DOI: http://dx.doi.org/10.21123/bsj.2017.14.1.0060

دراسة تأثير قاعدة بوليمر موصل على الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات

افراح عبد الحسين جبر

شعبة العلوم الاساسية، كلية الزراعة، جامعة بغداد، العراق.

البريد الالكتروني: **Ashwak.alobaidy@yahoo.com**

استلام البحث 12 /10 /2015
قبول النشر 6/21 /2016

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License

الخلاصة:

يتضمن متن البحث ترسيب اغشية رقيقة لشبه الموصل سلينايد الكادميوم CdSe,بطريقة التبخير بالفراغ على قواعد بوليمرات البولي انيلين الموصلة، رسب البوليمر ببلمرة الأكسدة على قواعد زجاجية وشخصت الاغشية البوليمرية ثم درست الخواص التركيبية والبصرية لها من خلال فحوصاتIR, XRD, UV-Vis بالأضافة لأغشية CdSe على قواعد زجاجية وعلى قواعد بوليمر البولي انيلين وعند اجراء فحوصات XRD لوحظ تحسين الخواص التركيبية لشبه الموصل بالاضافة فحوصات تأثير هول اثبتت تحسين الخواص الكهربائية بشكل ملحوظ .

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة،بولي انيلين، CdSe، الخواص التركيبة والبصرية والكهربائية.

المقدمة:

لاقت البوليمرات الموصلة الكثير من الاهتمام لامتلاكها الكثير من التطبيقات الالكترونية والبصرية والحيوية[2,1] ومن هذه البوليمرات البولي انلين والبولي ثايوفين والبولي بايرول .يعتبر البولي انيلين أحد البوليمرات الموصلة المهمة [4,3] التي لاقت اهتماما كبيرا في السنوات الاخيرة حيث انه يمتاز بسهولة التحضير ورخص التكاليف و استقراريته العالية مع امتلاكه مقاومة كهربائية قليلة نظراً للأهمية القصوى لخفة الوزن في الطائرات وسفن الفضاء، فأن البوليمرات الموصلة تستعمل كتوصيلات كهربائية بدلاً من المعادن، حيث أن كثافة البوليمرات تساوي عشر كثافة المعادن تقريباً.

ونظرا للتقدم العلمي الحديث اهتم العلماء بعلم فيزياء الاغشية الرقيقة وهي من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا بحد ذاته، إذ يتعامل هذا الفرع مع نبائط دقيقة (Micro Devices)تتصف جميعها بأنها ذات سمك صغير جدا قد لا يتعدى (1 µm) ان تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي كثيرا ما ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات[1]

إن الصفة الأساسية للبوليمرات الموصلة المستخدمة كقواعد موصلة للاغشية هي وجود الأواصر الثنائية المقترنة (conjugated) في تركيبها، بحيث أن الأواصر بين ذرات الكاربون تتعاقب بين المفردة والمزدوجة. وتحتوي كل آصرة مزدوجة على آصرة كيميائية قوية تسمى آصرة سيكما بالإضافة إلى آصرة أضعف تسمى آصرة باي فأن هناك الكثير من التطبيقات للبوليمرات الموصلة التي تجرى عليها الأبحاث والتي من المؤمل أن تحدث قفزات نوعية في التكنلوجيا المعاصرة منها:

طلاء مادة عازلة بطبقة رقيقة من بوليمر موصل فإنه يمكن منع تكون الكهربائية المستقرة التي قد تسبب أضراراً بليغة، ففي صناعة الكومبيوترات فإن تفريغ الشحنة الفجائي للكهربائية المستقرة يمكن أن يدمر الدوائر الإلكترونية الدقيقة وخاصة الدوائر المتكاملة الحديثة [1].

