



جامعة الموصل  
كلية العلوم

الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية  
لأفلام مركبات (PVA/HgS) النانوية المحضرة  
بطريقة التفاعل الداخلي

رسالة تقدم بها

سلوان أديب سليم

إلى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم  
الفيزياء

بإشراف

الأستاذ المساعد  
الدكتور

الأستاذ المساعد  
الدكتور

نؤميد غريب عبدالله

يحيى عبد الكريم سلمان

## الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير مركبات نانوية من بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) وكبريتيد الزئبق (HgS) باستخدام قولبة المحلول (Solution Casting) وطريقة التفاعل الكيميائي داخل البوليمر (In-Situ Chemical Reduction) لنترات الزئبق ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) وكبريتيد الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) في محلول من بوليمر (PVA) كعامل حصر (capping agent) ولتراكيز مولارية مختلفة من ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) و( $\text{Na}_2\text{S}$ )، لدراسة تأثير تضمين مركب كبريتيد الزئبق النانوي (HgS) على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لبوليمر بولي فينيل الكحول (PVA).

أظهر محول فورير لطيف الأشعة تحت الحمراء لنموذج بوليمر (PVA) النقي حزمة رئيسية قوية وعريضة مركزها عند العدد الموجي ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) تنشأ من اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل (O-H) التي تزحف الى عدد موجي واطئ في نماذج (PVA/HgS) ذات التراكيب النانوية، وهذا يشير الى حصول تفاعل اليكتروستاتيكي بين مجموعات الهيدروكسيل والجسيمات النانوية لكبريتيد الزئبق (HgS)، أيضاً يظهر الطيف تناقص في شدة الحزم لكل النماذج المطعمة وهذا دليل على تكون الشحنة المتقلة المعقدة بين سلاسل جزيئات بوليمر (PVA) والجسيمات النانوية لكبريتيد الزئبق (HgS).

وأظهرت صور المجهر الاليكتروني الماسح للنماذج البوليمرية (PVA/HgS) ذات التراكيب النانوية بتراكيز مختلفة من كبريتيد الزئبق (HgS) بقع بيضاء بتوزيع متجانس تقريباً والتي تشير الى أن زيادة تراكيز كل من نترات الزئبق وكبريتيد الصوديوم يسبب نمو معدل حجم جسيمات كبريتيد الزئبق (HgS) بسبب تكتل الجسيمات النانوية.

أن تشكل التراكيب النانوية للنماذج (PVA/HgS) تم التأكد منه بواسطة تحليل طيف حيود الأشعة السينية الذي أظهر قمم حيود ذات شدة صغيرة، أن شدة ومواقع هذه القمم تطابقت بشكل جيد مع البيانات في البطاقة ((JCPDS card no. 06-0256 for ( $\alpha$ -HgS)) التي تعود للطور سداسي الاضلاع (Cinnabar) لمركب كبريتيد الزئبق، ومعدل حجم بلورات كبريتيد الزئبق ( $\alpha$ -HgS) النانوي كان ضمن المدى (13.28 to 16.23) nm.

تم تحليل طيف الامتصاص للأشعة ( فوق البنفسجية - الأشعة المرئية) ضمن مدى (190- 1100) nm باستخدام مفهوم معادلة الامتصاص للمواد غير البلورية، وأن فجوة حزمة الطاقة البصرية والثوابت البصرية الأساسية أظهرت اعتماداً واضحاً على تركيز كبريتيد الزئبق (HgS) في النماذج المحضرة. قيمة طاقة الفجوة البصرية لبوليمر فينيل الكحول (PVA) النقي تساوي (6.27 eV) تقريباً تتناقص الى القيمة (4.88 eV) للفلم بتركيز (0.04 M) من كبريتيد الزئبق (HgS) النانوي.

معامل الانعكاس وعوامل التفريق المتعلقة ببوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) والمركبات النانوية (PVA/HgS) لتركيز مختلفة من كبريتيد الزئبق (HgS) تم حسابها وتفسيرها باستخدام موديل (Wemple-DiDomenico) للمتذبذب المنفرد. لوحظ زيادة طاقة التفريق ( $E_d$ ) مع زيادة تركيز كبريتيد الزئبق (HgS) النانوي، بينما تتجه قيم طاقة المتذبذب البسيط ( $E_0$ ) نحو التناقص، وهذا يشير الى تكوين الشحنة المتنقلة المعقدة بين سلسلة جزيئات بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) والجسيمات النانوية لكبريتيد الزئبق (HgS).

