANI and doping films of PANI for NH<sub>3</sub> gas were recorded with a temperature change

, it was found that the maximum sensitivity of polyaniline hydrochloride tinged with by 9% of the tin and thickness (240 nm) at (77.7195%) at the operating temperature (30°C). Moreover, the resistance has been measured with time at 30°C.

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
University of Al-Qadisiyah  
College of Education  
Department of Physics



# **Characterization of pure and doped Polyaniline hydrochloride films as gas sensor**

**A thesis**

**Submitted to the Physics Department, College of Education/  
University of Al-Qadisiyah, in partial fulfillment of the  
Requirements for the degree of Master of Science in Physics**

**By**

**Ali Abd Alhussein Rakhees**

**Supervised by**

**Asst. Prof. Dr. Saleem Azara Hussain**

**2017 A.D**

**1438 A.H**