



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



مطالعه تجربی اثر نانو ذرات طلا بر خواص اپتیکی خطی و غیر خطی پلیمر PVA

طاهره قمبری و داود درانیان

مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده- در این پژوهش تجربی ابتدا به تولید نانو ذرات طلا در فرایند کندوسوز لیزری در آب پرداختیم. متغیر این آزمایش را انرژی پالس لیزر قرار دادیم که نانوذراتی با اندازه های گوناگون تولید شد. سپس مقداری معین نانوذره و گرانول PVA را در آب مخلوط کرده آنرا روی سطحی افقی در دمای اتاق خشک کرده که لایه نازک پلیمری آلاینده به نانوذرات به ضخامت $0.2 \mu\text{m}$ حاصل شد. توسط نتایج آزمایشهای طیف سنجی عبور و بازتابش پارامترهای اپتیکی خطی نمونه ها نظیر قسمت های حقیقی و موهومی ضریب شکست بدست آمد. با استفاده از تکنیک Z-اسکن، ضریب شکست غیر خطی نیز به دست آمد.

کلید واژه- اپتیک خطی و غیر خطی، تکنیک Z-اسکن، نانو ذرات طلا

Experimental investigation of the effects of Au nanoparticles on the linear and nonlinear optical properties of PVA

Tahereh Ghambari and Davoud Dorrnian

Laser Lab., Plasma Physics Research center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract- Gold nanoparticles were produced by laser ablation method in distilled water. In order to produce nanoparticles with different sizes, laser pulse energy was changed in the production process. Then an equal amount of different nanoparticles were compound with PVA in water and solution was dried on a plane plate in air to obtain PVA doped Au nanoparticles films with thickness of 0.2 mm. UV-Vis-NIR spectroscopy was employed to study the optical properties of films. Nonlinear refractive index of samples was measured using Z-scan method.

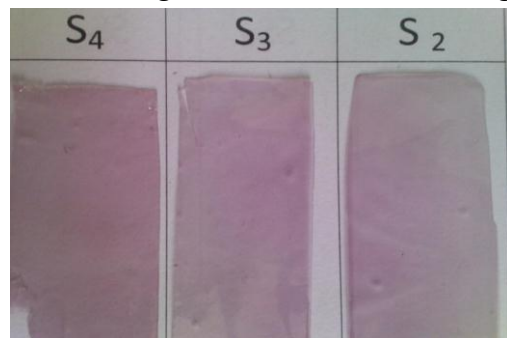
Keywords: Au nanoparticles, Linear and nonlinear optical, Technique z- scan

۱- مقدمه

با توجه به رشد روزافزون صنعت نانو تکنولوژی در جهان اثر نانوذرات در تغییر کیفیت پلیمرهای پر کاربرد از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در سالهای اخیر پلیمرهای آلاییده با نانو ذرات به دلیل خواص ویژه فیزیکی و شیمیایی، در صنعت مفید واقع شده‌اند. یکی از چالشهای حال حاضر آماده سازی و تعریف دقیقی از خواص پلیمر آلاییده با نانو ذرات برای کاربردهای اپتیکی است [۱-۳]. همچنانکه در این مقاله مشاهده می کنیم نانوذرات طلا بطور موثری خواص الکتریکی و اپتیکی پلیمر PVA را تحت تاثیر قرار می دهند. در این تحقیق تجربی برای اولین بار اثر اندازه نانوذرات طلا بر خواص اپتیکی فیلم پلیمر PVA آلاییده به این نانوذرات بویژه بر اندازه ضریب شکست غیر خطی آن بررسی شده است.

۲- آزمایش

ماده اولیه لایه ها یعنی PVA از حل ۱ گرم پودر PVA در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر آماده شد. محلول حاوی پودر PVA و آب مقطر را در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت و نیم هم زدیم تا محلولی همگن حاصل شود. نانو ذرات طلا را که از قبل توسط کاند و پاش لیزری با شدتهای پالس لیزر ۲/۵ و ۱/۵ ژول بر سانتیمتر مربع با قطر باریکه ۶ میلیمتر در سه نوع تولید کرده بودیم



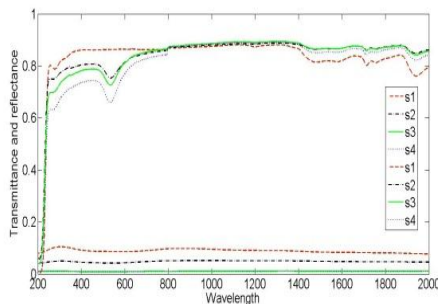
شکل ۱: نمونه پلیمرهای آلاییده به نانو ذرات.

