

بررسی تأثیر زمان واکنش گرمابی بر پاسخ اپتیکی غیرخطی دی سولفید وانادیوم مرضیه پریشانی<sup>۱</sup>، مرضیه ندافان<sup>۲</sup>، رسول ملک فر<sup>۱</sup>\*

<sup>۱</sup>تهران، بزرگراه جلال آل احمد، پل نصر، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک

<sup>۲</sup>تهران، لویزان، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک

## malekfar@modares.ac.ir

چکیده – در این پژوهش ساختارهای گل شکل دی سولفید وانادیوم به روش گرمابی و با تغییر زمان سنتز تهیه کردیم. مشخصه یابی میکرو سکوپی این ساختارها با استفاده از م شخ صه یابی پراش ا شعه ایکس، طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز و ت صاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی بررسی گردید. بررسی مشخصه های اپتیکی غیرخطی نمونه ها به روش جاروب Z انجام شد و نشان داد که ابعاد صفحه ای تأثیر چشمگیری بر پاسخ های اپتیکی غیر خطی دارد و ویژگی های بالقوه این ساختار را در کاربردهای اپتیکی و فوتونیکی نشان می دهد.

کلید واژه- جاروب Z، خودکانونی، دی سولفید وانادیوم، گرمابی

# Investigation of the effect of hydrothermal reaction time on the nonlinear optical properties of vanadium disulfide

Marziyeh Parishani', Marzieh Nadafan', Rasoul Malekfar'\*

#### malekfar@modares.ac.ir

Abstract- In this study, we prepared vanadium disulfide flower-like structures by hydrothermal method by changing the synthesis time. Microscopic characterization of these structures was investigated using X-ray diffraction characterization, Fourier transmission infrared spectroscopy and field emission electron microscopy images. The nonlinear optical characteristics of the samples were investigated by the Z-scan method and showed that the lateral sheet dimensions have a significant effect on nonlinear optical responses and show the potential properties of this structure in optical and photonic applications.

Keywords: Vanadium disulfide, Hydrothermal, Z-scan, Self-focusing.

#### مقدمه

کشف گرافن در سال ۲۰۰۴ نقطه آغازی برای تحقیق و مطالعه مواد دوبعدی بود. خواص منحصر به فردی که از محدودیت سیستم کربنی در دوبعد ناشی می شود دارای پتانسیلی برای ایجاد تغییرات اساسی و نوآوری در صنعت است. مواد دوبعدی دسته بندی وسیعی را شامل می شود که می توان به موارد زیر اشاره کرد: کلکوژنایدهای فلزات واسطه (TMD)، بورون نیترید شش وجهی (hBN) [۱].

دو فاز ساختاری رایج برای دی کلکوژن های فلزات واسطه با منشورهای سه گوش (۲H) یا هندسه هشت وجهی اتم های فلزی (۱T) می باشند و ساختار دیگری که کمتر دیده می شود رومبوهدرال یا دارای وجوه لوزی (۳R) می باشد. این فازها مربوط به نوع قرارگیری سه صفحه اتمی یعنی کلکوژن-فلز-کلکوژن (X-M-X) می باشد که لایه های منفرد این مواد را تشکیل می دهند و عددی که در کنار آنها قرار گرفته است تعداد ساندویچ های X-M-X را در هر سلول واحد در جهت محور بلوری c نشان می دهد [۳,۳]. در این پژوهش ساختارهای گل شکل دی سولفید وانادیوم به روش گرمابی تهیه شدند و مشخصه یابی میکروسکوپی آن به روش های متداول بررسی شد. به روش جاروب Z مشخصه یابی خواص اپتیکی غیرخطی آن انجام شد.

