



تأثير التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية على البنية التركيبية والخواص الضوئية لأفلام البوليكربونيت (البوليمر البلاستيكي الحراري)

Influence of UV-irradiation on the structure and optical properties of polycarbonate films

M.D. Migahed a, H.M. Zidan

الخلاصة

تم تجهيز أفلام البوليكربونيت (البوليمر البلاستيكي الحراري) بواسطة تقنية الصب (casting). وضحت تحليل طيف الامتصاص ان ال-PC الغير معرضة للتشعيع لا تمتلك حزم امتصاص، في حين ان الأفلام التي تعرضت للتشعيع حزمتين امتصاص. هذا يقترح ان PC يتعرض لعملية تراجع ضوئي. تم تعيين معامل الامتصاص وفجوة الطاقة الضوئية (E_{opt}) من الانتقال المسموح الغير مباشر في فراغ K. لقد وجد ان E_g تتناقص مع زيادة زمن التشعيع. تم حساب اتساع ذيل حالات التمركز (localized states) في حزمة الطاقة (ΔE) بواسطة طريقة حافة ابروخ (Urbach edge). تم تعيين معامل الانكسار من تحليل بيانات النفاذ. تحليل معامل الانكسار (n) أنتج قيم كلا من الطول الموجي الطويل لثابت العزل (dielectric constant) (ϵ_∞)، ومتوسط الطول الموجي المذبذب (λ_0)، ومتوسط شدة المذبذب (S_0)، ومتوسط طاقة المذبذب (E_0)، ومعاملات تشتت معامل الانكسار (E_0/S_0)، وتشتت الطاقة (E_d). تم مناقشة اعتماد معامل الانكسار على زمن التشعيع. ووجد ان الفوتونات المسببة للتغيرات في معامل الانكسار كبيرة جدا. من هذه التغيرات اقترح إمكانية استخدام أفلام PC في الأجهزة الضوئية.



1. المقدمة Introduction

اهتمام كبير تجاه البوليمرات العضوية كمواد لها تطبيقات الكترولوضوئية لسهولة معالجتها وتكلفتها المعقولة وأدائها. بعض البوليمرات العضوية استخدمت بالفعل في أجهزة ضوئية، مثل الألياف البصرية، والعدسات الميكروية وشاشات البلورات السائلة والديودات الباعثة للضوء البوليمرية [3-1]. إمكانية استخدام البوليمرات العضوية في تطبيقات الكترولوضوئية غير محدودة، والتطورات في البوليمرات العضوية في تقدم مستمر.

التفاعلات الكيميائية الضوئية في أفلام البوليمر يمكن ان تحدث العديد من التغيرات في الخواص الفيزيائية لأفلام البوليمر مثل قابلية الذوبان والشفافية والسماكة ومعامل الانكسار [4]. التغيرات الكيميائية الضوئية يمكن ان تحدث تغير في معامل انكسار أفلام البوليمر والذي يعتبر طريقة مهمة في التحكم في الخواص الضوئية للبوليمرات [5]. التفاعل الكيميائي الضوئي يمكن ان يحدث تعديل كبير في معامل الانكسار في أفلام البوليمرات ويستمر التعديل بعد التفاعل الضوئي، مما يؤدي إلى تغير دائم في معامل الانكسار. ولهذا فان التأثير الكيميائي الضوئي المتسبب في تغيرات لمعامل انكسار أفلام البوليمر قد جذب الكثير من الاهتمام للعديد من التطبيقات، مثل الذاكرة الضوئية، وأجهزة التحويل (switching devices)، وتسجيل الصور الهولوجرافية ونقش موجه الموجة (waveguide lithography) [6]. في نشرات علمية حديثة [7-13] ناقشت التأثير الضوئي على التغيرات في معامل الانكسار للبوليمرات العضوية المحتوية على إصباغ لونية ضوئية (photo-chromic dyes).

في أعمال بحثية سابقة [14,15] تم دراسة تعديل البنية التركيبية والثوابت الضوئية لأفلام PMMA المطعمة بمحتويات مختلفة من الايودين وكلوريد المعادن. في البحث الحالي تم دراسة تأثير التشعيع بأمواف فوق بنفسجية على البنية التركيبية والخواص الضوئية لأفلام البوليكربونيت.

2. الخطوات العملية Experimental procedures

حضرت أفلام البوليكربونيت polycarbonate (PC) بطريقة السكب (casting method). تحللت البوليكربونيت التجارية في dichloromethane عند درجة حرارة الغرفة. ترك المحلول ليصل للزوجة المعقولة ومن ثم سكب في أوعية زجاجية وتركت لتجف في الجو عند درجة حرارة الغرفة. نقلت العينات إلى



فرن كهربى عند درجة حرارة 60°C لمدة 48 ساعة للتأكد من إزالة أي بقايا للمحلول. تم قياس سماكة الأفلام وكانت في حدود 0.05 و 0.1 mm. تم تخزين العينات في وسط معتم لتجنب تعرضها للضوء المباشر.

