الخصائص الكهربائية لـ بولي مثيل ميثاكريلات المشوَّب بملح التيتانيوم $TiCl_3$

فاضل تركي معن و زينب عبد السلام الرمضان
كلية التربية / الجامعة المستنصرية

ABSTRACT

In this research, samples were prepared as films of PMMA with different thicknesses (100, 120, 140, 160) μm, undoped and doped by Titanium salt with a wight ratios vary from 1% to 5% to study the electrical properties with different temperatures rang from $40^{O}C$ to $100^{O}C$.

The results showed increase in electrical conductivity from $10^{-15}(\Omega.cm)^{-1}$ to $10^{-10}(\Omega.cm)^{-1}$ with the increasing of doping ratio and a decrease in the electrical conductivity with the increase of thickness. The activation energy was decrease with the doping ratio increase, and it increase with the thickness increase.

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير عينات على شكل أغشية من PMMA وبأسماك مختلفة (100, 120, 140, 160) μm نقية ومشوبة بملح التيتانيوم $TiCl_3$ وبنسب وزنية تتراوح من 1% إلى 5% لدراسة الخصائص الكهربائية وبدرجات حرارة مختلفة من مدى 40 °C إلى 100°C.

أظهرت النتائج الكهربائية زيادة التوصيلية الكهربائية من $10^{-15}(\Omega.cm)^{-1}$ إلـى $10^{-10}(\Omega.cm)^{-1}$ مع زيادة نسبة التشويب لكنها تقل مع زيادة سمك العينة. أما طاقة التنشيط فإنها تقل مع زيادة نسبة التشويب وتزداد مع زيادة سمك العينة.

المقدمة

دخلت البوليمرات مجال المواد الموصلة وشبه الموصلة حيث يتم تحول البوليمرات العازلة الى موصلات بالتطعيم بالشوائب لتسمى احيانا المعادن البلاستيكية[1] ففي عام 1977 تم اكتشاف البوليمرات الموصلة الذاتية intrinsic conducting polymers(2) والتي أحدثت طفره كبيرة في إنتاج الصناعات الالكترونية مثل الترانستورات والبطارية القابلة للشحن والخلايا الشمسية(3). استخدمت البوليمرات في البصريات (Optics) لصنع العدسات التي استخدمت في أحدث الأجهزة البصرية لخفة وزنها، حيث ان وزن البوليمرات يعادل نصف وزن الزجاج وقابلية التحمل الكبيرة ضد الكسر، كما استعملت لتقليل تأثير أشعة الشمس في أجهزة الطائرات وعيون الطيارين ولتقليل عملية الانعكاس المتضاعف داخل المادة (Multiple Reflection)(4،5) وكذلك في تغطية الصفائح المعدنية للتوهين في تكنلوجيا التخفي ومنع التآكل والتأكسد (6) وفي صنع النوافذ الانيقة التي تتحكم بكمية الضوء المار خلالها(7)

من العوامل المؤثرة في الصفات الكهربائية وجود الشوائب في نظام متجانس من (البوليمر + مواد مضافة) إذ تسهم هذه الإضافاتً في التأثير على البناء البلوري كما لهذه الإضافات من تأثير على الأواصر الكيميائية إذ تسهم هذه الإضافات في زيادة ناقلات الشحنة عن طريق توفير الالكترونات أو الايونات لعملية التوصيل(8،9،10). فكان الهدف من البحث دراسة تأثير السمك ونسب التراكيز لملح التيتانيوم المضاف لـPMMA على الخصائص الكهربائية (التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} وطاقة التنشيط) ومجال استخدامها في التطبيقات العملية والتكنولوجية من خلال تحسين خصائصها الكهربائية لتتحول من مواد عازلة الى مواد شبه موصلة .

الجزء النظري

يقصد بالتوصيلية الكهربائية المستمرة بإنها الخاصية الكهربائية الناشئة عن وجود مادة تحت تأثير مجال كهربائي ثابت القيمة والاتجاه ذي تيار مستمر DC نتيجة لانجراف الشحنات الحرة عبر المادة باتجاه الأقطاب (11)، يمكن حساب المقاومة النوعية الحجمية ρ_v لجسم منتظم ذي مقطع عرضي ثابت مساحته A على امتداد الطول L ويمتلك مقاومة حجميه R_v من خلال العلاقة الرياضية

$$R_V = \rho_v \frac{L}{A}\,(\Omega) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

إي إن

$$\rho_v = \frac{R_V A}{L}\,(\Omega.\,m) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث ان :

R_v المقاومة الحجمية

ρ_v المقاومة النوعية الحجمية والتي تكون صفة مميزة للمواد إذ تختلف باختلاف المادة وترتبط بعلاقة عكسية مع التوصيلة σ_v إذ تساوي مقلوب التوصيلية الحجمية أي إن التوصيلية الحجمية

$$\sigma_V = \frac{1}{\rho_v} = \frac{L}{R_V A}\,(\Omega.\,m)^{-1} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

L معدل سمك العينة

A مساحة الاقطاب الفعالة

المواد وطرائق العمل

تم اضافة $TiCl_3$ (Titeinium (111) Chloride) الى Soluation hydro cloricacid 15% وهو من منتجات شركة (Riedel-de-Haen Germeny analysis) وزنه الجزيئي 154.25 g/mol الى PMMA إذ تم تحضير العينات على شكل افلام مكونه من خليط من البوليمر وأحد تراكيز $TiCl_3$ عن طريق إذابة PMMA للأوزان (0.40,0.35,0.30,0.25)gm في الكلوروفورم ثم أضافة $TiCl_3$ بنسب مختلفة وهي 5%,4%,3%,2%,1% لكل وزن الآنف الذكر.

