



تحضير أغشية رقيقة من صبغة ليزرية ومطعمة بالبولىمير وقياس سمكها

غزلان سرحان أحمد الدليمي

قسم الفيزياء ، كلية التربية ابن الهيثم ، جامعة بغداد

استلم البحث في 21 حزيران 2011 قبل البحث في 12 شباط 2012

الخلاصة

حضرت أغشية رقيقة من أذابة صبغة الكومرين C_2 في مذيب الداى مثيل فورمامايد (DMF) مع بولي مثيل مينا أكريلات (PMMA) وبنفس المذيب وبتراكيز (1×10^{-3} ; 10^{-2} ; 1×10^{-3}) مولاري وأما ان تترك الاغشية على سطح مستوي مدة 24 ساعة وتوضع في فرن حراري مدة 5 ساعات وبدرجة حرارة 80C للتسريع من عملية تكوين الغشاء . وقيست الخواص الطيفية لهذه الاغشية من خلال قياس طيفي الفلورة والامتصاص فوجد انه بزيادة سمك الغشاء وزيادة التركيز تزداد الشدة النسبية لأطياف الفلورة والامتصاص لهذه الاغشية . كما قيس سمك هذه الاغشية بطريقة التداخل لمايكلسن .

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة ، الصبغات الليزرية ، البولىميرات

المقدمة

يستعمل مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من الذرات قد لايتعدى سمكها مايكروناً واحداً [1] ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الاغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء وتعددت طرائقها وأصبح لكل طريقة خصوصياتها وأمميّازاتها لتؤدي الغرض الذي أستمعت من أجله ، ففي عام 1984 قام (Avnir et al) ([2] ببناء ليزر صبغة بطريقة (sol.jel) باستعمال جهاز مرنان حلقي مكون من أغشية رقيقة للصبغة بحالتها الصلبة .

وفي عام 1988 قام الباحث (Alekseev) وجماعته [3] بدراسة محاليل الصبغات المطعمة في المحاليل البوليميرية بوصفها تشكل أوساطاً فعالة في الليزر المنغمة وذلك لأمتلاكها فوائد عملية مثل سهولة تحضيرها وصغر حجم الوسط المحضر .

وفي عام 2007 درست الباحثة Hala [4] الخواص الطيفية لغشاء بوليميري PMMA المطعم بصبغة الليزر العضوية نوع كومرين C_{102} فوجدت أن اطياف الفلورة والامتصاص للأغشية البوليميرية تزداد نحو الاطوال الموجية الاطول (طاقات واطئة) مع زيادة التركيز .

أما استعمالات هذه الاغشية فكثيرة ومتنوعة . فلا يخلو جهاز أو منظومة الكترونية منها بمختلف الاستعمالات والتطبيقات من الاغشية الرقيقة بأنواعها المختلفة لمعادن أو لأشباه الموصلات وحتى العوازل . وإن استعمال الاغشية الرقيقة فيها له فوائد كثيرة منها تقليل التكلفة وتقليل الحجم والوزن وتحسين المواصفات والكفاية وكما لاحظنا من حساب كفاية الاغشية إذ تكون أعلى بكثير منها في حالة استعمال المحاليل .

كما أن واحدة من أهم هذه التطبيقات هي صناعة الخلايا الشمسية المصنوعة من الاغشية الرقيقة ، وتدخل في صناعة الكواشف البصرية أيضاً ضمن مديات طيفية محددة [5]. كما تمتاز ليزرات الصبغة المستعملة في المنطقة الزرقاء- الخضراء أي صبغة (C_2) بأهميتها في مجال التطبيقات العملية ولا سيما في حقل الاتصالات تحت سطح الماء (under

water communication) وكذلك تستعمل في فصل النظائر (Laser Isotopic Separation) إذ يُستعمل الليزر للتهيج الانتقائي لأحد النظائر المتعددة وبذلك الحث فأن النظير المرغوب فيه سوف يعاني تفاعلاً كيميائياً بسرعة أكبر [6].