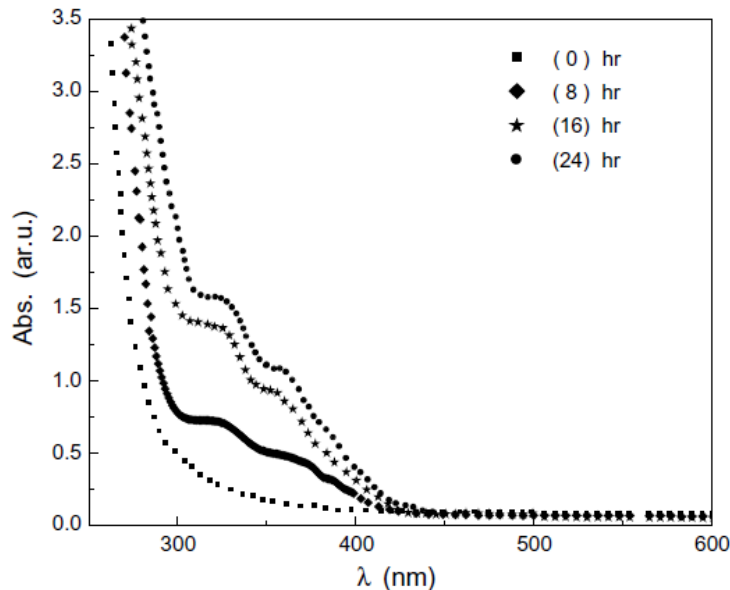
تم دراسة طيف الامتصاص والنفاذ في المدى المرئي وال فوق بنفسجي (UV/VIS) للعينات في مدى طول موجي من 200 إلى 900 nm باستخدام مقياس طيفي من النوع Perkin-Elmer UV/VIS. تم تشييع العينات بواسطة مصدر ضوئي أحادي اللون طول الموجي 254 nm من مصباح زئبق تحت ضغط منخفض Cole-Parmer طاقته 100 W. المسافة بين مصدر الضوء والعينات كان 5.0 cm. تم تعويض التأثيرات الحرارية لمصدر الأشعة فوق البنفسجية بالتحكم بدرجة حرارة العينات لتكون ثابتة عند درجة حرارة حوالي 303 K.

3. النتائج والمناقشة Results and discussion

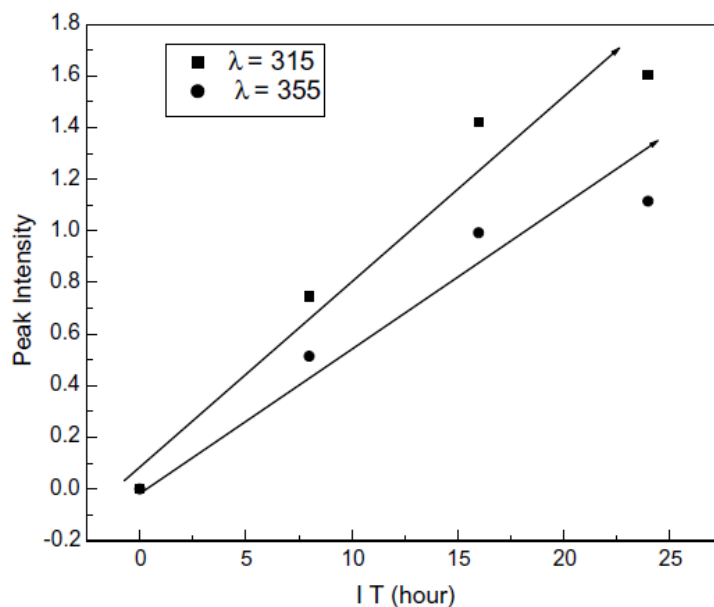
1.3 طيف الامتصاص Absorption spectra

دراسة مسح جهاز المطياف في المدى المرئي وال فوق بنفسجي قيست في مدى الطول الموجي من 200 إلى 900 nm قبل التشييع بالأشعة فوق البنفسجية. طيف الامتصاص الالكتروني لأفلام الـ PC المشعة عند فترات زمنية مختلفة (IT) موضحة في الشكل 1. من هذا الشكل نلاحظ بوضوح ان الأفلام الغير مشعة ليس لها حزم امتصاص في مدى الطول الموجي. ولكن من جهة أخرى الطيف الناتج للأفلام المشعة تمتلك حزم امتصاص عند 315 و 355 nm مما يقترح ان أفلام PC تتعرض لتفاعل كيميائي ضوئي. قد يكون سبب الحزمتين هو الانتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ في مجموعة الكربونيل (carbonyl)، على التوالي. شدة حزم امتصاص تتغير مع تغير زمن التشييع، في حين ان موضعها يزاح قليلا ناحية الطول الموجي الأطول كما هو موضح في الشكل 2. لقد اكتشف ان الشدة تزداد خطيا مع زيادة الفترات الزمنية. النتائج التي حصلنا عليها يمكن ان تطبق بنجاح في قياسات الجرعة الإشعاعية.

ظهور الحزم عند 315 و 355 nm بعد التشييع بالأشعة فوق البنفسجية يمكن ان يفسر على أساس التراجع الفوتوني photodegradation لأفلام PC.



الشكل 1. طيف الامتصاص الالكتروني لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية



الشكل 2. اعتماد شدة القمة على فترة التشعيع الزمنية لأفلام PC.