إن كثير من الأجهزة الكهربائية وخاصة الكومبيوترات تولد إشعاعاً كهرومغناطيسياً ضمن مدى الترددات الراديوية والمايكروية عادة، وهذه يمكن أن تؤثر على الأجهزة الكهربائية المجاورة. إن الأغلفة البلاستيكية المستخدمة في هذه الأجهزة تكون شفافة لهذه الأشعة الكهرومغناطيسية، ولكن بطلاء هذه الأغلفة من الداخل بمادة بوليمرية موصلة فأن هذه الأشعة يمكن أن تمتص. وتمتاز البوليمرات

الموصلة المستعملة في هذه الحالة بالتصاق جيد وأنها تتمدد حرارياً بنفس النسبة للأغلفة البلاستيكية وبإمكانية تصنيعها بأي سمك مطلوب اعتماداً على قابلية البوليمرات الموصلة على تغيير خواصها الكهربائية عند تفاعلها مع مواد أخرى أو تأثرها بالرطوبة والحرارة، فإنه يمكن استعمالها كمتحسسات (sensors)، فعلى سبيل المثال لوحظ أن مقاومة بولي بايرول للكهربائية تزداد بوجود غاز مختزل مثل الأمونيا وتقل بوجود غاز مؤكسد مثل ثنائي أوكسيد النايتروجين [3,2]

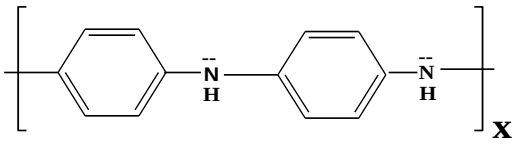
هناك تطبيق مهم وواعد وهو استعمال البوليمرات الباعثة للضوء في الكومبيوتر الضوئي الذي طور حديثاً ليستخدم الإشارة الضوئية بدلاً من الإشارة الكهربائية في نقل المعلومات وما يوفره ذلك من سرعة وكفاءة عاليتين[6,5,4].

وبسبب الموائمة البايولوجية لبعض البوليمرات الموصلة فأنها تستعمل لنقل إشارات كهربائية ضعيفة خلال جسم الإنسان، أي أنها تعمل كأعصاب صناعية. وهناك طموح لمحاكاة الدماغ البشري بهذا الأسلوب ، ولكن هذه العملية غير واقعية حالياً[8,7].

ومن أهم طرق تحضير أغشية هذه البوليمرات الموصلة هي الترسيب الكهروكيميائي وطريقة الغطس وطريقه الطلاء بالقطرة ،التبخير الكهربائي، الطلاء بالبرم ، ان الصيغة التركيبة للبوليمر تتمثل بالشكل الاتي[5,3,1]:

ومن تطبيقات هذه البوليمرات إستخدامها في الطلاءات الاستاتيكية وعمل الأقطاب المرنة ودروع الأشعة الكهرومغناطيسية وكمواد مضادة للتآكل للمواد المعدنية ومتحسسات غازيه ومتحسسات للرطوبة.

ومن أمثلة هذه البوليمرات هي البولي استيلين، البولي انيلين، البولي بايرول، البولي ثايوفين ، وتحضّر هذه البوليمرات بعدة طرق منها بلمرة الاضافة، بلمره الاكسدة، بلمرة الجذور الحرة[4,3].



Poly(4-Amino Diphenyl Amine)(PolyAniline)

شكل (1) الصيغة الكيميائية لبوليمر البولي انيلين

الجزء العملي

تحضير بوليمر البولي انيلين بطريقه بلمرة الأكسدة:

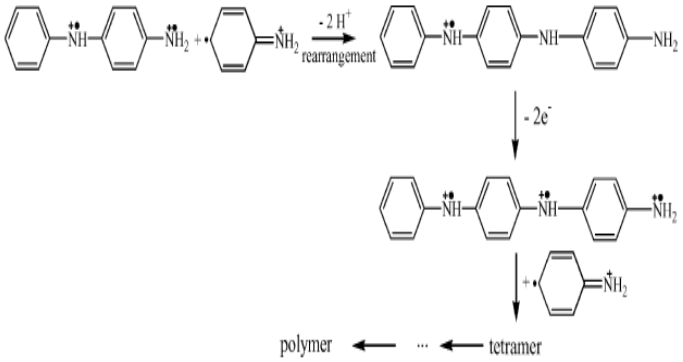
رسبت الأغشية على قواعد زجاجية من النوع العادي بأبعاد mm^2 (1× (24 × 75)) وتم إتباع الخطوات الآتية في عملية التنظيف :-