را به این محلول اضافه کردیم و مجدداً در حرارت ۵۵ درجه سانتی گراد ۳۰ دقیقه هم زدیم. محلول حاصل را روی شیشه تخت ریخته به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک کردیم که لایه هایی با ضخامت ۰/۱۴ mm بدست آمد. نمونه ها در قطعاتی به مساحت ۱ سانتیمتر مربع بریده شدند و بطور جداگانه نیز لایه PVA خام را بدون افزودن نانو ذرات آماده کردیم. که به این ترتیب به ۴ نوع لایه شامل یک لایه PVA خام و سه لایه PVA که به

سه نوع نانو ذره طلا آلاییده شده بود رسیدیم. نمونه ها در شکل ۱ نشان داده شده اند. نمونه خام S1 و باقی نمونه ها به ترتیب S2، S3، و S4 نامیده میشوند. غلظت نانو ذرات از S2 تا S4 افزایش می یابد در حالیکه اندازه متوسط نانوذرات طلا در S2 برابر ۲۰ نانومتر، در S3 برابر ۱۵ نانومتر، و در S4 برابر ۸ نانومتر است. که اندازه نانو ذرات را با استفاده از عکسبرداری TEM بدست آورده ایم. بطور کلی در فرایند تولید نانوذرات به روش کندوسوز لیزری میتوان از عواملی چون طول موج لیزر، زمان پالس لیزر، اندازه لکه لیزر و انرژی آن برای کنترل اندازه نانوذرات استفاده نمود.

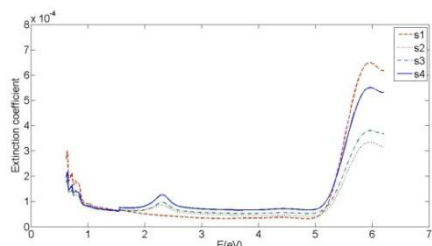
۳- نتایج و بحث

توزیع طیفی عبور و بازتاب برای لایه ها توسط نور غیر پلاریزه در طول موج ۲۰۰-۲۰۰۰ نانومتر بدست آمد. PVA پلیمری بی رنگ است که با آلاییده شدنش به نانو ذرات طلا به رنگ ارغوانی نانوذرات در آمده است. با کاهش اندازه نانو ذرات و افزایش غلظت آنها در لایه، رنگ ارغوانی آن تیره تر شده است. طیف عبور و بازتاب لایه ها در شکل ۲ نمایش داده شده است. با کم شدن اندازه نانوذرات آلاییده در لایه ها میزان بازتاب تقریباً بی تغییر مانده است. قله منفی عبوری در ۵۳۲ نانومتر مربوط به جذب پلاسמוنی نانوذرات طلا در نمونه ها می باشد که در نمونه خام ظاهر نشده است. در بازه UV و مرئی میزان عبور لایه های آلاییده به نانوذرات طلا بطور کلی کاهش نشان میدهد در حالیکه هر چه در محدوده IR پیش میرویم میزان عبور لایه های آلاییده به نانوذرات بیش از نمونه خام میشود. قله منفی ظاهر شده در حدود ۲۳۰ نانومتر به واسطه انرژی گاف اپتیکی پلیمر PVA در این ناحیه است، در آزمایش نانو ذرات جرم خالص نانو ذرات



شکل ۲: طیف انعکاسی و عبوری پلیمرهای آلاییده به نانوذرات.

در هر نمونه از مرتبه 10^{-4} گرم بدست آمده است آنچه



شکل ۵: نمودار تغییرات قسمت موهومی ضریب شکست نمونه ها بر حسب انرژی فوتون.

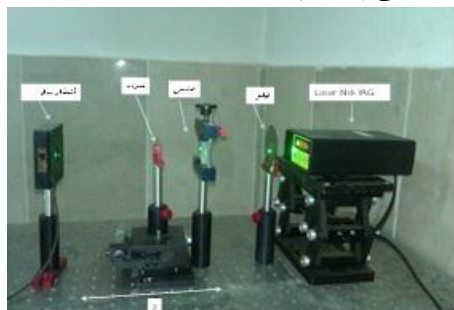
$$n = n(\omega) + ik(\omega) \quad (2)$$

