



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



بررسی اثر نانوذرات سولفید روی بر خواص اپتیکی پلی وینیل الکل

تابنده قاسمی، محمود برهانی زرنندی و حجت امراللهی

دانشگاه یزد-دانشکده فیزیک-گروه اتمی مولکولی

چکیده - فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل/سولفید روی با وزن ۱ گرم پلی وینیل الکل با درصدهای وزنی مختلف (۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۱) گرم سولفید روی تهیه شدند. سپس خواص اپتیکی این فیلم‌ها شامل جذب، درصد عبور، درصد بازتاب، ضریب شکست، و گاف انرژی با استفاده از اسپکترومتر $UV-vis$ در محدوده طول موج $190-800nm$ از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داده است که فیلم‌های پلی وینیل الکل/سولفید روی بیش از ۷۰٪ از طول موج‌های نور مرئی را از خود عبور داده اند. جذب، درصد بازتاب و ضریب شکست با افزایش غلظت افزایش، و درصد عبور با افزایش غلظت کاهش یافته‌اند. از انتقالات مجاز مستقیم گاف انرژی اپتیکی از $5/56\text{ eV}$ (برای PVA خالص) به $3/5\text{ eV}$ (برای $PVA/ZnS/10\%$) کاهش یافته است.

کلید واژه - پلی وینیل الکل، خواص اپتیکی، نانوذرات سولفید روی

Effect of ZnS nanoparticles on the optical properties of polyvinyl alcohol.

Tabandeh Ghasemi, Mahmood Borhani, and Hojat Amrolahi

Physics Department, Yazd University

Abstract- films of PVA-ZnS nanocomposites with different weight percent (wt%) have been prepared using solution cast technique, the weight of PVA is constant (1gm) with the ZnS ratios were (0.01,0.02, 0.03, 0.05,0.1) gm. Then optical properties consist of absorb, transmit, reflect, refractive index and energy gap was measured using UV-Vis spectroscopy. in the wavelength range 190-800 nm. That results show the PVA/ZnS films transmitted more than 70% of visible wavelengths. According to these measurements absorb and reflective and refractive index increases and transmit percent decrease with increases of ZnS nanoparticles concentration. From direct allowed transition the optical energy gap decreases from 5.56 eV (for pure PVA) to 3.5 eV (for PVA+10% ZnS).

Keywords: Polyvinyl Alcohol, Optical Properties, Zinc sulfide nanoparticles

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به آلودگی محیط زیست و کاهش منابع فسیلی، مطالعات زیادی برای جایگزین پلاستیک‌ای سنتزی مشتق شده از ترکیبات نفتی با پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر صورت گرفته است. پلی وینیل الکل یک پلیمر سنتزی محلول در آب با فرمول مولکولی $(C_2H_4O)_x$ و دانسیته بین $1/19-1/31 \text{ g/cm}^3$ است [۳]. که به علت تهیه آسان، زیست تخریب پذیری خوب، مقاومت شیمیایی عالی و ویژگی‌های مکانیکی خوب، در روکش‌های محافظ، مواد اپتیکی، مواد جذب کننده و غشاءها مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، ترکیبات ساخته شده از پلیمر (فاز زمینه) و پرکننده آلی یا معدنی می‌باشد. در سال‌های اخیر کاربرد فن آوری نانو در تولید مواد پلاستیکی با کارایی بالا توسعه زیادی یافته است (chivarc و همکاران، ۲۰۰۹)، استفاده از نانوپرکننده‌ها در تولید کامپوزیت‌ها بسیار رایج شده و نانوکامپوزیت‌های حاصل، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی بهتر و منحصر به فردی را نسبت به پلیمر خالص نشان می‌دهند. قابل ذکر است که نانوکامپوزیت‌ها این ویژگی‌ها را در مقدار کم پرکننده (معمولاً کمتر از ۵ درصد) نشان می‌دهند. (Sorrentino و همکاران، ۲۰۰۷). بهبود ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌ها، مربوط به بالابودن منظر نانو پرکننده‌های به کار رفته در آن و همچنین پخش یکنواخت ذرات پرکننده و پلیمر در هم می‌باشد (pandey و همکاران، ۲۰۰۵). خصوصیات نانوکامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با مواد معدنی به وسیله ویژگی‌های اجزا مثل، شکل ذرات، شیمی سطح، سطح تماس و ساختار پلیمر و همچنین روش و شرایط فراورش تعیین می‌شود [۱ و ۲]. در این پژوهش به بررسی اثر نانوذرات ZnS روی خواص اپتیکی پلی وینیل الکل می‌پردازیم.