أن التغير في الخواص التوصيلية والعزلية الكهربائية للأفلام البوليمرية من بوليمر (PVA) من جراء تضمين الجسيمات النانوية لكبريتيد الزئبق (HgS) بتركيز مختلفة قد تمت دراستها عند مدى تردد ضمن (1KHz-1MHz) ومدى حراري ضمن  $^{\circ}C$  (30-110) باستخدام دائرة (LCR-meter) أن تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{ac}$ ) مع التردد للأفلام المحضرة يتبع قانون القوة لجونشر ووجد بأنها تزداد مع زيادة كل من درجة الحرارة والتردد ومحتوى الجسيمات النانوية. أن تغير التردد الأسّي (s) يشير الى أن ميكانيكية التوصيل تخضع لموديل (Correlated Barrier Hopping) (CBH). لقد وجد أن ثابت العزل ( $\epsilon'$ ) وخسارة العزل ( $\epsilon''$ ) الكهربائي تتناقص مع أزيد التردد، بينما تزداد مع زيادة درجة الحرارة ومحتوى جسيمات كبريتيد الزئبق النانوي. وأن التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma_{dc}$ ) تزداد مع زيادة تركيز كبريتيد الزئبق النانوي، وتخضع لمعادلة أرهينوس ضمن المنطقة الحرارية التي تمت الدراسة عندها.

University of Mosul  
College of Science



# **Structural, Optical and Electrical properties of In-Situ Prepared (PVA/HgS) Nanocomposite Films**

A Thesis Submitted  
By

**Salwan Adeeb Saleem**

To  
The Council of the College of Science in  
University of Mosul  
In Partial Fulfillment of the Requirements Of  
The Degree of Master of Science in  
**Physics**

**Supervised by**

**Assist. Prof.  
Dr.  
Yahya A.K. Salman**

**Assist. Prof.  
Dr.  
Omed Gh. Abdullah**

## Abstract

Polyvinyl alcohol (PVA) and mercury sulfide (HgS) polymer nanocomposite were prepared using the solution casting and the in-situ chemical reduction of mercury nitrate ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) and sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) in aqueous solution of PVA as capping agent for different molar content of ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) and ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), in order to study the effect of (HgS) content on structure, optical and electrical properties of PVA.

The Fourier transform infrared spectra (FTIR) for pure PVA exhibit main broad and strong band centered at ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) arises from O-H stretching vibration of hydroxyl groups is shifted in PVA/HgS nanocomposite samples to lower wavenumber, which indicate the electrostatic interaction between (-OH) group and HgS nanoparticles. Also, the spectra showed a decrease in the intensity of all bands indicating the charge-transfer complex between PVA molecule chains and HgS nanoparticles.

The scanning electron microscopy (SEM) images of PVA/HgS polymer nanocomposite samples with different HgS concentrations shows white spots with almost homogeneous dispersion which indicate that increasing in mercury nitrate and sodium sulfide concentrations causes the development of HgS average particle sizes due to the agglomeration of the nanoparticles.

The formation of PVA/HgS nanocomposite was confirmed using XRD analysis by observing small intensity diffraction peaks, the intensities and positions of these peaks are in a good agreement with the literature (JCPDS card no. 06-0256 for ( $\alpha$ -HgS)) that correspond to the hexagonal phase of HgS (Cinnabar). The average crystalline sizes of ( $\alpha$ -HgS) nanoparticles was in the range of (13.28 to 16.23) nm.

The UV-Visible absorption spectra in the wavelength range (190-1100) nm were analyzed in terms of absorption formula for non-crystalline materials. The optical energy band gap and the fundamental optical constant of the prepared samples have been investigated and showed a clear dependence on the HgS concentration. The observed value of optical energy gap for pure polyvinyl alcohol is about (6.27 eV) and decreases to a value (4.88 eV) for the film of (0.04 M) HgS content.

The refractive index and consequently the related dispersion parameters of PVA and PVA/HgS nanocomposite versus HgS content have been

determined and explained using Wemple-DiDomenico single oscillator model. We found that  $E_d$ (dispersion-energy) values increase with increasing HgS concentration, while  $E_0$ (an average energy gap) values tend to decrease, indicates to formation of charge transfer complex between PVA molecules chain and HgS nanoparticules.

The influence of embedded HgS nanoparticles on the conductivity and dielectric properties of polyvinyl alcohol (PVA) films are investigated, over the frequency range (1 KHz to 1 MHz), and the temperature rang (30-110) °C using (LR-meter). The variation of ac-conductivity ( $\sigma_{ac}$ ) with a frequency of the films follows Jonscher's universal power law and found to be increased with increasing temperature, frequency and nanoparticle content. The variation of frequency exponent ( $s$ ) indicated that the conduction mechanism was Correlated Barrier Hopping (CBH) model. The dielectric constant ( $\epsilon'$ ), and dielectric loss( $\epsilon''$ ) was found to decrease with increasing frequency, but increase with increasing temperature and HgS nanoparticles content. The dc-conductivity ( $\sigma_{dc}$ ) increase with increase of HgS concentration, and follows Arrhenius behavior in the investigated temperature region.