که در آن n قسمت حقیقی و k ، ضریب خاموشی، و قسمت موهومی ضریب شکست میباشد. n و k از معادله ۳ و ۴ تعیین میشوند [۹ و ۱۰ و ۱۱]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right)} \quad (3)$$

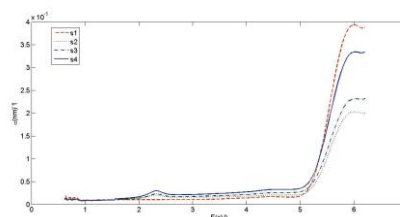
$$k = \lambda \alpha / 4\pi \quad (4)$$

ضریب شکست n و ضریب خاموشی k بر حسب انرژی فوتون در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. ضریب خاموشی نمونه‌ها یک پیک در $2/3$ eV دارد که با افزایش غلظت نانو ذرات طلا در پلیمر PVA افزایش می‌یابد. توسط روش Z-اسکن رفتارهای غیر خطی فیلم آلاییده به انواع غلظت‌های مختلف نانو ذرات طلا بررسی می‌شود و توسط مطالعه این رفتارهای غیر خطی، اندازه و علامت ضریب شکست غیر خطی n_2 و ضریب جذب غیر خطی β قسمت‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم $\chi^{(3)}$ ، از دو روش Z-اسکن روزنه بسته و روزنه باز محاسبه می‌شوند که ما در این کار فقط به روش روزنه بسته می‌پردازیم.



شکل ۶: چیدمان آزمایش اسکن Z.

در اینجا میتوان نتیجه گرفت تاثیر چشمگیر این مقدار کوچک نانوذره در ۱ گرم PVA است. که تمام خواص اپتیکی آنرا تحت تاثیر قرار داده است.

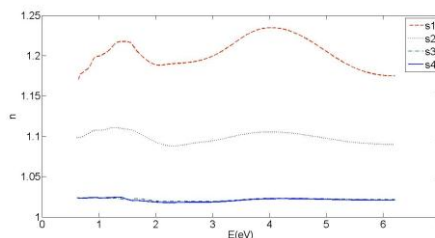


شکل ۳: ضریب جذب پلیمرهای آلاییده به نانو ذرات.

ضرایب جذب اپتیکی نمونه‌ها توسط اطلاعات عبور و بازتاب از معادله ۱ مورد ارزیابی قرار گرفته اند:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (1)$$

که در این رابطه R و T بازتاب و عبور هستند. ضریب جذب و d ضخامت پلیمر میباشد. ضریب جذب نمونه‌ها برای انرژی فوتون مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. ضریب جذب نمونه‌های آلاییده همگی از ضریب جذب لایه خام کمتر است. با نزدیکتر شدن انرژی فوتونها به 6 eV، اختلاف ضریب جذب نمونه خام نسبت به نمونه‌های آلاییده زیاد میشود چرا که در آن ناحیه انرژی فوتون از انرژی گاف PVA بیشتر میباشد. با افزایش اندازه نانو ذره طلا در لایه‌ها نیز ضریب جذب افزایش می‌یابد. پیک جذبی ظاهر شده در $2/33$ eV مربوط به جذب پلاسمونی نانوذرات است. اگرچه در مقایسه با جذب پلیمری مقدار کوچکتری دارد ولی اگر ارتفاع پیک به نسبت جرمها سنجیده شود مقدار آن بسیار بزرگتر از جذب پلیمری است. همانگونه که مشاهده می‌شود افزودن پلیمر به نمونه باعث افزایش اندک ضریب جذب آنها در ناحیه مرئی نیز شده است.



شکل ۴: نمودار تغییرات قسمت حقیقی ضریب شکست نمونه‌ها بر حسب انرژی فوتون.

تعیین ثابت‌های اپتیکی n و k یکی از مهمترین موارد اپتیکی ماده میباشد و شامل معادلات مختلط است. ضریب شکست مختلط طبق رابطه روبرو تعریف میشود:

جدول ۱: مقادیر عددی ثابتهای اپتیکی خطی و غیر خطی

	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (nm^{-1})	n	$n_2 \cdot 10^{11}$ (m^2/W)	$L_{\text{eff}} \cdot 10^4$ (m)	ΔT_{p-v} (mW)	$\text{Re}(\chi^3)^*$ 10^{-9} (esu)
S4	2.97	1.21	2.71	1.15	0.10	0.21
S3	2.28	1.22	4.66	1.20	0.18	0.23
S2	2.02	1.52	8.14	1.22	0.32	0.31
S1	1.05	1.84	2.62	1.30	0.11	0.22