۲- روش تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی

وینیل الکل - سولفید روی

ابتدا مقدار ۴ گرم پلی وینیل الکل در 100ml آب مقطر در دمای 80°C حل شده و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه به هم زده شده تا محلول همگنی بدست آید. محلول در محیط آزمایشگاه قرار داده شد تا خنک شود.

سپس مقادیر ۱،۲،۳،۵،۱۰ درصد وزنی از سولفید روی به 25ml محلول آبی PVA اضافه شد. و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در ادامه، محلول‌ها، روی پتری دیش به قطر 10cm پخش، و در دمای اتاق دور از گرد و غبار به مدت یک هفته خشک شد.

۱-۲- دستگاه مورد استفاده

طیف اپتیکی فیلم‌ها توسط دستگاه Cintera 101 دانشکده شیمی دانشگاه یزد، در ناحیه طول موج ۸۰۰-۱۹۰ نانومتر برای فیلم‌های فوق گرفته شد، تا میزان جذب و عبور و بازتاب اپتیکی برای هر نمونه بدست آید.

۲-۲- معادلات ریاضی

تئوری جذب اپتیکی رابطه جذب و انرژی فوتون تابیده شده را به صورت:

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{\frac{m}{2}} \quad (1)$$

که α ضریب جذب می‌باشد و از قاعده لمبرت [۵] داریم

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(A) = \frac{2.303A}{d} \quad (2)$$

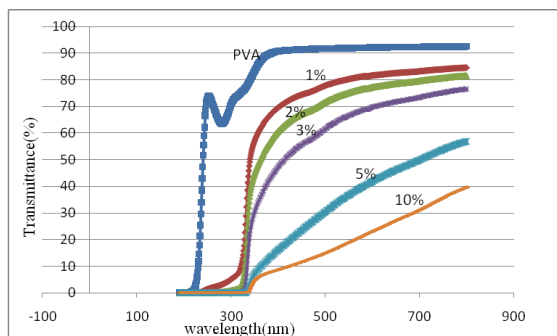
d ضخامت، A جذب اپتیکی طیف فیلم‌های PVA/ZnS که در دمای اتاق و k عدد ثابت است. m نیز عدد ثابتی توسط یک نوع انتقالات الکترونی که باعث جذب اپتیکی می‌شوند تعیین می‌شود. که برای نیمرسانا با گاف انرژی مستقیم تقریباً برابر ۱ و برای نیمرسانا با گاف انرژی غیر مستقیم برابر ۳ است [۷].

در رابطه (۱) هرگاه $(\alpha h\nu)^2$ برابر صفر شود، گاف انرژی برابر فوتون تابیده شده خواهد بود. بنابراین با برون یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ می‌توان گاف انرژی را بدست آورد [7].

با داشتن مقادیر طیف جذبی و عبوری و با استفاده از رابطه:

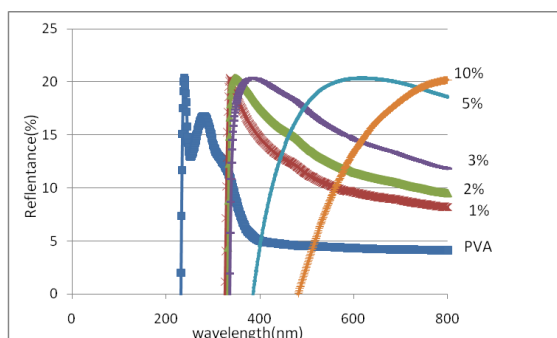
$$R + T + A = 1 \quad (3)$$

می‌توان درصد بازتاب را بدست آورد.