1. غسلت القواعد بالماء المقطر جيداً ثم وضعت في دورق يحتوي على الماء المقطر في جهاز Ultrasonic cleaner لمدة (15 min).
2. وضعت هذه القواعد في دورق يحتوي حامض الكرومك لمدة 25min بعدها غسلت بالماء المقطر ثم بكحول الايثانول عالي النقاوة ويوضع في جهاز Ultrasonic cleaner لمدة (15 min).
3. جففت القواعد بوساطة ورق تنظيف ثم وضعت في فرن كهربائي بدرجة 100 °C ولمدة 15 min .
4. وضعت في حاوية لحين استعمالها [2] .

حضر البوليمر من خلط محلولين المحلول الاول (0.2 M) من انيلين هايدروكلورايد (2.59 gm) مذاب في 50 ml من الماء المقطر و المحلول الثاني (0.25 M) من أمونيوم بيرسلفايت $(NH_4)_2S_2O_8$ (5.7mg) مذاب في (50 ml) من الماء المقطر، وضعت القواعد الزجاجية بصورة عمودية داخل حاوية التفاعل .

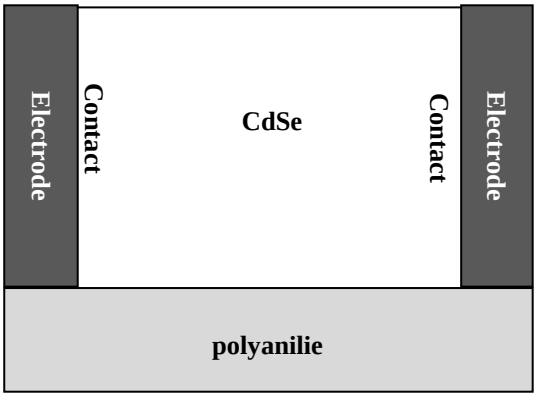
ترك المحلولين لمدة ساعة عند درجة حرارة الغرفة بعدها خلط المحلولين لأتمام عملية البلمرة لمدة (2hr) عندها ظهر راسب اخضر غامق من البوليمر على سطح القواعد الزجاجية بعدها غسلت السلايدات في (100ml) من 0.2 M HCl للتخلص من بقايا المونيمر ومن ثم في (100 ml) من الأسيتون للتخلص من السلاسل القصيرة. [5, 6]

ميكانيكية التفاعل لتحضير البوليمر مبينة بالشكل التالي :



شكل(2) ميكانيكية بلمرة الأكسدة لبولي انيلين

تم قياس سمك الأغشية المحضرة بطريقة الموجات فوق الصوتية، حيث يتكون هذا الجهاز من مجس يوضع على العينة ويقاس في مواضع متعددة ثم يأخذ المعدل ثم يقاس سمك القاعدة قبل عملية الترسيب ثم يستخرج السمك من الفرق بين السمكين ومواصفات هذا الجهاز Digital coating thickness gauge TT 260,Intruction Manual، بعد ذلك رسبت اغشية CdSe , بطريقة التبخير الحراري في الفراغ باستعمال منظومة تبخير من نوع (Thermionic) تم توصيل أقطاب الألمنيوم المرسبة باستعمال سلك من مادة الألمنيوم ايضا بطريقة التبخير الحراري في الفراغ باستعمال منظومة تبخير ايضا على الغشاء بأسلاك توصيل [3] كما في الشكل (3).