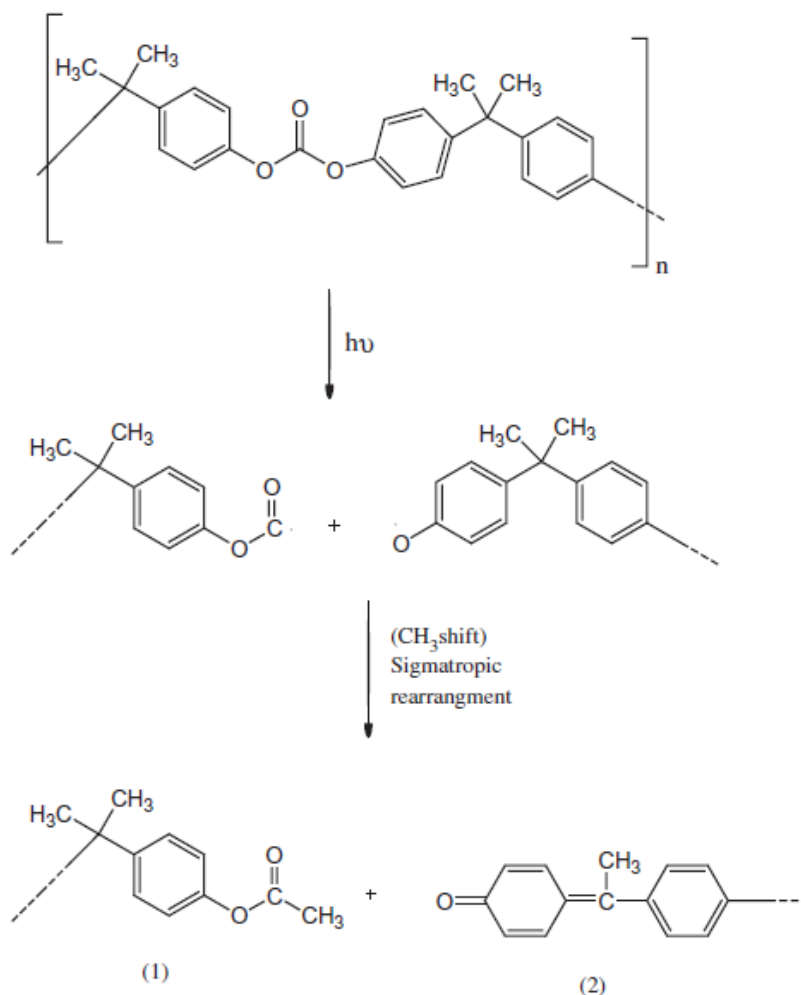
يتسبب التشعيع الفوتوني (photo-irradiation) لأفلام PC بحدوث انقسام في الرابطة لمجموعة الكربونيت يتبعها انتقال لراديكال الميثيل (إعادة ترتيب sigmatropic) للحصول على مركبين جديدين (المخطط 1) تحتوي على مجموعة ايستر الميثيل (1) وبنية quinoied (2). النتائج تشرح الملاحظات المرئية للتغير في



اللون من الشفاف إلى الأصفر عند تعرضها للتشعيع بالأشعة فوق البنفسجية. يثبت اللون الأصفر تشكل البنية quinoied بسبب الرنين. التراجع الفوتوني يعمل كما هو موضح في المخطط 1.

2.3 فجوة الطاقة الضوئية Optical energy gap

من الواضح ان طيف الامتصاص المرئي والفوق بنفسجي للنظام الحالي (الشكل 1)، والمميز بحافة الامتصاص الرئيسية لكل المنحنيات المزاحة ناحية الأطوال الموجية الأطول عند تشعيها بالأشعة فوق البنفسجية.



مخطط 1. يوضح التراجع الفوتوني (Photo-degradation) لأفلام PC



هذا يشير إلى ان اتساع الحزم الممنوعة يتناقص بزيادة زمن التعرض للأشعة فوق البنفسجية. كذلك، الشكل 1 يوضح ان هناك ارتفاع بدالة آسية في الامتصاص ناحية الحافة، وفي كل المنحنيات الحواف غير حادة، وهذا يعود إلى طبيعة الأفلام الزجاجية. معامل الامتصاص (a) يمكن ان يحسب من طيف الامتصاص باستخدام العلاقة [16]:

$$\alpha(h\nu) = 2.303A/X, \quad (1)$$

حيث X سمك الفيلم بوحدة cm و A تعرف على انها $A = \log(I_0/I)$ حيث I_0 هي شدة الشعاع الساقط والشعاع النافذ على التوالي. تم تعيين فجوة الحزمة الضوئية من الامتصاص بالقرب من حافة الامتصاص. معامل الامتصاص للمواد الغير بلورية لها الاعتماد التالي على التردد [17]