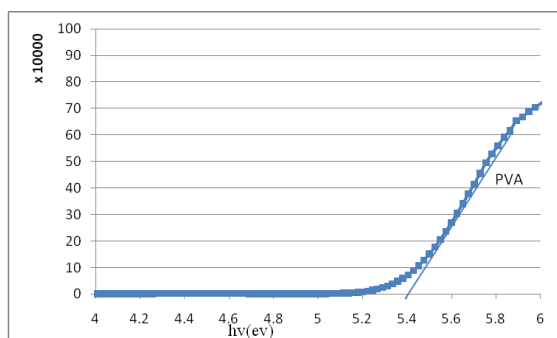
شکل ۲: نمودار درصد عبور بر حسب طول موج برای PVA خالص و درصد‌های وزنی مختلف PVA/ZnS.

شکل (۳) طیف درصد بازتاب بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده شده است درصد بازتاب بسیار کوچک است ولی با افزایش غلظت افزایش می‌یابد.



شکل ۳: نمودار درصد بازتاب بر حسب طول موج برای PVA خالص و درصد‌های وزنی مختلف PVA/ZnS.

همان‌طور که گفته شد، با برون یابی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (شکل ۴، ۵) برای $\alpha^2 = 0$ مقدار گاف انرژی $(E_g = h\nu)$ برای نانوکامپوزیت‌های PVA/ZnS به دست می‌آید. مقدار E_g با افزایش نانوذرات سولفید روی کاهش می‌یابد.



شکل ۴: نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای PVA خالص

از رابطه بازتاب نرمال داریم:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (۴)$$

که با استفاده از آن می‌توان ضریب شکست را برای فیلم‌ها بدست آورد [۶].

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (۵)$$

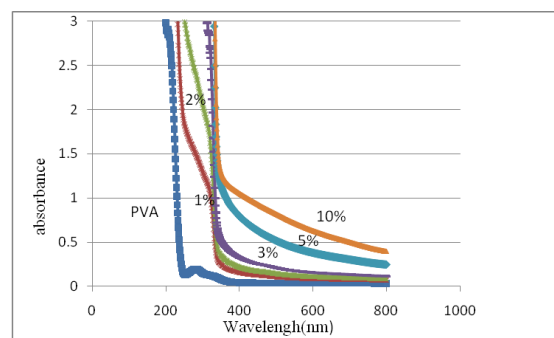
ضریب خاموشی که با ضریب جذب رابطه مستقیم دارد با رابطه (۶) می‌توان بدست آورد [۶].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۶)$$

که λ طول موج پرتو فرودی است.

۳-۲- شکل‌ها، نمودارها

شکل (۱) نمودار جذب بر حسب طول موج برای PVA خالص و درصد مختلف ZnS نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش نانوذرات سولفید روی جذب افزایش پیدا می‌کند.



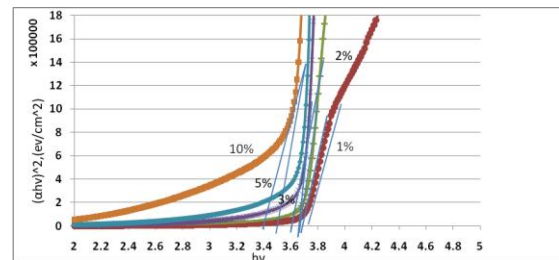
شکل ۱: نمودار جذب بر حسب طول موج برای PVA خالص و درصد‌های وزنی مختلف PVA/ZnS.

شکل (۲) نمودار درصد عبور بر حسب طول موج برای فیلم PVA خالص و غلظت‌های مختلف سولفید روی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که درصد عبور با افزایش غلظت کاهش می‌یابد.