ولتحضير غشاء معين فأن اختيار الطريقة المناسبة لتحضيره تعتمد على عوامل متعددة منها: نوع المواد المستعملة في التحضير، وكلفة التحضير، ومجال استعمال الغشاء. أما الاغشية التي تم تحضيرها في هذا البحث فحضرت بطريقة التبخير. تحضير النماذج

في هذا البحث حضرت الاغشية الرقيقة من تداخل مواد متعددة وهي:

1- صبغة الكومارين C₂ - : هي صبغة ليزيرية بشكل مسحوق صلب ذي لون أصفر باهت واسمها العلمي Coumarin [7]450:Dimethyl. 7ethylaminocoumarin

وذي صيغة جزيئية C₁₃H₁₅NO₂ ووزن جزيئي 217.27gm.mol⁻¹ وتذوب هذه الصبغة في الكحولات مثل الميثانول والايثانول وفي الاميدات مثل داي ميثيل فورمامايد.

2- بوليمر بولي ميثيل ميثا أكريلات PMMA

هو مادة بلاستيكية شفافة عديمة اللون وتمتاز بمرونة عالية وشفافية عالية مع معامل الانكسار العالي يجعلها مهمة في استعمالها مع الصبغات العضوية والصبغة الكيميائية له CH₂C(CH₃)COOCH₃ ودرجة أنصهاره (213 C) ووزنه الجزيئي 4000gm mol⁻¹ وكثافته (1.2gm.cm⁻³).

3- مذيب الداي ميثيل فورمامايد

هو مذيب عضوي اسمه العلمي (NN Dimethyl formamide) ويرمز له مختصراً DMF ذو الصيغة الجزيئية C₃H₇NO ووزن جزيئي (73.10gm.mole⁻¹) ودرجة غليانه (153 C) وكثافته (0.9445gm.cm⁻³) حيث أستعمل لأذابة الصبغة والبوليمر في آن واحد.

حضرت محلول الصبغة وبتراكيز مختلفة وذلك بإذابة كمية مناسبة من مسحوق الصبغة في حجم معين من المذيب المستعمل وذلك حسب العلاقة الآتية:

$$W=C*V*M/ 1000$$

(1)

W: وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب بوحدة (الغرام)

C: التركيز المولاري الذي يراد تحضيره (مول/لتر)

V: حجم المذيب المستعمل لأذابة الصبغة ويمثل حجم القنينة

M: الوزن الجزيئي للصبغة المستعملة (غم/مول).

أما تحضير الاغشية الرقيقة فتم من إذابة أوزان مناسبة من مسحوق الصبغة C₂ وبالاوزان (-0.007 - 0.01 0.001)غم. على التوالي وحسب المعادلة المذكورة أعلاه مع بوليمر PMMA المذاب في كمية محددة من مذيب الداي ميثيل فورمامايد ومن ثم أخذ مول واحد من محلول الصبغة مع مول واحد من محلول البوليمر ورج هذا المحلول جيداً ليتجانس فيُصب على طبق زجاجي شفاف يسمى (petridish) وهو عبارة عن طبق زجاجي صغير ويوضع عليه أثناء بشكل مقلوب ويغطي بأحكام. ولأن المذيب المستعمل لا يتبخر بسرعة ويحتاج الى حرارة لذلك يوضع في فرن حراري لتبخيره وبدرجة حرارة (80C⁰) والفرن الذي استعمل هو Vacuum oven من نوع gallen kamp الماني الصنع ومزود بمضخة تفريغ Rotary هذه المضخة تعمل على تفريغ السائل المتبخر لتسرع من عملية تكوين الغشاء. وقيس سمك الاغشية المحضرة بأستعمال



طريقة التداخل لمايكلسن ، تعمل هذه الطريقة بأستعمال ليزر الهيليوم نيون (He.Ne) الذي يعمل بموجة مستمرة (CW) وبقدرة ضوئية مقدارها (1mw) ، إذ تتبعث منه حزمة أحادية الطول الموجي عند المنطقة الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي بطول موجي مقداره (632.8nm) وبتطبيق المعادلة الاتية نستطيع قياس سمك الاغشية المطلوبة. [8]

$$T = \Delta x \div x * \lambda \div 2 \quad (2)$$

: aÇÅ

T: سمك الغشاء (مايكرومتر).