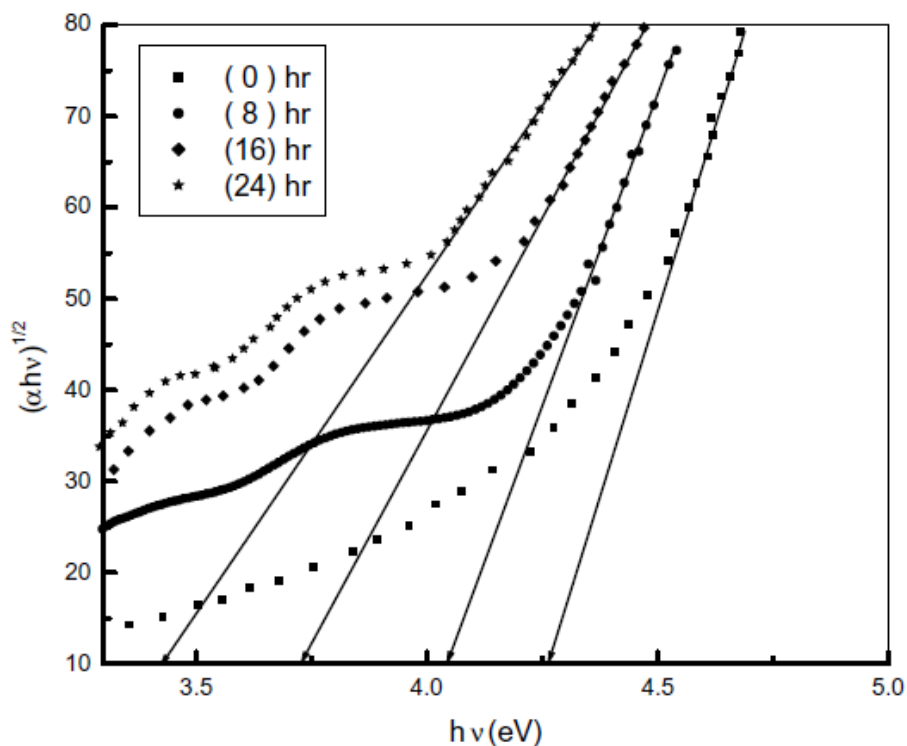
$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^r/h\nu \quad (2)$$

حيث $h\nu$ هي طاقة الفوتونات الساقطة، و E_g هي قيمة فجوة الطاقة الضوئية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، و r هي الطاقة، التي تميز عملية الانتقال في فراغ K . بالأخص، r تكون $1/2$ ، و $3/2$ ، و 2 ، و 3 للانتقالات المسموحة مباشرة والممنوعة مباشرة والمسموحة غير مباشرة والممنوعة غير مباشرة على التوالي. المعامل A يعتمد على احتمالية الانتقال ويمكن ان يفترض ان يكون ثابتا داخل مدى الترددات الضوئية. الطريقة المعتادة لتحديد قيمة فجوة الطاقة E_g تتضمن رسم $(\alpha h\nu)^{1/r}$ مع $(h\nu)$. اعتماد كلا من $(h\nu)^{1/r}$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$ رسم لدراسة الأفلام باستخدام قيم مختلفة لـ r ، وأفضل ملائمة تم الحصول عليها عند $r=2$. هذا يشير إلى ان طاقة الانتقال للالكترونات غير مباشرة في فراغ K اخذ اهتزازات الشبكة البلورية (phonons) في الاعتبار. بمعنى آخر، ادني حزمة توصيل تقع في جزء مختلف في فراغ K من أعلى حزمة تكافؤ. مخططات $(\alpha h\nu)^{1/r}$ مقابل $(h\nu)$ بالقرب من حافة الامتصاص لأفلام PC لفترات مختلفة للتعرض للإشعاع تنتج ملائمة خطية على مدى واسع من h كما هو موضح في الشكل 3. بالتقدير بالاستقراء للأجزاء المستقيمة لهذه العلاقات لمحور $h\nu$ ينتج اتساع حزم الطاقة التابعة الممنوعة (E_g). قيم الـ E_g لأفلام PC قبل التشعيع وبعد التشعيع بالأشعة فوق بنفسجية لفترات زمنية مختلفة حسبت من الشكل 3 ومدرجة في الجدول 1. لقد لوحظ ان E_g تتناقص مع زيادة فترات زمن التشعيع. وهذا يدل على ان التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية يؤدي إلى ظهور حالات الطاقة المستحثة بالتشعيع بالأشعة فوق البنفسجية والتي تعتمد على



الفترة الزمنية للتشعيع. سلوك مشابه لوحظ حديثاً على التحليل الطيفي لأفلام PVA والمملئة بـ $MnCl_2$ و CrF_3 والمشععة بالأشعة فوق البنفسجية [18].