## روش تهيه

برای انجام این سنتز، در ابتدا مقدار مناسبی از پودر سفیدرنگ آمونیوم مونووانادات را در محلولی شامل آب دیونیزه و محلول آمونیا حل می کنیم. پس از به دست آوردن یک محلول شفاف، مقداری پودر تیواستامید به تدریج اضافه می کنیم. پس از حل کامل مواد اولیه، محلول یکنواخت سیاه رنگی حاصل می شود. این محلول را به ظرف تفلون اتوکلاو استیل منتقل می کنیم و به طور کامل و محکم می بندیم. ظرف اتوکلاو را به منظور حرارت دهی به

کوره منتقل می کنیم. برنامه حرارت دهی در کوره به صورتی می باشد در دمای ۵<sup>۵</sup> ۱۸۰ به مدت ۲۴ ساعت باقی بماند. پس از آن سرد شدن تا دمای اتاق به تدریج انجام می شود. برای بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر پاسخ ها و پارامترهای مورد نظر، این سنتز را برای زمان ۱۲ ساعت تکرار کردیم. در مرحله بعد برای جداسازی رسوب به دست آمده و شستشو را انجام می دهیم. به منظور خشک کردن و به دست آوردن پودر نهایی ماده مورد نظر، رسوب به دست آمده را در آون خلاً در دمای ۵<sup>۰</sup> ۸۰ قرار می دهیم.

مشخصه یابی ها و تحلیل



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در زمان های واکنشی مختلف آورده شده است. پیک های اصلی نمونه مطابق با کارت مرجع الگوی پراش اشعه ایکس به شماره ۱۶۴۰–۸۹ می باشد و در زاویه های ۲۵ برابر با ۱۵/۴۱، ۲۵/۲۱، ۳۵/۲۹، ۴۵/۱۵ و ۵۷/۲ که به ترتیب متناسب با صفحات بلوری (۲۰۱۱)، (۲۱۱)، (۲۱۲)، (۲۰۰ و (۱۱۰) می باشد قرار گرفته است. با مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های تهیه شده در زمان های واکنش متفاوت مکان پیک ها جابه جایی کوچکی به سمت زوایای مناوت مکان پیک ها جابه جایی کوچکی به سمت زوایای دمایک<sup>۵</sup> ما و به مدت ۲۴ ساعت می باشد. این جا به جایی می تواند به تغییر مقدار بلورینگی ساختار و همچنین اندازه صفحات ساختار نسبت داده شود.



شکل ۲: طیف انتقال فوریه مادون قرمز نمونه ها

به منظور بررسی ارتعاشات پیوندهای مولکولی موجود در ساختار دی سولفید وانادیوم طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز (FTIR) تمامی نمونه ها در محدوده عدد موجی <sup>۱-</sup>۴۰۰۰cm انجام شد.

مدهای ارتعاشی نمونه دی سولفید وانادیوم در محدوده مدهای ارتعاشی نمونه دی سولفید وانادیوم در محدوده  $^{\prime}$   $^{\prime}$ 



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه سنتز شده در ۱۲ساعت



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه سنتز شده در ۲۴ ساعت

به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی نمونه ها آزمون تصویربرداری الکترونی روبشی گسیل میدانی را انجام دادیم. در شکل ۳و شکل ۴ تصاویر مربوط به نمونه های مختلف قرار داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان سنتز و کامل تر شدن ساختار صفحات، تمامی صفحات از یکدیگر جدا می شوند و ساختارهای صفحه ای تقریبا موازی را تشکیل می دهند. در این زمان سنتز ۱۲ ساعتی صفحات با ضخامت میانگین تقریبا ۲۰/۲۶ نانومتر شروع به تشکیل می شوند و می توان بیان کرد که این مقدار زمان سنتز، آغاز تشکیل صفحات دی سولفید وانادیوم می باشد. با افزایش زمان سنتز، صفحات کامل تر می شوند و ضخامت میانگین ۳۸ نانومتر رسیده اند و کاملا گسترده شده اند.

## آزمون روبش Z باز و بسته

با استفاده از روش جاروب Z روزنه باز و بسته می توان به ترتیب به ضریب جذب غیرخطی β و ضریب شکست غیر خطی nr دست پیدا کرد و جزئیات آن را تحلیل و بررسی نمود. در این پژوهش با استفاده از آرایه روبش Z که دارای لیزر پیوسته Nd:YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر (هماهنگ دوم) می باشد، آزمون روبش Z نمونه های مختلف در توان های مختلف لیزری را انجام دادیم که نتایج آن در شکل ۵ و شکل ۶ نمایش داده شده است.