شكل(3) ترتيب اغشية CdSe المرسب على قواعد البوليمر مع أقطاب التوصيل

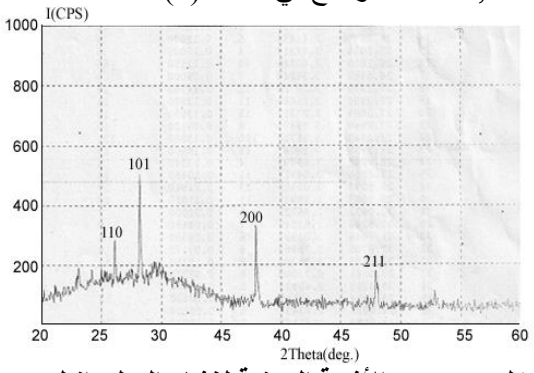
الفحوصات والنتائج:

قياسات الخصائص التركيبية

Structural Properties Measurements

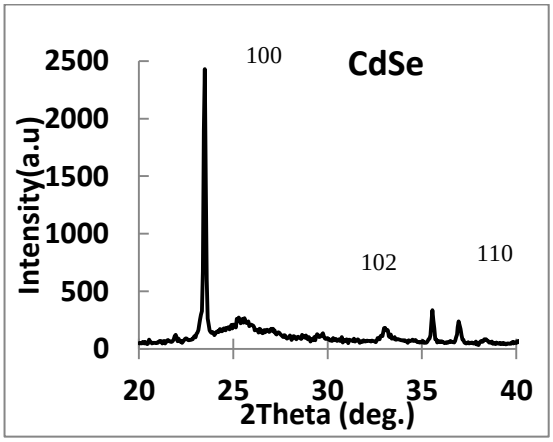
A- نتائج فحص الاشعة السينية. [5]

تم التعرف على تركيب البوليمر المحضر بوساطة جهاز (XR-DIFRACTOMETER/6000) من نوع Shimadzu. ، اذ تبين انه ذا تركيب متعدد التبلور Polycrystalline ومن النوع رباعي (Tetragonal) وبإتجاهية سائدة (110, 101, 200, 211) كما موضح في الشكل (4).

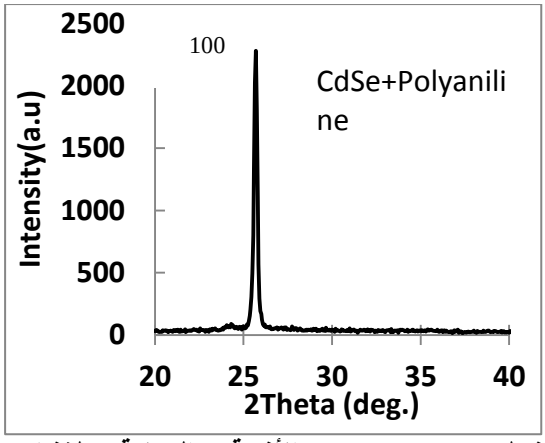


شكل (4) حيود الأشعة السينية لغشاء البولي انيلين

أظهرت القياسات الطيفية للاشعة تحت الحمراء لبولي انيلين حزم الامتصاص الموضحة في الجدول (1). والشكل (7) يوضح طيف الامتصاص للاشعة الأضافة الى ذلك أجريت فحوصات XRD لأغشية CdSe على قواعد زجاجية كما الشكل (5) ولأغشية CdSe:Polyaniline كما الشكل (6)



شكل (5) حيود الأشعة السينية لغشاء CdSe:glass



شكل (6) حيود الأشعة السينية لغشاء CdSe:PANi

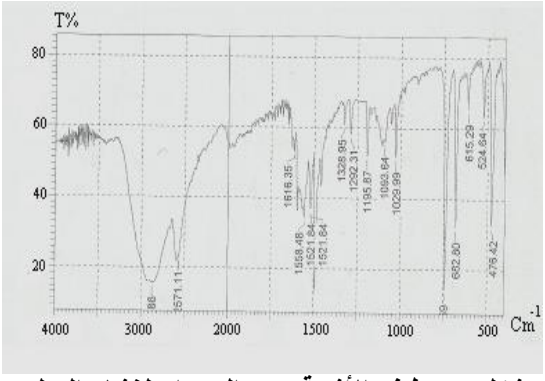
B- تشخيص البوليمر المحضر بطيف الأشعة تحت الحمراء.