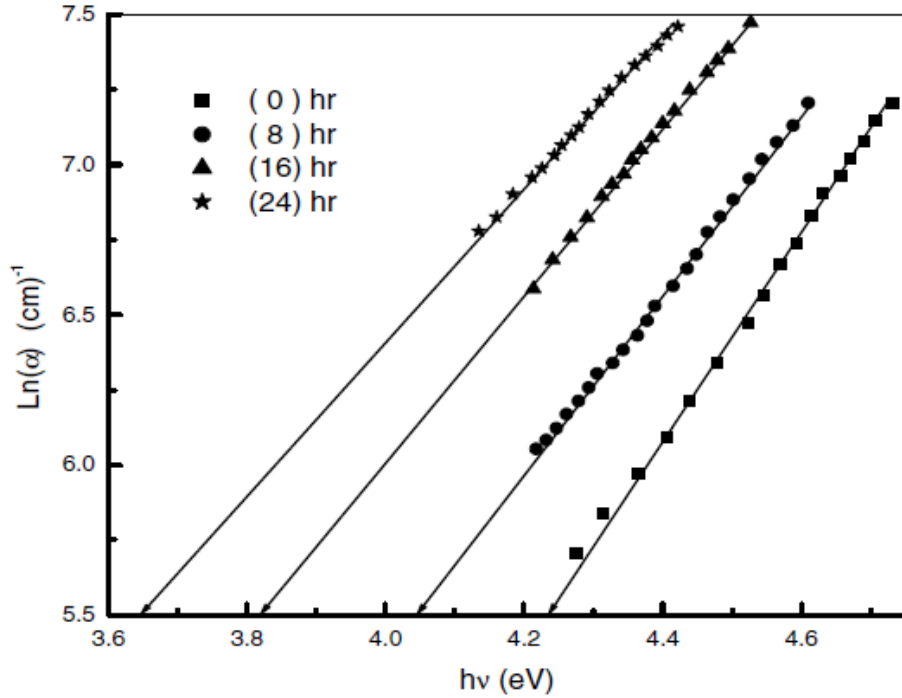
طيف الامتصاص (الشكل 1) يوضح ذيل ممتد للطاقات المنخفضة اقل من حافة الحزمة. وقد تكون مطابقة للانتقال من الحالات المتمركزة في ذيل حزمة التكافؤ، والمتكونة بسبب الاصول العرضية الناتجة من العيوب أو الشوائب، للحالات الممتدة في حزمة التوصيل.



الشكل 3. اعتماد $(\alpha hv)^{1/2}$ على طاقة الفوتون لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

الجدول 1: اعتماد E_g و ΔE لأفلام PC على زمن فترات التشعيع

IT (hours)	E_g (eV)	ΔE (eV)
0	4.18	0.297
8	3.96	0.334
16	3.62	0.358
24	3.36	0.383



الشكل 4. الاعتماد اللوغارتمي على طاقة الفوتون لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

معامل الامتصاص $\alpha(v)$ موضح بواسطة صيغة Urbach [19]،

$$\alpha(v) = \alpha_0 \exp (hv/\Delta E) \quad (3)$$

حيث ان α_0 ثابت و ΔE الطاقة التي تفسر على انها اتساع ذيل الحالات المتمركزة في فجوة الحزمة الممنوعة. أصل ΔE يعتبر كاهتزازات حرارية في الشبكة البلورية [20]. لوغاريتم معامل الامتصاص $\alpha(v)$ رسم كدالة في طاقة الفوتون (hv) لأفلام PC المشععة لفترات زمنية مختلفة كما هو موضح في الشكل 4. قيم طاقة Urbach (ΔE) حسبت بأخذ مقلوب الميل للجزء الخطي في منطقة طاقة الفوتون الدنيا لهذه المنحنيات. قيم ΔE للنظام تحت الدراسة حسبت ومدرجة في الجدول 1. قيم ΔE لأفلام PC بعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية وجدت أعلى من قبل التشعيع. الزيادة في ΔE بعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية يشير إلى زيادة الفوضى في أفلام PC.



3.3 الثوابت الضوئية Optical constants

معامل الامتصاص $\alpha(\nu)$ ترتبط مع النفاذ الضوئي (T) والانعكاس (R) على النحو التالي:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{x} \log \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \frac{(1-R)^2}{\sqrt{(2T)^2 + R^2}} \right]. \quad (4)$$

برنامج كمبيوتر جديد تم تطويره لحساب قيم R في المعادلة (4) على مدى الطول الموجي المستخدم في هذه الدراسة ويمكن ان نحصل على معامل الانكسار من المعادلة التالية:

$$n = \left\{ \left[\frac{4R}{(R-1)^2} - K^2 \right]^{1/2} - \frac{R+1}{R-1} \right\}, \quad (5)$$

حيث K معامل الانقراض المرتبطة مع معامل الامتصاص (α) والطول الموجي (λ) من خلال المعادلة التالية:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (6)$$

يبين الشكل 5 تشتت معامل الانكسار $n(\lambda)$ لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية على فترات زمنية مختلفة. تبين نتائج الطيف ان معامل الانكسار يتناقص مع زيادة الطول الموجي ويصل تقريبا إلى قيمة ثابتة عند الطول الموجي الطويل مما يقترح ان تشتت عادي. التغير في (n) مقياس للتغير في البنية التركيبية.