اسکن روزنه بسته را به عنوان $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ تعریف می کنیم که T_p و T_v عبورهای پیک و دره هستند. از طریق

تجربی، رابطه بین اختلاف فاز القایی $\Delta \Phi_0$ و ΔT_{p-v} مطابق زیر است:

$$\Delta T_{p-v} \cong 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta \phi_0| \quad (5)$$

$$\Delta \phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{\text{eff}} \quad (6)$$

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (7)$$

و s توان تراگسیل روزنه در حضور یک نمونه است.

$$s = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right) \quad (8)$$

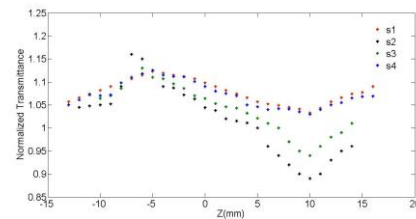
در این معادله r_a شعاع روزنه برابر 0.8 میلیمتر و w_a پهناهای کمر باریکه در روزنه است. مقدار پهناهای کمر باریکه هم $25 \mu\text{m}$ میباشد که با قرار دادن در معادله فوق برای S مقدار 0.5 بدست می آید. با توجه به جذب خطی نمونه ها در 532 نانومتر (طول موج لیزر Nd-YAG)، مقادیر ثابتهای اپتیکی خطی و غیر خطی در جدول ۱ ثبت شده است.

$\chi^{(3)}$ ، از ضریب شکست غیرخطی n_2 بر طبق معادله زیر بدست می آید:

$$\text{Re } \chi^3 (\text{esu}) = (10^{-4} \epsilon_0 c^2 n_0^2 / \pi) \times n_2 (\text{cm}^2 / \text{W}) \quad (10)$$

مراجع

- [1] P. Alexandridis, Chem. Engin. & Technol. **34** (2011) 15-28.
[2] M. Alsawafja, S. Badilescu, A. Paneri, V.V Truong, M. Packirisamy, Polymers **3**, (2011) 1833-1848.
[3] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, E. Hutter, J. AM. CHEM. soc. **126** (2004) 15950-15951.



شکل ۷: نمودار نتیجه اسکن Z نمونه ها.

چیدمان وسایل آزمایشگاهی روش Z-اسکن در شکل ۶ آمده است. که از لیزر Nd-YAG پیوسته با توان 45 میلی وات و طول موج 532 نانومتر استفاده می شود. قطر

باریکه لیزر 2 میلیمتر است و توان خروجی لیزر که به آشکارساز می رسد $15/8$ میلی وات می باشد. همچنین این باریکه توسط عدسی با فاصله کانونی $6/5$ سانتیمتر همگرا شده است که منجر به طول ریلی $z_0 = 3.7 \text{mm}$ می شود. فاصله بین نقطه کانونی عدسی و آشکارساز در طول این آزمایش 11 سانتیمتر و قطر روزنه 0.8 میلیمتر است. نمونه در فاصله بین عدسی تا آشکارساز در طول $\pm 5z_0$ حرکت داده می شود. در روش Z-اسکن روزنه بسته جلوی دکتور روزنه ای بسیار ریز قرار میگیرد که در واقع تمام پرتو خروجی از نمونه به آشکار ساز نمی رسد. با حرکت دادن نمونه از نزدیکی لنز و قبل از کانون تا بعد از کانون و ثبت شدت رسیده به آشکارساز طی حرکت نمونه، منحنی شدت بر حسب مکانهای مختلف رسم می شود. وقتی نمونه به باریکه کانونی شده نزدیک می شود شدت تابش افزایش یافته و منجر به خود همگرایی در نمونه می شود. خود همگرایی منفی (مثبت) باعث

واگرایی (همگرایی) باریکه در دور میدان (far field)، روی روزنه قبل از صفحه کانونی است. در شکل ۷ نمودار Z-اسکن روزنه بسته، برای نمونه های S1 تا S4 و شدت

باریکه روی محور در نقطه کانونی در حضور نمونه $I_0 = 8 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ نشان داده شده است. ضخامت نمونه در این آزمایش 0.14 میلیمتر می باشد. مشاهده قله و دره در این نمودار، که از آزمایش Z-اسکن روزنه بسته بدست آمده است، نشان می دهد علامت ضریب شکست غیر خطی منفی و خود واگرایی وجود دارد. تغییرات عبور بین پیک و دره در یک آزمایش Z-