طيف الاشعة تحت الحمراء لبولي انيلين.

شخص البوليمر المحضر بإستخدام جهاز Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer model 1720X.

جدول (1) حزم الامتصاص للبوليمرالمحضر

حزمة الامتصاص (سم)$^{-1}$	المجموعة المهتزة
2875	حزمة الاهتزاز المطي(N-H)
3030	حزمة اهتزاز مط (C-H) الاروماتية
2850 , 2790	حزمة اهتزاز مط (C – H) الاليفاتية
1610 , 1585	حزمة اهتزاز مط (C=C) لحلقة البنزين
1328	حزمة اهتزاز مط (C – N)
1303	حزمة انحناء (C-H) لحلقة البنزين
1029	انحناء مط N-ph
742	حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين ثنائية التعويض
682	حزمة انحناء C-H لحلقة بنزين احادية التعويض



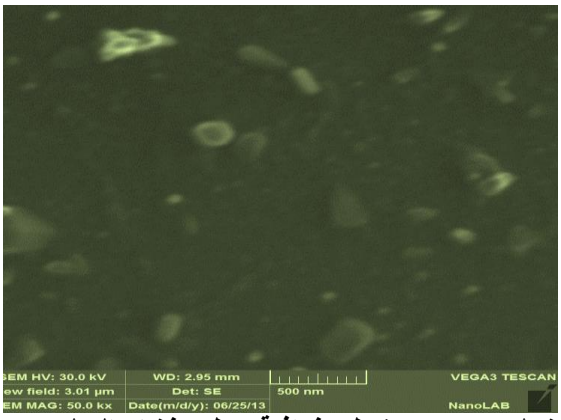
شكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء لغشاء البولي انيلين

C- نتائج الفحص بالمجهر الضوئي والماسح الإلكتروني.

بين الفحص بالمجهر الضوئي من نوع (Nikon) مزود بآلة تصوير رقمية(Digital Camera) بقوة تكبير مقدارها (1000X) كما في الشكل (8) حيث ظهرت تفرعات شجيرية تشير الى تكوين غشاء متعدد التبلور عند عملية البلمرة، بالإضافة الى صور مجهر الماسح الإلكتروني بقوة تكبير (50 KX) من نوع TESCAN, VEGA3 موديل probe AA3000 Scanning microscope وكما في الشكل (9) حيث توضح الصورة الشكل والحجم البلوري لسطح الغشاء البوليمري ، حيث لوحظ بأن الغشاء متجانس وبدون تكسرات أو فجوات وأن معدل الحجم الحبيبي هو أقل من 200nm.

أن هذا التركيب البلوري النانو متري يدخل في العديد من التطبيقات الجديدة في المكونات البصرية والإجهزة الكهروبصرية والمتحسسات الغازية وفي العلوم البايولوجية.

شكل (8) : صورة غشاء البوليمر في المجهر الضوئي

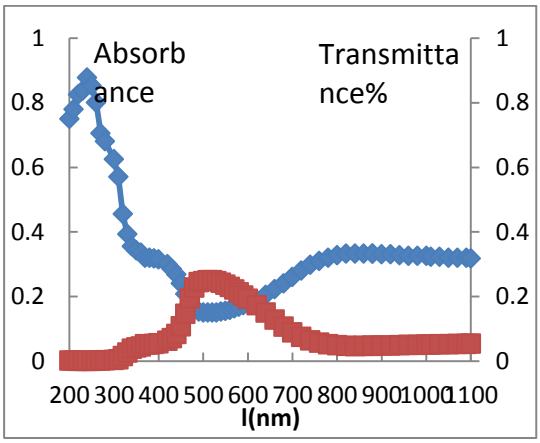


شكل(9) : صورة طبوغرافية سطح غشاء البوليمر في جهاز الماسح الإلكتروني

قياسات الخواص البصرية (Optical Properties Measurements).