البيانات التي تم الحصول عليها لمعامل الانكسار (n) يمكن ان تحلل لتعطي معامل الانكسار عند الطول الموجي الطويل (n_∞) مع متوسط الطول الموجي للمذبذب (λ_0) ومتوسط شدة المذبذب (S_0) للنظام الحالي باستخدام معادلة التشتت. باستخدام الطرف الأحادي لمذبذب Sellmeir [21]، فان معامل الانكسار يتغير على النحو التالي:

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2, \quad (7)$$

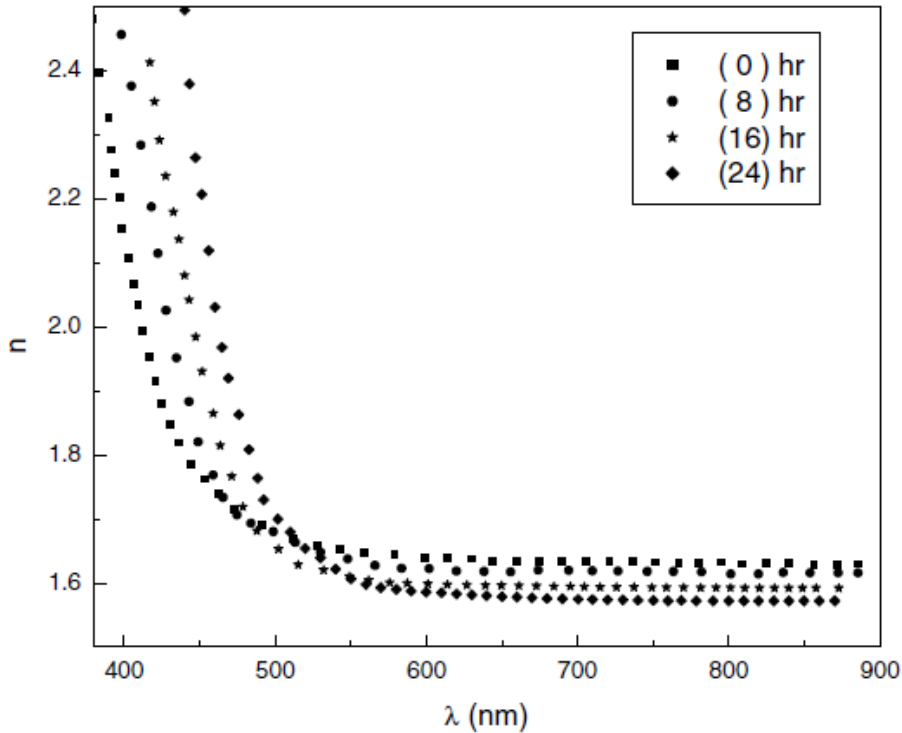


حيث ان λ_0 و n_∞ يمكن ان تقدر من المخططات لـ $(n^2-1)^{-1}$ مقابل λ^{-2} كما هو موضح في الشكل 6. يمكن التعبير عن المعادلة (7) على النحو التالي أيضا [22]

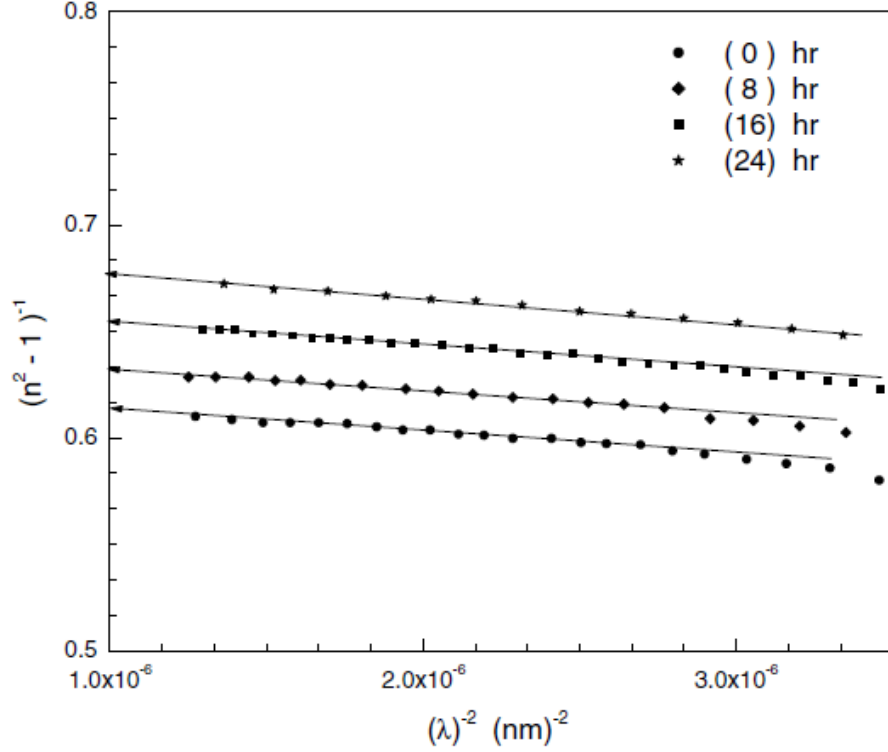
$$n^2 - 1 = \left(\frac{(s_0 \lambda_0^2)}{(1 - \lambda_0^2)/\lambda^2} \right), \quad (8)$$

حيث ان $S_0 = (n_\infty^2 - 1)/\lambda_0^2$ قيم $n_\infty^2 = \epsilon_\infty$ و λ_0 و S_0 يمكن الحصول عليها لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية لأزمنة مختلفة وهذا مدرج في الجدول 2.

