



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران. ۱۱-۹ بهمن ۱۳۹۷



افزایش ضریب شکست غیرخطی پلیمر پلی استایرن با افزودن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

محمد رضا رشیدیان وزیری^{۱*}؛ معصومه زینلی^۲؛ بابک ژاله^۲؛ افشان امیدوار^۲؛ امیر عباسی^۱
^۱ پژوهشکده فوتونیک و فن آوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران
^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
 mrashidian@aeoi.org.ir*

چکیده - در این مقاله، محلول پلیمر پلی استایرن و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) با غلظت‌های مختلف نانوذرات تهیه شده و سپس به روش لایه‌نشانی دورانی بر روی سطح زیرلایه‌های کوارتز نشانده شده است. خواص ساختاری لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترون روبشی و الکترون عبوری بررسی شده است. ضخامت لایه‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج اندازه‌گیری شده است. ضریب شکست غیرخطی لایه‌ها نیز با استفاده از روش روبش z روزنه بسته اندازه‌گیری شده است. نتایج این کار بیانگر افزایش ضریب شکست غیرخطی پلیمر با افزایش نانوذرات TiO₂ به آن است. میزان افزایش ضریب شکست غیرخطی متناسب با درصد نانوذرات TiO₂ افزوده شده به پلیمر پلی استایرن است.

کلیدواژه - کاربردهای فوتونیک، لایه‌های نازک، نانوذرات، نورشناخت غیرخطی.

Increasing the nonlinear refractive index of polystyrene polymer by adding titanium dioxide nanoparticles

Mohammad Reza Rashidian vaziri¹, Masoumeh Zeinali², Babak Jaleh², Afshan Omidvar², Amir Abbasi^{1*}

¹ Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran

² Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan

* a.abbasi-ph@hotmail.com

Abstract- In this paper, a solution of polystyrene and titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) with different concentrations of nanoparticles is prepared and then is coated by spin coating method on the surface of quartz substrates. The structural properties of the layers were investigated using scanning and transmission electron microscopes. The thickness of the layers is measured using a profilometer. The nonlinear refractive index of the layers is also measured using the closed aperture z-scan method. The results of this work indicate increase of the nonlinear refractive index of polymer with adding TiO₂ nanoparticles. It is found that increase of the nonlinear refractive index is proportional to the percentage of the added TiO₂ nanoparticles to the polystyrene polymer.

Keywords: Photonic applications, Thin films, Nanoparticles, Nonlinear optics.

مقدمه

تغییر خواص پلیمرها از طریق ترکیب آن‌ها با نانوذرات نیم‌رسانا باعث گسترش دامنه کاربردشان در زمینه‌های مختلف شده و به همین دلیل به شدت مورد توجه پژوهشگران در حوزه‌های مختلف علمی است [۱]. نانوذرات نیم‌رسانای اکسیدی، با توجه به خواص الکترونی و نوری قابل تنظیم و کاربردهای بالقوه در بسیاری از حوزه‌ها، مانند سلول‌های خورشیدی، دیودهای گسیل نور، کلیدهای نوری و حسگرهای گاز، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲].

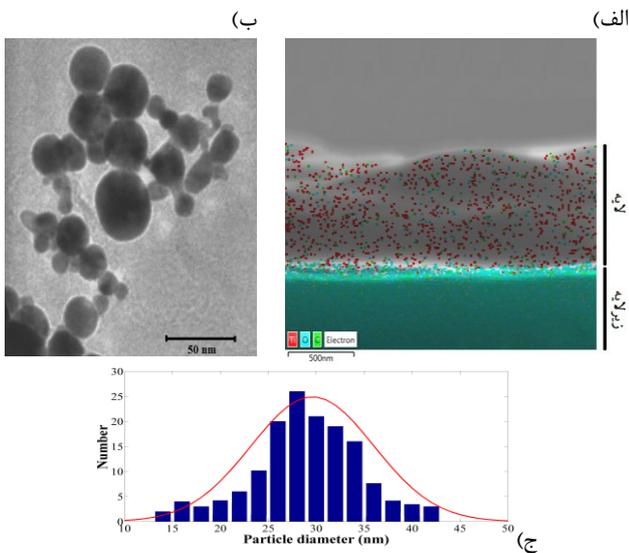
در میان نانوذرات نیم‌رسانای اکسیدی، نانوذرات TiO_2 به دلیل استفاده روزافزون در کاربردهای مختلفی نظیر ساخت سلول‌های خورشیدی و حسگرها مورد توجه ویژه هستند [۳]. پلی استایرن (PS) نیز به عنوان ماده‌ای سبک، پایداری مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالایی دارد که استفاده گسترده آن را در کاربردهای مختلف به همراه داشته است [۴]. حجم گسترده‌ای از تحقیقات در سالیان اخیر در زمینه ساخت لایه‌های نازک از نانوکامپوزیت‌های پلیمری TiO_2 و پلی استایرن و بررسی خواص نوری آن‌ها متمرکز بوده است [۵-۸]. در این کار، و با هدف بررسی اثر غلظت نانوذرات TiO_2 در تغییر ضریب شکست غیرخطی پلیمر پلی‌استایرن، لایه‌های نانوکامپوزیتی پلی استایرن و TiO_2 با درصد‌های وزنی مختلف (۲، ۴ و ۶٪) به روش لایه نشانی دورانی تهیه و ضریب شکست غیرخطی آن‌ها به روش روبش Z روزنه بسته مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بیانگر افزایش قابل ملاحظه ضریب شکست غیرخطی پلیمر پلی استایرن با افزایش نانوذرات TiO_2 بوده است.