Dx : الفرق بين قمة كل هديبن (مايكرومتر).

X : عرض الاهداب (مايكرو متر).

/ : الطول الموجي للليزر المستعمل (Ne.He) ويساوي 632.8nm.

وقد قمنا بأخذ ثلاث قراءات من أماكن مختلفة لكل أنموذج وأخذ المعدل لها للحصول على أدق قراءة وكما موضح في الجدول رقم (1).

النتائج والمناقشة

لقد حُضرت أغشية رقيقة من إذابة الصبغة الليزرية C₂ في مذيب الداى مثيل فورمامايد الذي يعمل بالوقت نفسه على إذابة البوليمر المستعمل PMMA ، إذ قمنا باختبار أكثر من مذيب مثل الميثانول والايثانول والماء فلم نجد مذيباً يعمل على إذابة الصبغة والبوليمر في آن واحد وبعد تجارب عديدة توصلنا الى مذيب الداى مثيل فورمامايد . وفضلاً عن أن هذا المذيب يعمل على أذابة المادتين فإنه لايعمل في المدى الطيفي الذي تعمل به الصبغة التي تعمل في المنطقة (Blue- green) 400- 500nm . والشيء نفسه ينطبق على البوليمر فإنه لايعمل بهذه المنطقة ويكون استعماله لجعل الغشاء أكثر تماسكاً وبذلك تمكننا من قياس الخواص الطيفية للصبغة الليزرية فقط .

أظهرت النتائج أن أستعمال أغشية الصبغات البوليمرية بوصفها أوساطاً فعالة لليزرات يُعد أكثر أهمية من المحاليل السائلة ، فعند دمج الصبغة في قالب بوليمري يتوقف انتشار الجزيئات الى السطح مما يقلل الانحلال وهذا يؤدي الى زيادة الاستقرار الضوئية وذلك لعدم تشكيل الدايمرات التي تُعرف بأنها (عبارة عن تجمع جزيئتين من جزيئات الصبغة وهذا غالباً ما يكون أقل تفلور من جزيئات المونيمر (monomer) ويكون مستقراً في الحالة الارضية ومتفككاً في الحالة المتهيجة ويتكون الدايمر عند التراكيز العالية [9] وكما في المعادلة الاتية:



M Å : جزيئة الصبغة

D: الدايمر

لذلك يمكن استعمال العناصر البوليمرية بتركيز عالية للصبغات (وهذا فرق جيد عن المحاليل) ويُستفاد منها لتقليل الامتصاص الذاتي ايضاً كما يمكن الاحتفاظ بالغشاء مدة طويلة من دون تلف وذلك لأن تحضير الصبغات بشكل بوليمري يقلل من عملية اختزال الصبغات [3] . كما لوحظ أنه بزيادة التركيز يزداد سمك الغشاء المحضّر الذي يجعله أكثر فائدة واستعمالاً .

كما قيست الخواص الطيفية لهذه الأغشية من خلال قياس طيفي الفلورة والامتصاص باستعمال جهاز مقياس الطيف من نوع

Shimadzo recording Spectro Fluorophotometer Model

[10] RF 510 [10] قياس طيف الفلورة وجهاز CARY100 Conc un visible spectrophotometer المجهز من

شركة (Varian) اليابانية لقياس طيف الامتصاص مع زيادة سمك الاغشية ، فوجد أنه بزيادة سمك الغشاء وزيادة التركيز

أيضا تزداد الشدة النسبية لأطياف الامتصاص والفلورة لهذه الاغشية وكما مبين في الاشكال (3,4,5) وكذلك يكون مقدار التداخل بين طيفي الفلورة والامتصاص في حالة الغشاء اقل مما هو عليه في حالة المحاليل وهذه هي الفائدة الاساسية من استعمال الاغشية الرقيقة بدلا من المحاليل مما يقلل احتمالية حدوث عمليات الامتصاص الذاتي .