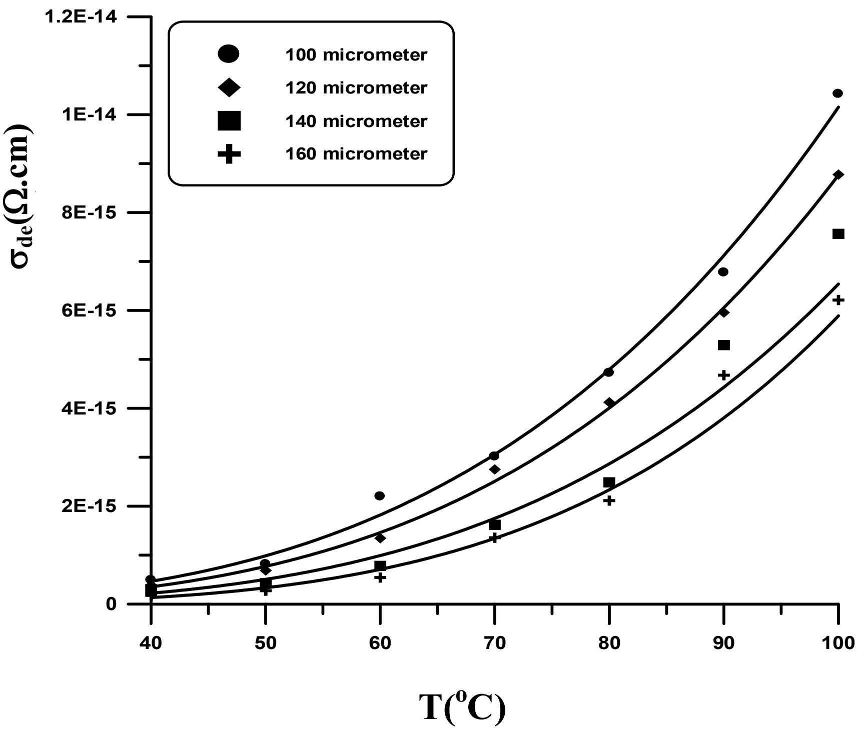
ولكون $TiCl_3$ محلول مائي ولايمكنه التجانس مع المذيب الكلورفورم والذي هو مذيب عضوي لذا تم تحويل $TiCl_3$ من حالته السائلة الى مركب صلب وذلك عن طريق تجفيفه في فرن (Vacuum oven) نوع (Gallenhamp-Germeny) يرتبط معه محرك ذو مضخة ماصة للابخرة الناتجة من التسخين تستمر العملية من 5-6 ساعات وحسب الكمية المراد تجفيفها ينتج لدينا مركب صلب ذو لون بنفسجي قاتم مائل للزرقة يترك الى أن يبرد ثم يطحن على هيئة مسحوق وينقى بحجم مقداره $75(\mu m)^3$ عن طريق استخدام (Test sieve) مجهز من شركة (Retsch Gmbh company Germeny) لتضاف الى محلول البوليمر حسب النسب المستخدمة ويرج جيداً لغرض ضمان التوزيع المتجانس للاضافات داخل المحلول البوليمري ثم يصب الخليط في احواض تم عملها من الزجاج ابعاد الحوض (5×5)cm يوضع على سطح منضدة مستوية مع استخدام ميزان التسوية للتاكد من استوائية الاحواض ولضمان الحصول على افلام متجانسة بالاسماك (100,120,140,160) µm تم قياس سمك الافلام بجهاز مايكروميتر (Micrometer) بعد جفافها بعملية التبخير البطئ للكلوروفورم.

تم استخدام طريقة الخلية ثلاثية الاقطاب (طريقة الاقطاب الدائرية المعزولة بواسطة التفلون وفقا لتوصيات (ASTM (D257-66[12] لدراسة تأثير الاضافات ودرجة الحرارة