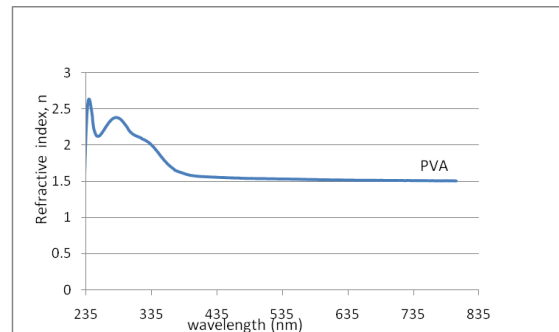
شکل (۷) ضریب شکست با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. به این دلیل که پلی‌وینیل الکل یک ماده کریستالی-آمورف (نیمه کریستالی) با چگالی کم است، که با افزودن نانوذرات ZnS چگالی افزایش می‌یابد. و ضریب شکست در طول موج‌های بالاتر کاهش، و در غلظت‌ها بیشتر، افزایش می‌یابد. زیرا عبور در طول موج‌های بزرگتر، بشتر است.

مراجع

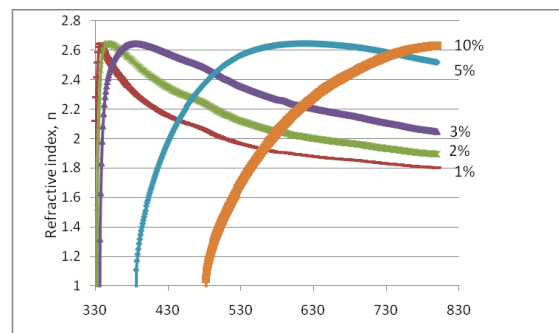
- [1] U BAISHYA and D SARKAR, structural and optical properties of Zinc sulphide-polyvinyl alcohol (ZnS-PVA) nanocomposite thin film: effect of Zn source concentration, pp.1285-1288., **Indian Academy of Sciences**, 2011.
- [2] Bahaa H. Rabee, Majeed Ali Habeeb, Ahmed Hashim, Rawaa Mizher, *preparation of (PVA-AlCl₃.6 H₂O) composites and study optical properties*, pp. 5-8, **American journal of scientific Research**, 2012
- [3] Ahmed Hashim, Majeed Ali, Bahaa H. Rabee, *optical properties of (PVA-CaO) composite*, pp. 5-9, **American Journal of scientific Research**, 2012.
- [4] A. Adachi, A. Kudo, and T. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995.
- [5] Faisal A. Mustafa, *optical properties of NaI doped polyvinyl alcohol films*, pp.1-9, **physical sciences Research international**, 2013
- [6] S.Y. Kim, Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient and void distribution of titanium dioxide thin film by optical method, **Appl. Opt.** 35(1996) p6703-6707.
- [7] F. Gode, C. Gumus, M. Zor, Investigation on physics properties of the polycrystalline CdS thin films deposited by the chemical bath deposition method, **Crystal Growth**, p.136-141, 2007.
- [8] Hamed M. Ahmad, Sabah H. Sabeeh, Sarkawt A. Hussien, *Electrical and Optical Properties of PVA/LiI Polymer Electrolyte Films*, **Asian Transaction on Science and Technology**, 2012



شکل ۵: نمودار $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای درصد‌های وزنی مختلف PVA/ ZnS.



شکل ۶: نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج برای PVA خالص



شکل ۷: نمودار ضریب شکست بر حسب طول موج برای درصد‌های وزنی مختلف نانو کامپوزیت PVA/ZnS

۳- نتیجه‌گیری

همان طوری که گفته شد، میزان جذب در ناحیه مرئی کم است، با افزایش نانوذرات سولفید روی جذب افزایش و پیک جذب به سمت طول موج‌های بالاتر جابجا شده است. و که این امر ممکن است نتیجه آن کاهش E_g با افزایش غلظت باشد. همچنین، بر اساس معادله (۱) پهنای لبه متحرک به درجه بی‌نظمی و ناهنجاری در ساختار آمورف بستگی دارد. که نقص، یک حالت متمرکز در شکاف غیر مجاز تولید می‌کند [۸]. بنابراین افزایش درصد نانوذرات ZnS به زمینه PVA حالت متمرکز افزایش می‌یابد که به طور مستقیم در کاهش گاف انرژی اپتیکی می‌تواند اثر گذار باشد. و این نتیجه می‌شود که با کاهش گاف انرژی میزان رسانندگی افزایش می‌یابد. با توجه به