كذلك حسبت الكفاية الكمية للأغشية المحضرة (وتُعرف الكفاية الكمية Quantum Efficiency بانها النسبة بين عدد الفوتونات المنبعثة من نظام جزيئي عن طريق الفلورة الى عدد فوتونات التهييج عن طريق الامتصاص) وخلال استعمال برنامج حسابي MATLAB6.5 [11] وباستعمال العلاقة الاتية وجد أن كفاية الكمية لأغشية البوليمر المطعمة بصبغة الكومرين C₂ في مذيب DMF تزداد بزيادة التركيز وذلك للقريبة العالية لمذيب الداى مثل فورمامايد [12].

المساحة تحت منحني طيف الفلورة النسبي / المساحة تحت منحني طيف الامتصاص النسبي Q_{fm}

المصادر

1. زياد طارق خضير، (2003) "دراسة الخواص البصرية وبعض الخواص الكهربائية لأغشية أكسيد الكاديوم المشوب بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير . كلية التربية . الجامعة المستنصرية .
2. Fukuda .M and Milto. K.(2000),"Solid State Dye laser with photo induced distributed feed back ,J.APPL.phys.39, 5859-5863.
3. Alekseev. N.N, Gorelen,A.Y, KO.Kalasho,II and serona, V.H. (1988),J.APPL.spectry, 49, 1232.
4. حلا فدعم سعد الله،(2007)"دراسة الخواص الطيفية لغشاء بوليميري PMMA المطعم بصبغة الليزر العضوية نوع C₁₀₂" رسالة ماجستير ،علوم فيزياء الجامعة المستنصرية .
5. <http://www.hazem sakeek.com/physics Lectures /Laser /Laser lectures>.
6. principles of lasers,Orazio.svelto,(1988),second Edition,Plenum Press,Newyork and London.
7. Laser Dyes,Mitsuo.Maeda,(1984),Academic press,Inc,Newyork.
8. زينب ارحيم حسين جاسم الاسدي (2008) "تأثير اللي على أنتشار حزمة النبضات في الالياف البصريه"،رسالة ماجستير ،كلية العلوم ،الجامعة المستنصرية .
9. Birks.J.B,(1970),"Photophysics of Aromatic molecules;Wiley-Interscence, London.
10. manual of the shimadzu recording spectro fluorphotometer mode RF 570 shemadzu Corporation(1980) Jyoto Japan.
11. هادي والي صاحب،(2008) دراسة تأثير تركيز المذيبات القطبية على بعض الخواص الطيفية لليزر عامل النوعية السليبي رسالة ماجستير ،كلية العلوم الجامعة المستنصرية.
12. عدنان خالد حسن القيسي،(2002) "قياس الخواص الطيفية لغشاء بوليميري مطعم بصبغات الليزر العضوية"،رسالة ماجستير ،الكلية الهندسية العسكرية .