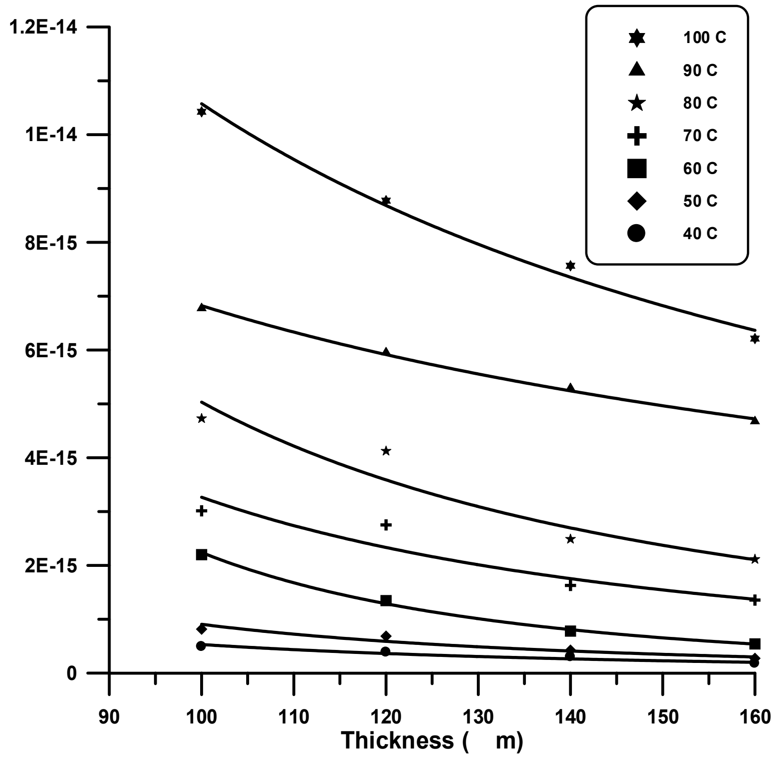
على التوصيلية الحجمية للانظمة البوليمرية ويمكن ايجاد التوصيلية الحجمية من خلال العلاقة (3) وفي هذا التصميم تم استخدام اقطاب دائرية ذات مساحة $A = \frac{\pi D^2}{4}$ إذ ان D تمثل قطر القطب الفعال المستخدم ويساوي 2.5cm. تجهز الدائرة الكهربائية بفولتية مستمرة من مجهز قدره مستمر من صنع شركة (PHYWE) فولتيته الخارجة بحدود (0-3KV) وفي هذا البحث تم استخدام فولتية قدرها 1KV والتيار الخارج يقاس بواسطة جهاز Keithly (616) digital solid state electrometer. توضع العينة (الفيلم) بين القطبين النحاسيين ثم نطابقهما بالشد على بعضهما بواسطة البراغي الاربعة ثم توضع المنظومة (اقطاب+عينة) داخل الفرن L7C(MANFREDI) صنع في ايطاليا تسجل قراءات التيار في كل مرة يتم زيادة الفولتية من مدىKV (0.1 – 1.0) تكرر هذه العملية لدرجات حرارة مختلفة من مدى $(40 - 100)\ ^oC$.

النتائج والمناقشة

يمثل الشكل (1) علاقة التوصيلة الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع درجات الحرارة للأسماك µm (100، 120، 140، 160) إذ يلاحظ ارتفاع التوصيلية الكهربائية (σ_{dc}) بارتفاع درجة الحرارة (T) لـ بولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) النقي. ويعزى سبب ذلك الى التغيرات التي تحصل في الشبيكة البوليمرية والناتجة عن الازدواج القوي بين الفونون والالكترونات في جزيئة البوليمر عن طريق الزيادة الحاصلة في الطاقة الحركية للسلاسل البوليمرية مما يضيف مرونة أكبر على هذه السلاسل وزيادة في ابعاد الحركة الموضعية للجزيئات الداخلية للبوليمر(8، 13). كما يمثل الشكل (2) علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع السمك لدرجات حرارة مختلفة لـPMMA نقي إذ يلاحظ انخفاض التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة سمك العينة ويعود السبب ان الشحنة المتولدة بين قطبي المنظومة التي يفصلها عازل (مادة PMMA) تعتمد على عدة عوامل(13،14) ومن ضمنها سمك العازل حيث يؤدي الى إضعاف المجال الكهربائي المسلط والجدول (1) يبين قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} المقابلة لدرجات حرارة مختلفة وأسماك مختلفة لـ PMMA نقي.



شكل -1: علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع درجات الحرارة لأسماك مختلفة.



شكل -2: علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع السمك لدرجات حرارة مختلفة لـ (PMMA) نقي.