### نتيجهگيرى

در این تحقیق ساختارهای گل شکل دی سولفید وانادیوم را به روش گرمابی در زمان های واکنشی مختلف تهیه کردیم. در بررسی مشخصه یابی های ساختاری و میکروسکوپی مشاهده کردیم که با افزایش زمان واکنش صفحات ساختار کامل تر و منظم تر تشکیل می شوند. همچنین بررسی خواص اپتیکی غیرخطی با آزمون روبش Z انجام شد که نشان داد اثرات دو فوتونی و خودکانونی اثرات غالب پدیده های اپتیکی غیرخطی می باشند و ضرایب جذب و شکست غیرخطی با منظم شدن صفحات و تکامل ساختار بیشتر خواهند شد. این نمونه دارای ویژگی های جدید برای کاربردهای اپتیکی و فوتونیکی می باشد.

#### مرجعها

- [1] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, A.I. Tartakovskii, "Light-emitting diodes by bandstructure engineering in van der Waals heterostructures", Nat. Mater., Vol. 15, pp. ".1-".5, Y.1۵.
- [Y] X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, "Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications", Chem. Soc. Rev., Vol. <sup>£</sup>Y, pp. 19876019456, Y-18.
- [\*] C. Tan, H. Zhang, "Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites", Chem. Soc. Rev., Vol. 55, pp. YVIT-YVT1, Y·10.
- [1] R. Wei, X. Tian, Z. Hu, H. Zhang, T. Qiao, X. He, Q. Chen, Z. Chen, and J. Qiu, "Vertically standing layered MoS<sub>Y</sub> nanosheets on TiO<sub>Y</sub> nanofibers for enhanced nonlinear optical property", Opt. Express., Vol. Y<sup>£</sup>, pp. YoYYY\_YOY<sup>£</sup><sup>£</sup>, Y.YJ.
- [•] R. Wei, H. Zhang, X. He, Z. Hu, X. Tian, Q. Xiao, Z. Chen, and J. Qiu, "Versatile preparation of ultrathin MoS<sub>Y</sub> nanosheets with reverse saturable absorption response", Opt. Mater. Express., Vol. °, pp. 14.Y-141£, Y.1°.

در نمونه های تهیه شده در دمای $O^{\circ} \ 1 \ 1$  با توجه به انتخاب زمان های مختلف سنتز مشاهده می کنیم که نمونه تهیه شده در مدت زمان واکنشی ۲۴ ساعت پاسخ قابل توجهی را نشان می دهد که به دلیل منظم شدن ابعاد صفحات و اندازه آن ها و نوع قرارگیری جداگانه صفحات نسبت به یکدیگر می باشد. بیشترین مقدار  $\beta$  برای نمونه های ۱۲ و یکدیگر می باشد. بیشترین مقدار  $\beta$  برای نمونه های ۱۲ و (Cm/MW) <sup>1-</sup> ۱۰۲× ۱۰/۰۹ می باشد و مقادیر مثبت هستند و اثر دوفوتونی را نشان دادند. این اثر را می توان با انتقال الکترونی حالت پنج ترازی تفسیر کرد. همچنین بیشترین مقدار ۲<sup>n</sup> برای هر دو نمونه به ترتیب <sup>1-</sup> ۱۰۰× ۱۰/۵ و مقدار ۲<sup>n</sup> برای هر دو نمونه به ترتیب <sup>1-</sup> ۱۰۰× ۱۰/۵ و مشاهده کردیم. مقایسه میان نتایج ما و سایر دی کلکوژن مشاهده کردیم. مقایسه میان نتایج ما و سایر دی کلکوژن مای فلزات واسطه نشان می دهد که پاسخ های نوری غیر مای فلزات واسطه نشان می دهد که پاسخ های نوری غیر مای ما قابل مقایسه با آن ها می باشد[۵،۴].



شکل ۵: آزمون روزنه باز (راست) و روزنه بسته (چپ) نمونه تهیه شده در ۱۲ ساعت.



شکل ۶: آزمون روزنه باز (راست) و روزنه بسته (چپ) نمونه تهیه شده در ۲۴ ساعت.