جدول (1): يبين قيم سمك الاغشية الرقيقة للصبغات الليزرية

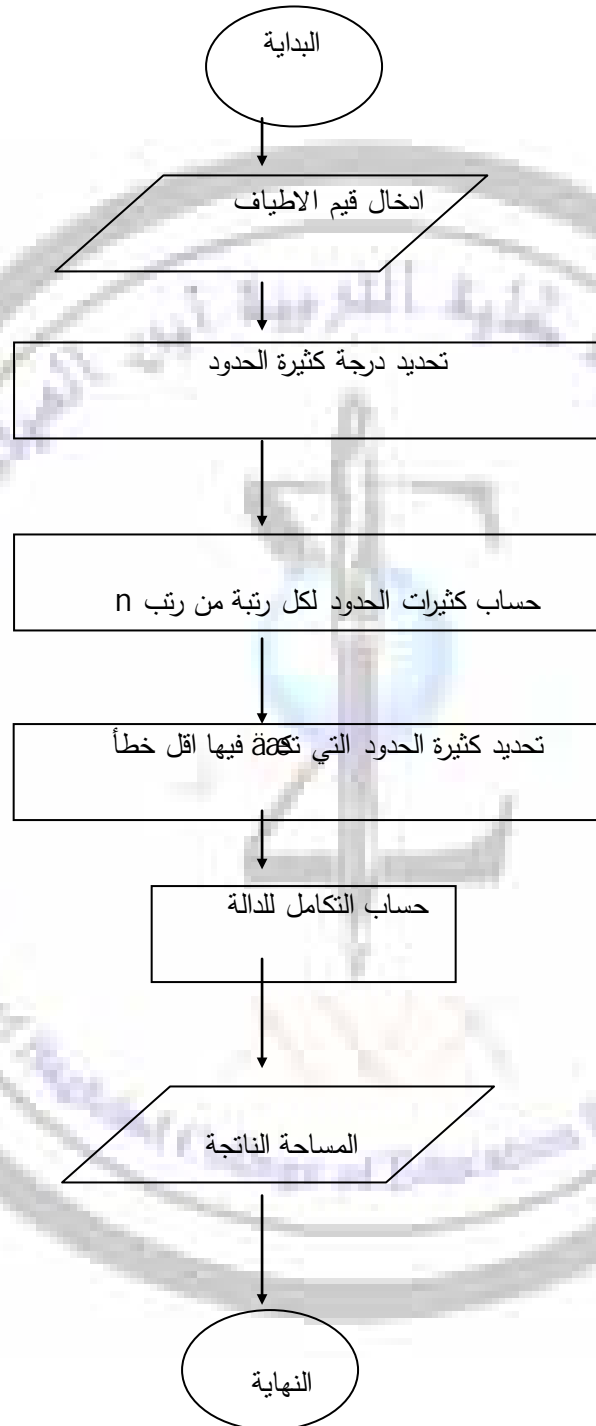
التركيز Concentration(Molary)	السمك Thickness(μm)
$1 \cdot 10^{-2}$	0.902
$5 \cdot 10^{-3}$	0.873
$1 \cdot 10^{-3}$	0.699

جدول (2): يبين قيم كفاية كمية الفلورة لأغشية صبغة C_2 في مذيب DMF .

التركيز Concentration(Molary)	Quantum efficuncy%
$1 \cdot 10^{-2}$	87.22 %
$5 \cdot 10^{-3}$	80.53%
$1 \cdot 10^{-3}$	70.36%