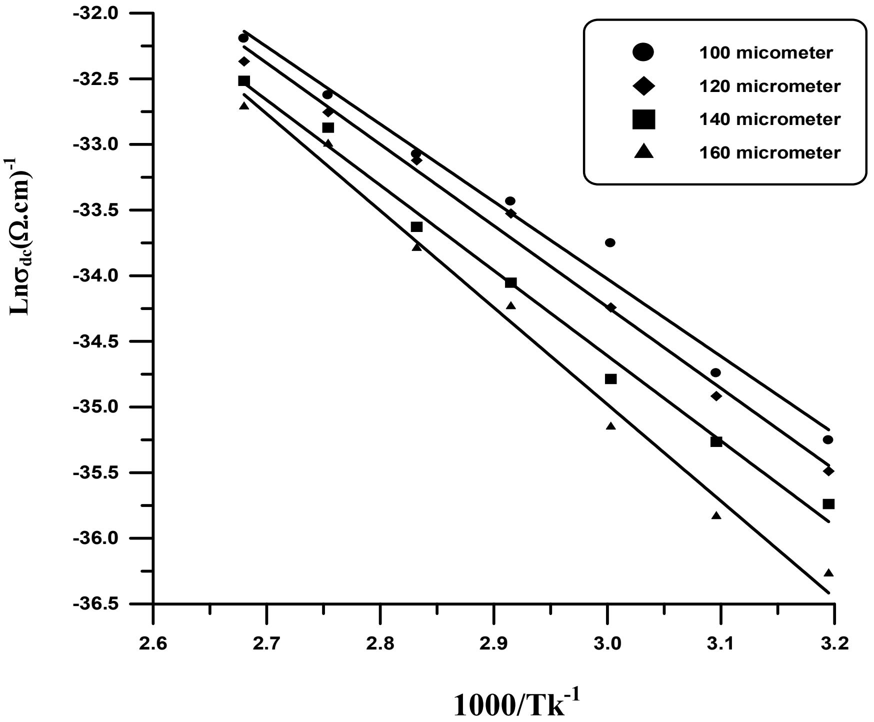
جدول -1: قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} المقابلة لدرجات حرارة مختلفة ولأسماك مختلفة PMMA نقي

سمك	قيم التوصيلية الكهربائية $\sigma_{dc}\times10^{-15}(\Omega.cm)^{-1}$						
	T=40°c	T=50°c	T=60°c	T=70°c	T=80°c	T=90°c	T=100°c
100μm	0.491	0.816	2.200	3.016	4.726	6.778	10.425
120μm	0.387	0.685	1.346	2.753	4.125	5.958	8.773
140μm	0.301	0.426	0.780	1.627	2.488	5.293	7.566
160μm	0.177	0.274	0.542	1.356	2.114	4.677	6.213

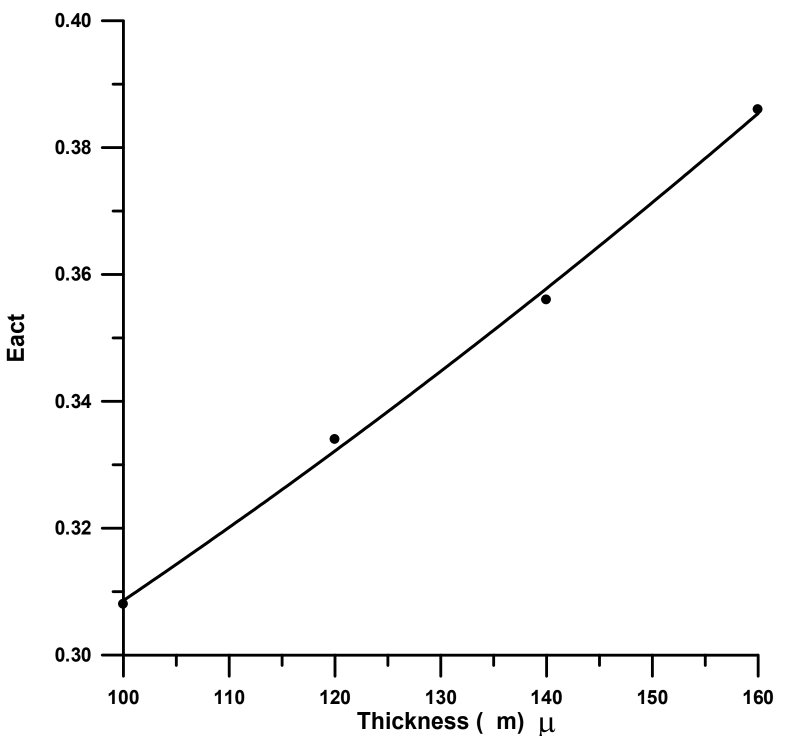
يمثل الشكل (3) علاقة $\ln \sigma_{dc}$ بمقلوب درجات الحرارة $(1000/T)\ K^{-1}$ ولاسماك مختلفة إذ يلاحظ انخفاض قيم $Ln\delta_{dc}$ مع ارتفاع قيم $(1000/T)\ K^{-1}$ ومن الشكل البياني نحصل على خط مستقيم ومن ميل هذا الخط نحصل على طاقة التنشيط.

أما تأثير السمك على طاقة التنشيط E_{act} لـPMMA نقي فأنه من الشكل (3) تم الحصول على قيم طاقات التنشيط بيانياً للأسماك μm (100,120,140,160) إذ يلاحظ ان قيم طاقات التنشيط تزداد بزيادة سمك العينة وكما موضح بالشكل (4) ويعزى سبب ذلك(14,13) أنه في أشباه الموصلات والعوازل يتراوح عرض طاقة الفجوة ما بين 10-0.1 الكترون فولت و هذا ما يتفق مع النتائج المستحصلة لدينا بخصوص التوصيلية وطاقة التنشيط ويتفق ايضا مع النتائج التي توصل اليها الباحث(15) . ولوحظ ايضا ان سلوك PMMA مشابه لسلوك بولي ستارين التي تم دراسته من قبل الباحث(16) . ومن خلال التجربة وعند اجراء القياسات

الكهربائية لافلام ذو سمك 80 μm فما دون ويعود السبب الى ان توصيلية العازل الكهربائي تزداد مع زيادة شدة المجال الكهربائي وبع تجاوز فرق جهد معين بين الاقطاب في تجربتنا 0.5kv سيؤدي الى زيادة حادة في التيار المار مما يسبب الى انهيار العزل الكهربائي حيث يفقد العازل صفاته المميزة ويتحول الى موصل(14) .