طيف الإمتصاصية والنفاذية .

إجريت قياسات طيف الامتصاصية والنفاذية ضمن مدى الاطوال الموجية للطيف المرئي وفوق البنفسجي (300–800) باستعمال مطياف (UV/Vis – Spectrophotometer /1800) لأغشية البولي أنيلين المحضرة وكما في الشكل(10)، حيث يلاحظ بأن قيم الامتصاصية تزداد عند الأطول الموجية القصيرة نتيجة لحدوث إنتقالات إلكترونية.



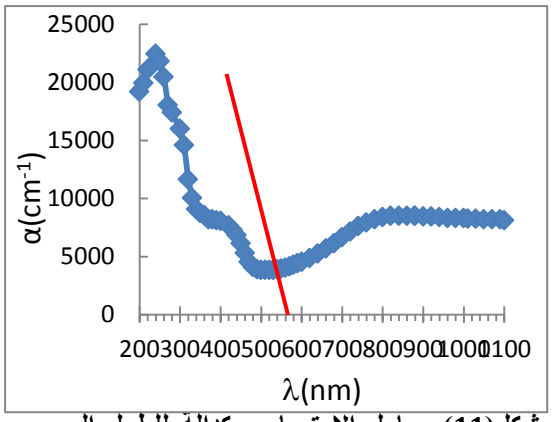
شكل(10) طيف الإمتصاصية والنفاذية كدالة للطول

ـ حساب معامل الإمتصاص .

تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة (1) كدالة للطول الموجي للغشاء البوليمري ولمدى مبين في الشكل (10)، إذ تدل القيم العالية لمعامل الامتصاص ($\alpha>10^4 Cm^{-1}$)على احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة في حين تدل القيم ($\alpha<10^{41} Cm^{-}$)على احتمالية حدوث انتقالات الكترونية غير مباشرة ونلاحظ في الشكل(11) وجود جزء من المنحني يكون فيه تغير معامل الامتصاص بطيئاً في منطقة الطاقات الواطئة والجزء الاخر نلاحظ فيه زيادة معامل الامتصاص عند منطقة الطاقات العالية ومن هذه الزيادة يمكن التعرف على حافة الامتصاص برسم مماس للمنحني عندما $\alpha=0$ ونقطة التقاطع مع المحور السيني (λ) تمثل λ_{cutoff} الطول الموجي وقيمته (345 nm) لسمك 900 nm الذي يحدث عنده الامتصاص العالي وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية.

A: الإمتصاصية

t : سمك الغشاء.



شكل(11) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لغشاء البوليمر

ـ حساب فجوة الطاقة الممنوعة

تم حساب فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح بإستعمال المعادلة (2) وذلك برسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ فنحصل على قيمة فجوة الطاقة وكما مبين في الشكل (12) ووجدت إنها تساوي 3.6 eV [4,2] .

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

إذ ان :

A' : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

E_g : فجوة الطاقة.

r : معامل اسي، ففي حالة الانتقال المباشر المسموح

$r = \frac{1}{2}$.

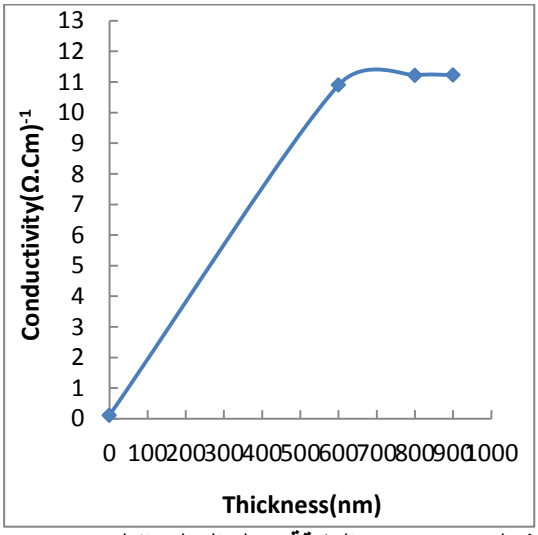
تأثير هول Hall effect.