جدول (3): يوضح المخطط الانسيابي لبرنامج MATLAB6.5 وبشكل مبسط



شكل (1): يوضح طريقة التداخل لمايكلسن لقياس سمك الأغشية

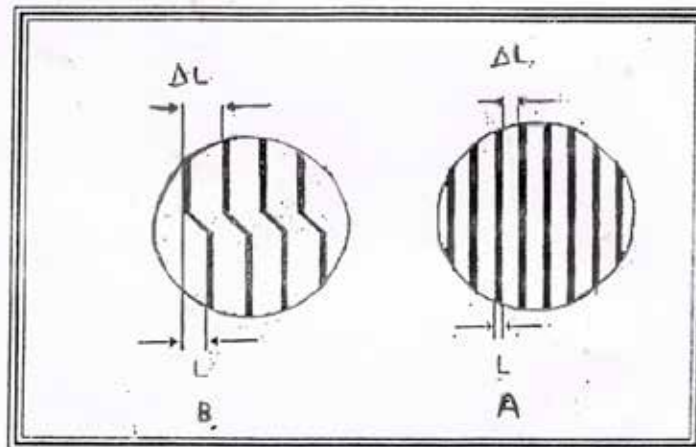
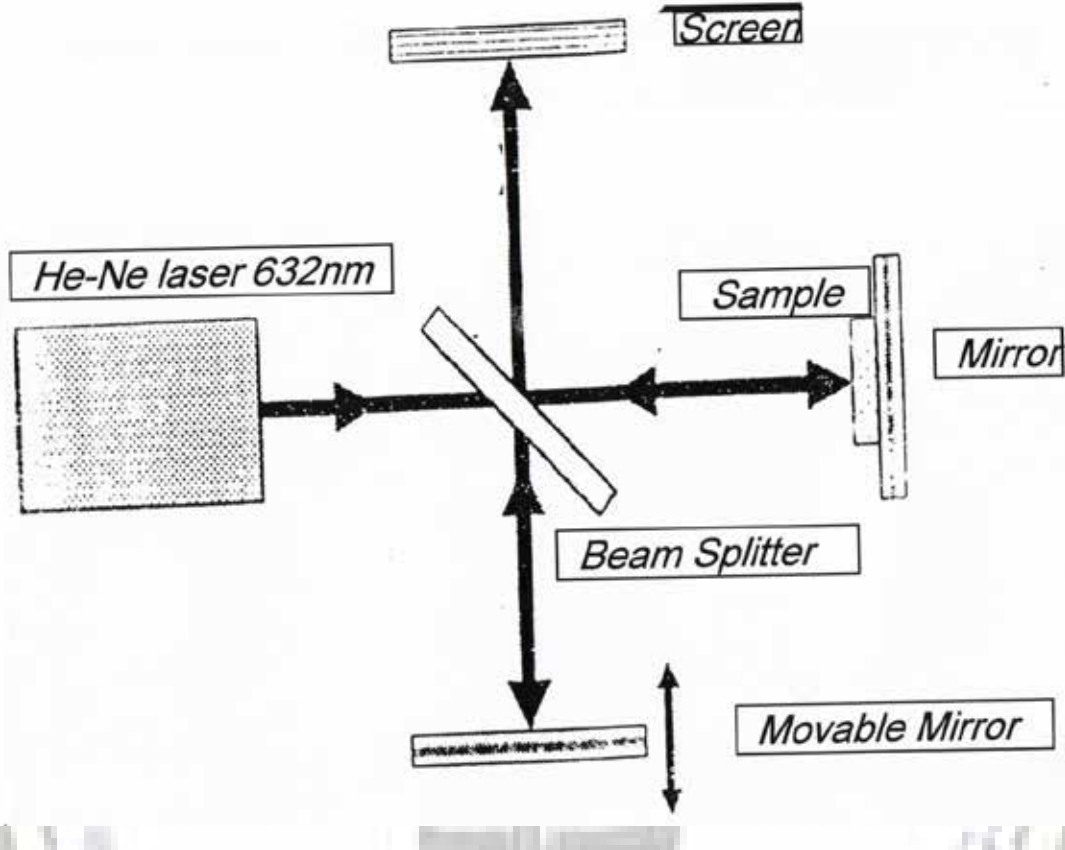
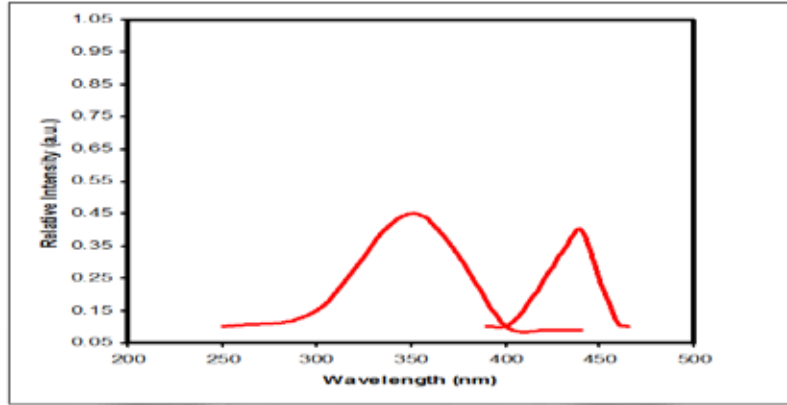
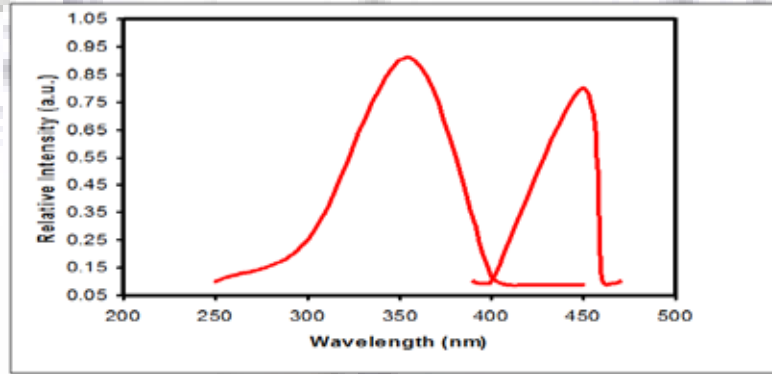