شكل -3: علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة $\ln\sigma_{de}$ مع مقلوب درجات الحرارة $(1000/T)K^{-1}$ لـPMMA نقي



شكل -4: زيادة طاقة التنشيط مع زيادة السمك لـ (PMMA) نقي

يمثل الشكل (5) E,D,C,B,A علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع السمك لـPMMA مشوب ولدرجات حرارة مختلفة ومنه نلاحظ:

أولا: تزداد التوصيلية الكهربائية المستمرة بزيادة درجة الحرارة ويعود السبب الى:

1. زيادة عدد الفراغات في نقاط الشبيكة البوليمرية إذ إن زيادة درجة الحرارة تزيد من احتمالية زيادة هذه الفراغات.
2. زيادة درجة الحرارة تؤدي الى اكتساب الايون طاقة إضافية تعمل على زيادة حركته وبالتالي يمكنه القفز عبر الفراغات المتجاورة (17)

ثانيا: تقل التوصيلية الكهربائية المستمرة بزيادة سمك العينة لـPMMA مشوب ويعود السبب هو إن زيادة سمك العينة لـPMMA مشوب يؤدي الى أضعاف المجال الكهربائي المسلط وبالتالي تقل الشحنة.

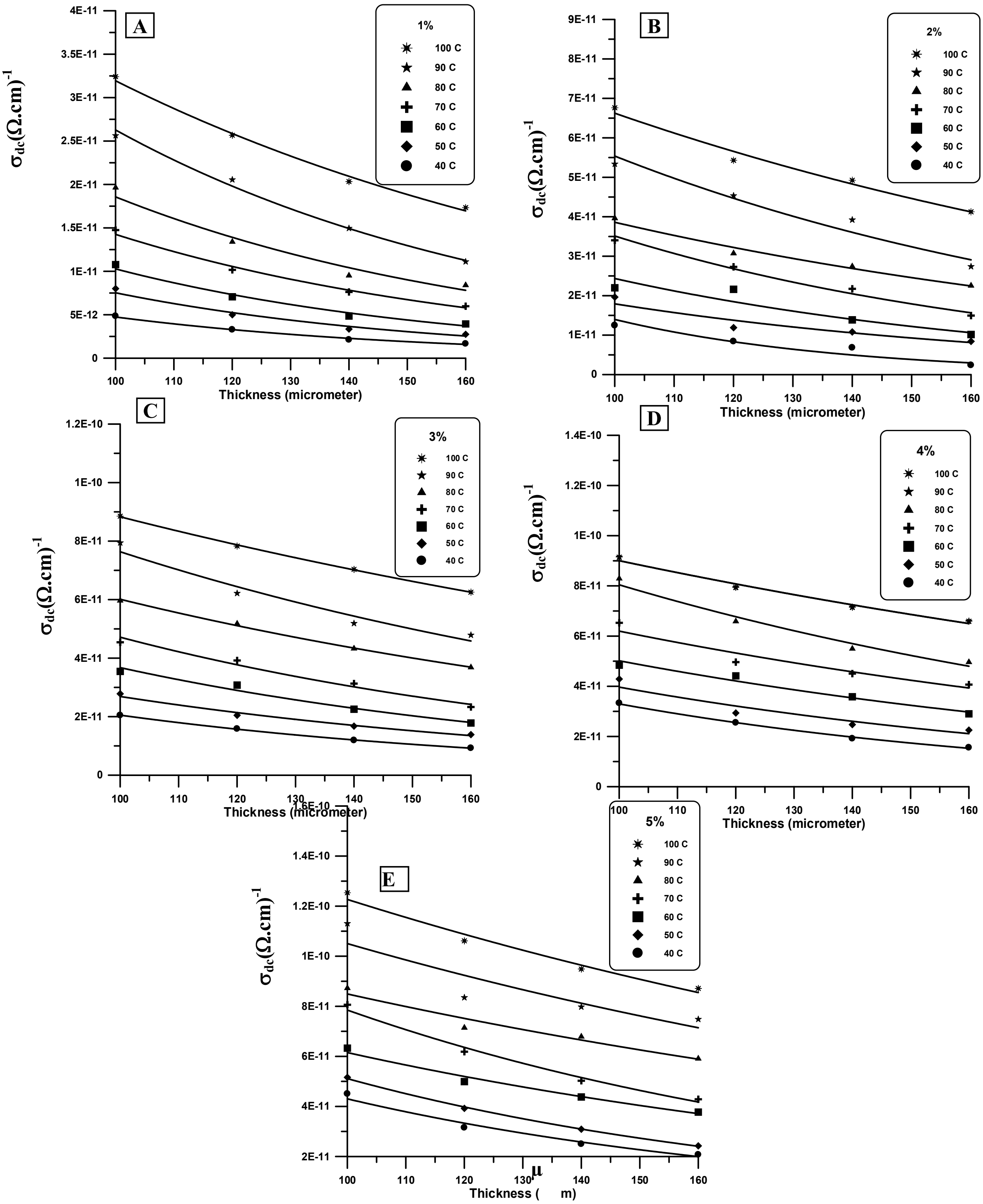
اما الشكل (6) D,C,B,A يمثل علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة مع نسبة الشائبة لدرجات حرارة مختلفة بثبوت السمك μm (100,120,140,160) على التوالي ومنه نلاحظ ما يلي:

أولا: في الشكل (6) A تزداد التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} عند إضافة ملح التيتانيوم كشائبة بنسبة 1% الى PMMA حيث ترتفع هذه التوصيلية بمقدار $10^3(\Omega.cm)^{-1}$ مقارنة مع PMMA النقي.

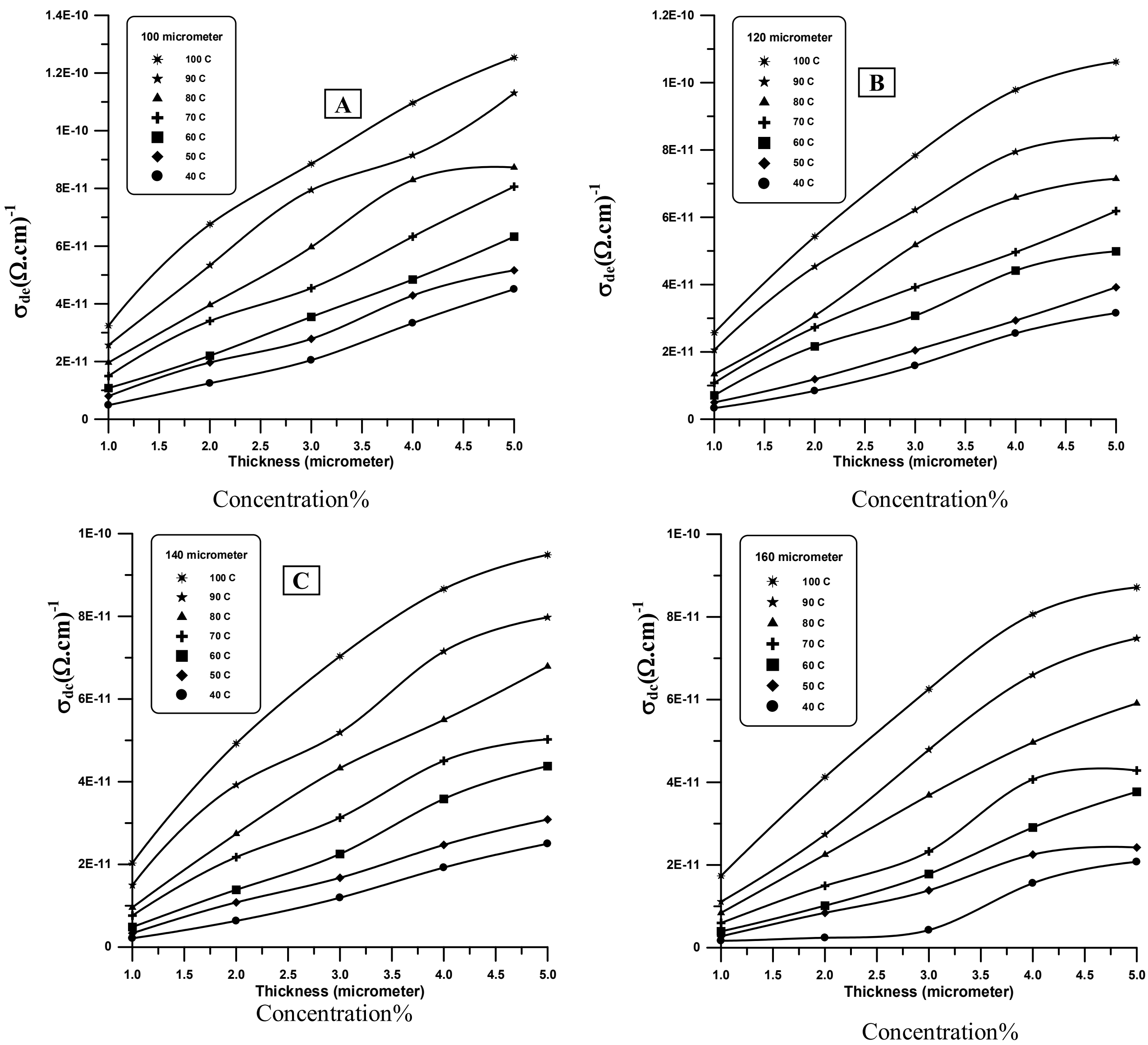
ثانيا: تزداد هذه التوصيلية كلما زادت نسبة الشائبة ولعدة مراتب عشرية. وكما في الشكل (6) D,C,B وتعليل ذلك أن هذه الاضافات لها تأثير على البناء البلوري والأواصر الكيميائية إذ تزداد ناقلات الشحنة عن طريق توفير الالكترونات أو الايونات لعملية التوصيل (18،10،9) إذ تتحرك الايونات باتجاه القطب المعاكس تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط نتيجة تأين الملح المضاف وتزداد هذه التوصيلة بزيادة تركيز الملح المضاف بسبب زيادة ناقلات الشحنة الموجودة في النظام حيث تقوم بعض جزيئات البوليمر عمل المذيب الصلب للمادة الشائبة حيث تمتلك هذه الجزيئات القدرة على ترتيب ايونات الملح من خلال تأثير جزيئات البوليمر نفسها على ايونات الملح (19).