تم من خلال قياسات تأثير هول لأغشية CdSe:PANi الحصول على قيمة معامل هول والتوصيلية الكهربائية والتحركية لسمك 600,700,900)±5nm)لليوليمر عند درجة حرارة الغرفة لقد أجريت قياسات تأثير هول على الأغشية المحضرة لمعرفة معامل هول (R_H) وتركيز الحاملات والتحركية، باستعمال جهاز (Hall Effect Measurment System) من نوع (HMS3000) المصنع من قبل شركة (EcopiA) ذي منشأ تايواني المبين في الشكل (13) وباستعمال مجال مغناطيسي شدته (B= 0.55 Tesla)

الشكل (13) يوضح منظومة تأثير هول

وقد أظهرت نتائج معامل هول والتوصلية وتركيز حاملات الشحن المقاومية والتحركية لأغشية CdSe ولأغشية CdSe+Polyaniline وباسماك (600,800,900nm) للقاعدة البوليمرية والمدرجة في الجدول(2) ودرس تأثير السمك للقواعد

البوليمرية على التوصلية الكهربائية كما موضحة في الشكل(14)



شكل (14)يوضح العلاقة سمك البولي انيلين والتوصلية الكهربائية

جدول (2) نتائج تأثير هول لأغشية CdSe و CdSe+Polyaniline

Hall effect					
	التحريك ية	المقاو مية	تركيز الحاملات	التوصيل ية	معامل هول
CdSe	1.741x 10	9.112	$3.542x10^{12}$	$1.09x10^{-1}$	$1.586x10^{2}$
CdSe+P ANi (600 nm)	3.98x1 0	$9.165 x10^{-2}$	$-1.54x10^{14}$	1.09x1 0	-3.648
CdSe+P ANi (800 nm)	1.137	$8.911 x10^{-2}$	$5.543x10^{15}$	1.122x 10	$1.01x10^{-1}$
CdSe+P ANi (900 nm)	1.983	$8.905 x10^{-2}$	$-3.181x10^{15}$	1.123x 10	$-1.766x10^{-1}$

المناقشة:

تعتبر أغشيه البولي انيلين قواعد بوليمرية موصلية أستخدمت كبدائل عن القواعد الموصلة مثل ITO لكونها ذات توصلية جيدة عند درجة حرارة الغرفة. بالإضافة الى تحضيرها بعدة طرق ذات تقنية بسيطة وبكلفه قليلة حيث لوحظ تحسن الخواص البلورية للأغشية المرسبة فوقها حيث تكون قريبة الى احادي التبلور لكون البوليمر يتميز بالتركيب متعدد التبلور مما يزيد من الأتجاهية البلورية للغشاء المرسب عليه. تعتبر اغشية البولي انيلين من نوع n-type ويعود ذلك الى آواصر π مما يؤدي الى تحسين الخواص الكهربائية من خلال الزيادة في تركيز حاملات الشحن، التحركية والتوصلية الكهربائية وبذلك تكون هذه التقنية مناسبة لتحضير قواعد الخلايا الشمسية والمتحسسات الغازية [11,10,9].

الإستنتاجات:

1-تبين من نتائج فحوصات الأشعة السينية XRD أن أغشية النقية الرقيقة المحضّرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع الرباعي ولسمك 900 (±5nm nm)وظهور قمم للمستويات (110,101, 200, 211) عند الزوايا 2θ=26.16 ، 2θ=28.244 تعود لبولي انيلين.

2-تبين من نتائج الفحوصات الطيفية الأشعة تحت الحمراء ظهور قمم أمتصاص تعود الى سلسلة البولي انيلين ،وأظهرت فحوصات الأشعة الفوق البنفسجية والمرئية أعلى أمتصاص عند منطقة الأطوال الموجية القصيرة ووجد فجوة الطاقة تساوي 3.6 eV للأنتقال المباشر المسموح.