Figure : Show the shape of the fringes by using
 A: Laser B: Sodium Light

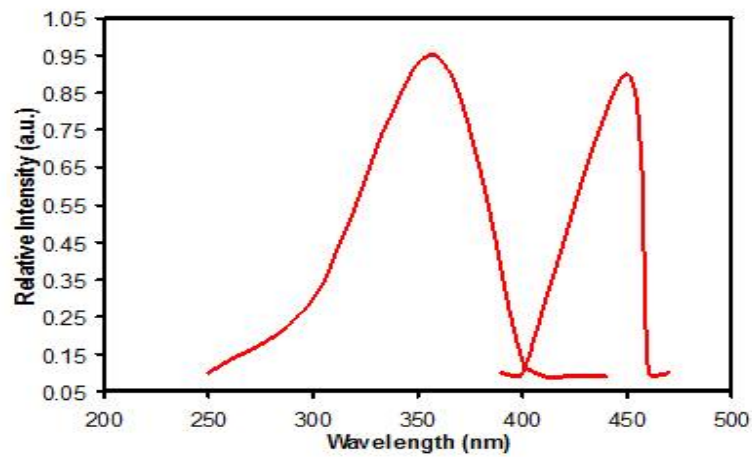
شكل(2): يوضح شكل الاهداب في حالة استعمال الضوء العادي والليزر



شكل(3): يبين طيفي الامتصاص والفلورة على الترتيب لغشاء بتركيز (1×10^{-3}) مولاري



شكل (4): يبين طيفي الامتصاص والفلورة لغشاء بتركيز (5×10^{-3}) مولاري



شكل(5): يبين طيفي الامتصاص والفلورة لغشاء بتركيز (1×10^{-2}) مولاري



Preparing the Thin Films from Laser Dye Dopped with Polymer and Measuring Thickness

G. S. A.Al-Dulaimi

Department of Physics, College of Education Ibn-Al-Haithem,
University of Baghdad

Received in: 21 June 2011, Accepted in: 12 February 2012

Abstract

Thin films were prepared from melting coumrin C₂ dye in solvent DMF with PMMA with the same solvent and concentrations (1×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1×10^{-3}) M, Films were either left on Flat surface for 24 hours or dried in a vacuum oven for five hours at a temperature of 80°C. The relative intensity of both the absorption and fluorescence spectrum are found to be increased with the increase of thickness of these films and concentration. Also the thickness of these films was measured by Michelson's interfering method. Also quantum efficiency of these films were measured too.

Key Words: Polymers, Laser Dye, Thin films.