الجدول (2) يمثل قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} المقابلة لدرجات الحرارة ونسب التراكيزمن $TiCl_3$ وللأسماك μm (100,120,140,160).

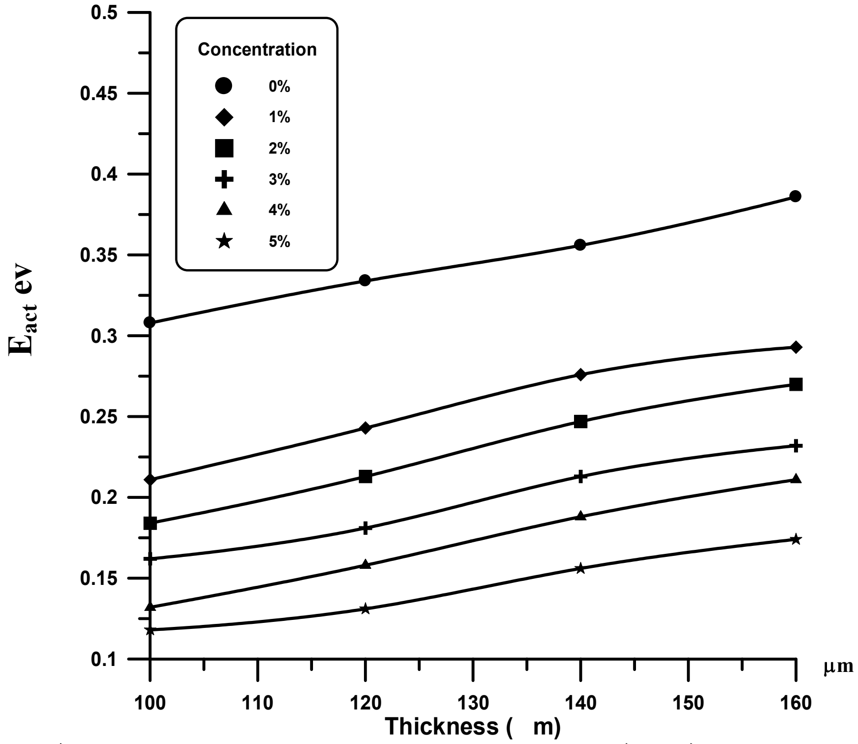
الشكل (7) والجدول (3) يوضحان العلاقة بين قيم طاقات التنشيط والسمك وتفسير ذلك هو ان زيادة سمك العينة يؤدي الى أضعاف ألمجال الكهربائي المسلط كما أن طاقة التنشيط تعتمد مباشرة على التوصيلة الكهربائية وهذه الأخيرة تتناسب عكسيا مع السمك لذا فأنه بزيادة السمك تزداد طاقة التنشيط على الرغم من وجود الكترونات حرة نتيجة الإضافة (9,20). ونلاحظ من الشكل (8) والجدول (3) العلاقة بين قيم طاقات التنشيط ونسبة التراكيز. وتفسير ذلك هو عند اضافة الشائبة فأنها تؤثر على البناء البلوري وعلى الأواصر الكيميائية حيث تزداد ناقلات الشحنة عن طريق توفير الالكترونات أو الايونات لعملية التوصيل إذ تتولد حالة عدم توازن في مستويات الطاقة تؤدي الى انتقال حاملات الشحنة من موضع الى آخر داخل البوليمر وكلما زاد تركيز الإضافة زادت حاملات الشحنة حيث تمتلك بعض جزيئات البوليمر القدرة على ترتيب ايونات الملح المضاف وفصلها وتحركيها باتجاه الأقطاب الكهربائية المعاكسة المتولدة من تأثير المجال الكهربائي الخارجي التي تؤدي الى حدوث التوصيل الايوني (6، 7، 8).