الشكل 7 يوضح معامل الانكسار عند الطول الموجي الطويل (n_∞) لأفلام PC كدالة في زمن التشعيع. يلاحظ ان معامل الانكسار يتناقص مع زيادة زمن التشعيع والتغيرات في معامل الانكسار المستحث ضوئيا كبير جدا.



الشكل 5. التشتت في n لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.



الشكل 6. مخططات $(n^2 - 1)^{-1}$ مقابل λ^{-2} لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

هذه التغيرات توضح ان أفلام PC مناسبة لتغير معامل الانكسار بشكل فعال بواسطة التشعيع بالأشعة الضوئية. وهذا له تطبيقات عملية عديدة في الأجهزة الضوئية مثل قنوات موجة الموجات وأجهزة التبديل الضوئية (photo-optical switching). التغيرات في معامل الانكسار خلال التشعيع الضوئي يمكن ان يفسر نتيجة للأسباب التالية: (1) الانسكارات المحدد للنواتج الضوئية والتي تصف التغيرات في البنية الالكترونية، وهذا تبين انه يمتلك انكسارات محددة اقل بالمقارنة مع مصفوفة البوليمر. هذا أدى إلى اختلافات في معامل الانكسار. (2) التراجع الضوئي في فيلم البوليمر يشير إلى تغير في الكثافة والتي تؤدي إلى تناقص في معامل الانكسار.

اعتماد الطاقة على معامل الانكسار لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية يمكن يتم ملائمة من خلال علاقة التشييت التالية [23] على النحو التالي:

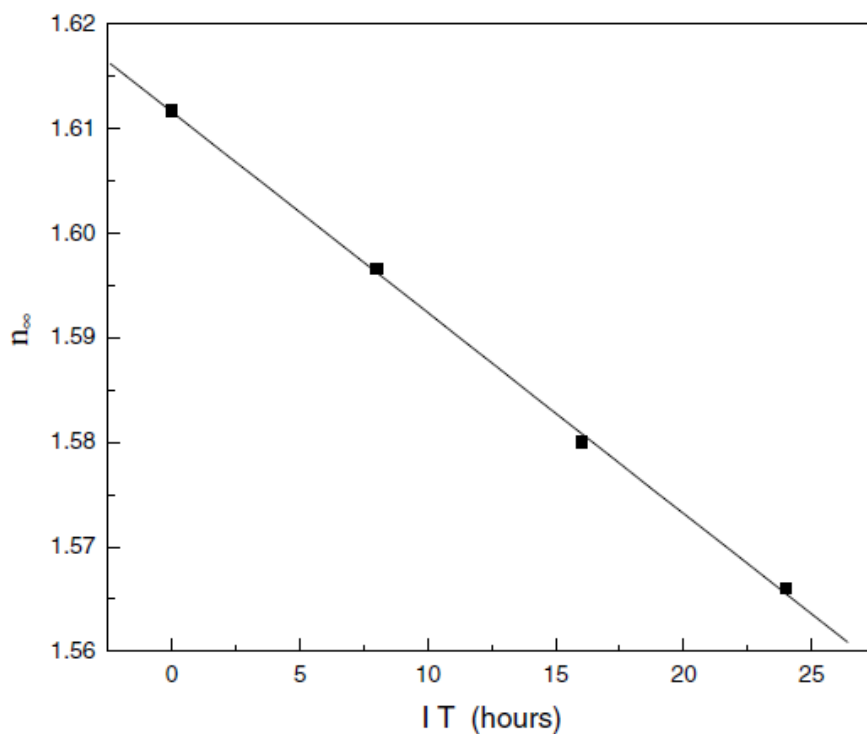
$$n^2 - 1 = \frac{E_o E_d}{(E_o^2 - E^2)}, \quad (9)$$



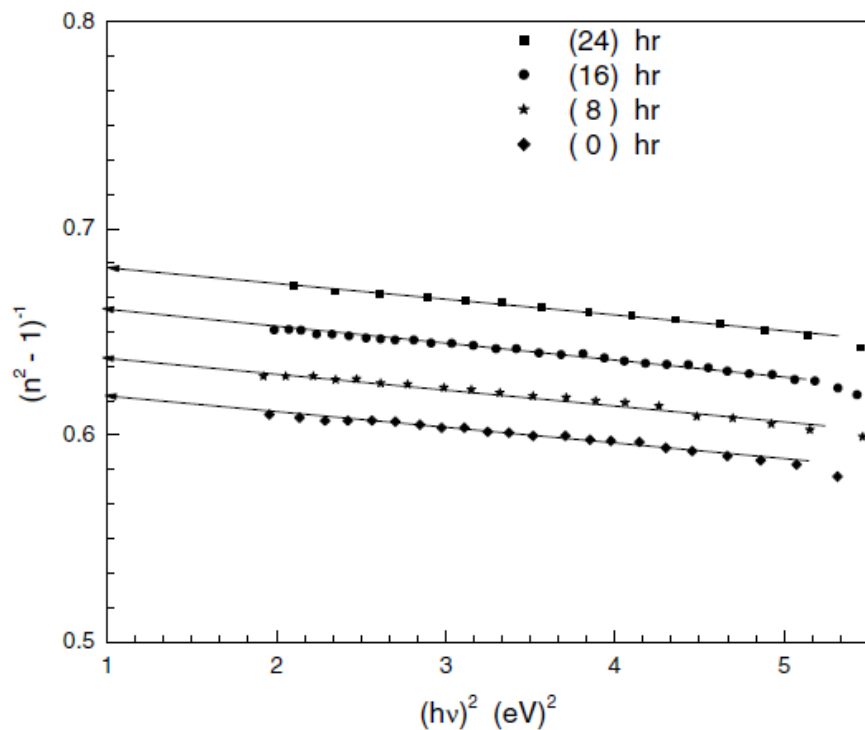
حيث E_0 هي طاقة مذبذب مفرد، و E_d هي طاقة التثتيت. معاملات التثتيت هذه يمكن ان نحصل عليها من خلال رسم $(n^2-1)^{-1}$ مقابل $(hv)^2$. الشكل 8 يبين مثل هذه المخططات لنظام الحالي. قيم E_0 و E_d نحصل عليها من تقاطع الميل للمنحنى ومدرج في الجدول 2.