3-بينت النتائج قيم معامل الامتصاص عند حافة الأمتصاص $\lambda_{Cut\ off}$=345nm.

4- أظهرت النتائج XRD لأغشية CdSe تركيب متعدد التبلور السداسي hexagonal وظهور قمم للمستويات (110,102,100) تعود عند الزوايا 2θ=23.16 2θ=36. 44 2θ=37.16 .اما أغشية CdSe:Polyaniline (900nm) أظهرت تركيب متعدد التبلور القريب من الاحادي التبلور عند الأتجاهية (100)

5- نتائج تأثير هول اثبتت تحسين الخواص الكهربائية من خلال زيادة حاملات الشحنة والتوصلية ونقصان المقاومية الكهربائية لأغشية CdSe:Polyaniline نسبة لأغشية CdSe:glass

المصادر:

[1] Weickert, J.; Dunbar, R. B.; Wiedemann, W.; Hesse, H. C.; Schmidt-Mende, L. 2011. Nanostructured Organic and Hybrid Solar Cells. Advanced Materials 23: 1810.

[2] Ginger, D. S. and Greenham, N. C. 2014. Photo induced electron transfer

from conjugated polymers to CdSe nano crystals. Physical Review B 59 (16): 624–629

[3] Reemts, J.; Parisi, D. Schlettwein, 2004. Electrochemical growth of gas-sensitive polyaniline thin films across an insulating gap, Thin Solid Films, 466, pp. 320-325.

[4] Li. X,. Ju. M, Li. X., Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode, Sensors and Actuators B, 97, 2004, pp. 144-147.

[5] Jin. Z, Y. and Su. Y. Duan. 2000. An improved pH sensor based on polyaniline, Sensors and Actuators B, Chemical 71, pp. 118-122.

[6]Herman, David, J. Goldberger, Joshua E.; Samuel I. 2011. Orienting Periodic Organic−Inorganic Nano scale Domains Through One-Step Electro deposition. ACS Nano 5 (1): 565–73.

[7]Chithra lekha. P.; Subramanian. E.; Padiyan, P. 2005. Electrodeposition of polyaniline thin films doped with dodeca tungstophosphoric acid: Effect on annealing and vapor sensing Thin Solid Films, 544, pp. 234-239.

[8] Chithra lekha. P.; Subramanian E.; and Padiyan D. P. 2005. Electrodeposition of polyaniline thin films doped with dodeca tungstophosphoric acid: Effect on annealing and vapor sensing Thin Solid Films, 544, 234-239.

[9] Sun, B.; Snaith, H. J.; Dhoot, A. S.; Wu, M.H; Ueda, A and Mu, R. 2005. Semiconductor Quantum Dot Based Nanocomposite Solar Cells. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices. CRC Press. ISBN 978-0-8247-5963-6.

[10] Hua Bai and Gaoquan Shi. 2015. Gas Sensors Based on Conducting Polymers Sensors. 2007, 7:267-307.

[11] Ashwaq, A.; Karameh, A. and Afrah, A 2014. Preparation of polymer thin film using as NH3 gas Sensor. Baghdad Science Journal, 2(11):599-604

Studying the effective of conductor polymer substrate on the electrical properties of semiconductors

Afrah Abdul Hussain Jabor

Basic Sciences Section, College of Agriculture, Baghdad University, Baghdad, Iraq.

Received 12/10/2015
Accepted 21/6/2016

Abstract:

This research includes depositionof thin film of semiconductor, CdSe by vaccum evaporation on conductor polymers substrate to the poly aniline where, the polymer deposition on the glass substrats by polymerization oxidation tests polymeric films and studied the structural and optical properties through it's IR and UV-Vis , XRD addition to thin film CdSe, on of the glass substrate and on the substrate of polymer poly-aniline and when XRD tests was observed to improve the properties of synthetic tests as well as the semiconductor Hall effect proved to improve the electrical properties significantly

Key words: thin film, poly Aniline, CdSe, structural optical and electrical properties.