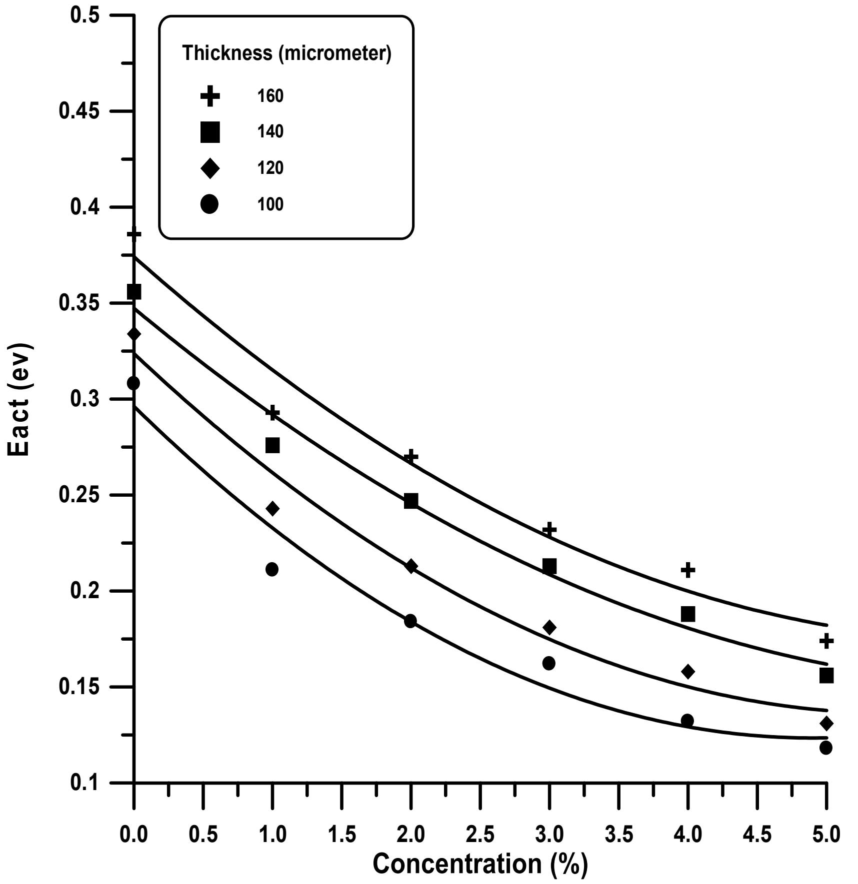
شكل -5: علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع السمك لدرجات حرارة مختلفة ولنسب التراكيز 5%,4%,3%,2%,1%



شكل -6: علاقة التوصيلية الكهربائية المستمرة σ_{dc} مع نسبة الشائبة لدرجات حرارة مختلفة للأسماك (160,140,120,100)μm



شكل -7: علاقة طاقة التنشيط (E_{act}) مع السمك لنسب تراكيز مختلفة



شكل -8: علاقة طاقة التنشيط (E_{act}) مع نسبة التراكيز ولأسماك مختلفة

المـصادر

[1] Blythe, A.R ’’ ***Electrical Properties of polymers’’*** Cambridge university press (1979)
[2] De Young. H.G. High Technology/JAN.***’’conductive polymers Imitate Metals”*** (1983)
[3] S. Bhattacharya, V.K. Sachdev, R.P.Tandon 2nd National conference Mathematical Techniques Emerging Paradigms for Electronic & IT Industries, :100-101, (2008)
[4] مالكوم ب ستيفن ***"كيمياء البلمرة"*** ترجمة الدكتور قيس عبد الكريم كاظم غياض اللامي جامعة البصرة (1984)
[5] LU. J., N.***J Pinto***, and Mac Diarmid A.G; ***J. Appl. Phys***, 10 :(6033) ,(2002)
[6] Richard W.H ***“physics of thin films”*** , 8, Academic press, Interscience, New York (1975)
[7] M. Hamzah, ESaion, A. Kassim, E.Mahmud, M.Yousf & I. Shahrim, Journal for the advancement of science & arts, 1, (1), (2009)
[8] Leite N. F., Fran A. H., Torres Filho A.and Miranda L. M., J. "***Apply. Polymer Sci.***, 39, : 1361 (1990)
[9] Hans F Hespe, J***" Appl poly"*** 44(N): 2029 (1992)
[10] Sekhon. S.S J "***Bull Moter***" sci, 26, (3):321.328 April (2003)
[11] Mark H.F. and Gaylord N.G” ***Encyclpedia of polymer science and engineering”*** 2nd ed, 5, 531 (1971)
[12] Annual Book of ASTM standards V.O.8.01 platics (1): c177.D1600 U.S.A (1983)
[13] مؤيد جبرائيل يوسف ***"فيزياء الحالة الصلبة"*** ج 2 وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. جامعة بغداد (1980)
[14] د. صبحي سعيد الراوي د. شاكر جابر، د. يوسف مولود"***فيزياء الحالة الصلبة***" /جامعة الموصل (1988)
[15] Sreejith V. (India) Jornal of ***"Pure and Appliied Physice"*** (2004)
[16] زينب عبد السلام ***"تحوير الخصائص الكهربائية والبصرية للبوليمرات المرنة حراريا بواسطة الايون المزدوج لمعقد الفناديوم (o) العضوي الفلزي"*** أطروحة دكتوراه.كلية العلوم.الجامعة المستنصرية (2003)
[17] Kaiser A.B "***Electronic propertic of conjugated polymers***" P, 2.6 (1989)
[18] Somayajulu D.R.S J. "***Bull Mater. Sci***,24.(4) (2001)
[19] .MG Cowi J and sadaghiani zadah K ***“polymer”*** 30, 509 (1989)
[20] ف.بوش "***أساسيات الفيزياء***" الدار الدولية للتوزيع والنشر طبعة تاسعة (1998)