الجدول 2: اعتماد بعض المعاملات الضوئية لأفلام PC على فترات التثتيع الزمنية.

IT (hours)	n_∞	ϵ_∞	λ (nm)	S_0 ($10^{13}/m^2$)	E_0 (eV)	E_d (eV)	ϵ_1	$(e^2/\pi c^2) * (N/m^*) * 10^{-8} (nm)^{-2}$
0	1.6117	2.598	136	8.68	9.14	14.6	2.694	3.14
8	1.5966	2.549	138	8.13	9.17	14.2	2.63	3.47
16	1.5800	2.496	137	8.00	9.32	13.94	2.563	4.15
24	1.5660	2.452	135	7.97	9.54	13.86	2.509	5.57



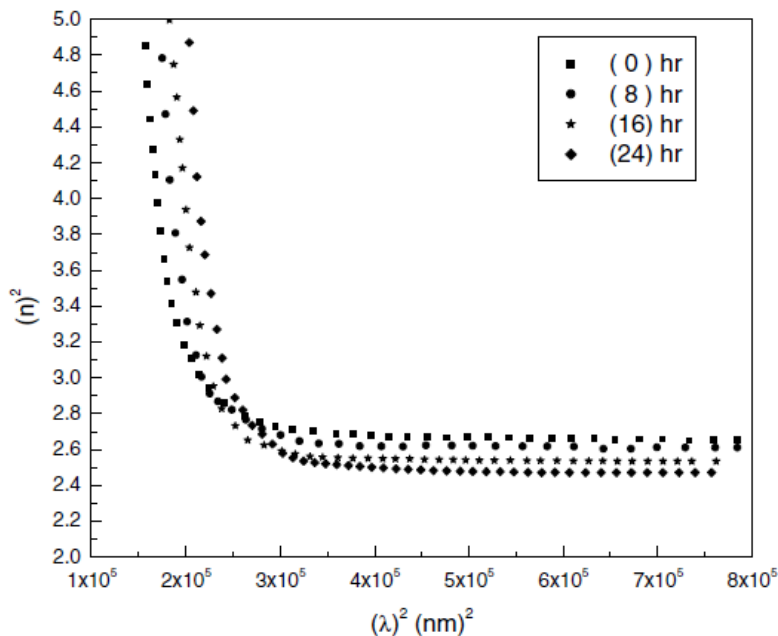
الشكل 7. اعتماد n_∞ على فترات التثتيع الزمنية لأفلام PC.



الشكل 8. مخططات $(n^2-1)^{-1}$ مقابل $(hv)^2$ لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

معامل آخر نحصل عليه من العلاقة كما في [24] باستخدام قيم (n) المحددة على النحو التالي:

$$n^2 = \varepsilon_1 - \left(\frac{e^2}{\pi c^2} \right) \left(\frac{N}{m^*} \right) \lambda^2, \quad (10)$$



الشكل 9. اعتماد (n^2) على (λ^2) لأفلام PC قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

حيث ان ϵ_1 هي ثابت العزل للشبكة البلورية و (N/m^*) هي النسبة لتركيز الحاملات إلى كتلة الإلكترون الفعالة. اعتماد n^2 على λ^2 خطي عند أطوال موجية طويلة كما هو موضح في الشكل 9. ثابت العزل للشبكة البلورية وقيم تركيز الحاملات تم تحديده قبل وبعد التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية ومدرجة في الجدول 2.

4. الاستنتاج Conclusions

تعديل البنية التركيبية والخواص الضوئية لأفلام PC تم باستخدام التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية. أدى تشعيع أفلام PC إلى نقصان فجوة الطاقة الضوئية وزيادة طاقة Urbach. النقصان في فجوة الطاقة الضوئية قد يكون بسبب التحلل الضوئي لأفلام PC وتكون عيوب وتجمعات في المادة. على جانب آخر تم حساب المعاملات الضوئية مثل n_∞ ، e_∞ ، λ_0 و S_0 ، E_0 ، E_d و E_∞ . وقد وجد ان التغيرات الناتجة في معامل الانكسار بسبب التأثير الضوئي تقترح إمكانية استخدام أفلام PC في الأجهزة الضوئية.

تمت الترجمة بواسطة المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

11-8-2011