روش‌ها

لایه‌های نازک نانوکامپوزیتی به روش لایه‌نشانی دورانی تهیه شده‌اند. ابتدا، پلیمر پلی استایرن در تولوئن با ۳٪ درصد وزنی (۲ گرم PS و ۶۵ گرم تولوئن) حل شده

است. سپس، نانوذرات TiO_2 با درصد‌های مختلف ۲، ۴ و ۶٪ به حلال اضافه شدند. محلول‌های کلوئیدی تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه و به منظور قرارگیری همگن نانوذرات در ماتریس پلیمری اولتراسونیک شده است. محلول‌ها بر روی زیرلایه‌های کوارتز با دور ۲۰۰۰ در دقیقه و به مدت ۲ دقیقه لایه نشانی شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در کوره و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس بازپخت شده‌اند. به منظور ساده‌نویسی و در ادامه متن، لایه‌های تهیه شده نانوکامپوزیتی با ۲، ۴ و ۶٪ درصد وزنی از نانوذرات، به ترتیب با PS-2% TiO_2 ، PS-4% TiO_2 و PS-6% TiO_2 مورد اشاره قرار خواهند گرفت.

ریخت‌شناسی لایه‌ها با میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل (JEOL 4000-EX) بررسی شده است. ضخامت فیلم‌ها با استفاده از ضخامت‌سنج Veeco Dektak-3 اندازه‌گیری شده است. شکل ظاهری نانوذرات و توزیع اندازه آن‌ها نیز با استفاده میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل (Zeiss-EM10C-100) (KV) مورد بررسی قرار گرفته است. طیف خاموشی فرابنفش-مرئی لایه‌ها با استفاده از طیف‌سنج دو پرتویی (Perkin Elmer 550ES) و با قدرت تفکیک ۱ نانومتر ثبت شده است. خواص نوری غیرخطی نمونه‌ها با استفاده از روش روبش Z مورد بررسی قرار گرفته است. چیدمان آزمایشگاهی روبش Z روزنه بسته در شکل ۱ نشان داده شده است. لایه‌ها در راستای افقی (راستای Z) جابه‌جا شده و نسبت سیگنال‌های دریافتی از توان-سنج‌های ۱ و ۲ به عنوان سیگنال روبش Z ثبت شده است. در این آزمایش، از عدسی کروی با فاصله کانونی ۲۰ سانتی‌متر استفاده شده و نمونه‌ها در بازه کانونی با استفاده از ریل متحرک روبش شده‌اند. باریکه خروجی لیزر هلیوم-نئون موج پیوسته (طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر) با توان خروجی ۵۰ میلی‌وات به‌عنوان منبع برانگیختگی خواص غیرخطی استفاده شده است. کمر



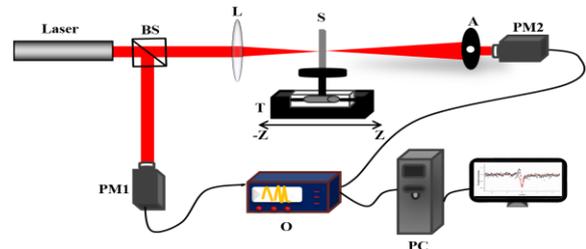
شکل ۲. الف) تصویر SEM سطح مقطعی لایه نانوکامپوزیت PS-6% TiO₂. ب) تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نانوذرات و ج) توزیع اندازه نانوذرات.

نتایج آزمایش‌های روبش Z روزنه بسته در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. برای استخراج مقدار ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها از نظریه روبش Z غیرموضعی استفاده شده است [۹]. مطابق با این نظریه، ضرایب شکست غیرخطی را می‌توان با استفاده از رابطه زیر بدست آورد:

$$T_{Closed} = 1 - \frac{4mk n_2 I_0 L_{eff} x}{(x^2 + (2m+1)^2)(x^2 + 1)} \quad (2)$$

در این رابطه، n_2 ضریب شکست غیرخطی، m پارامتر غیرموضعی محیط، $x = z/z_0$ ، مقدار شدت الکتریکی در محل کمر باریکه و k عدد موج است. $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ به نام ضخامت مؤثر نمونه شناخته می‌شود و متناسب با ضریب جذب خطی نمونه و ضخامت واقعی آن L است. با برازش منحنی مطابق با رابطه (۲)، ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها بدست آمده است (جدول ۱).

باریکه در کانون برابر ۲۲ میکرومتر بوده است. از نظریه روبش Z غیرموضعی برای تحلیل نتایج استفاده شده است [۹].



شکل ۱: طرح چیدمان آزمایشگاهی روبش Z روزنه بسته. BS: شکافنده باریکه مکعبی، L: عدسی، S: نمونه لایه نازک، A: روزنه، PM1 و PM2: توان‌سنج، T: جابه‌جاگر نمونه.

نتایج

تصویر SEM سطح مقطعی لایه PS-6% TiO₂ در شکل ۲-الف نشان داده شده است. تصویر بیانگر شکل‌گیری لایه نانوکامپوزیتی است که در آن نانوذرات TiO₂ به شکلی یکنواخت در عمق لایه پلیمری پلی استایرن توزیع شده‌اند. تصویر TEM نانوذرات TiO₂ در شکل ۲-ب نشان داده شده است. تصویر نشان‌دهنده شکل‌گیری خوشه‌های نانوذرات بدلیل وجود نیروی جذب الکترواستاتیکی بین آن‌ها است. همانطور که در شکل ۲-الف مشخص است، این خوشه‌ها پس از شکل‌گیری لایه نانوکامپوزیتی شکسته شده و به شکلی همگن در کل حجم آن توزیع شده‌اند. توزیع اندازه محاسبه شده نانوذرات از روی تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری در شکل ۲-ج نشان داده شده است. روی توزیع اندازه همگن بدست آمده، تابع توزیع به‌هنجار (گاوسی)

$$f_{normal}(d) = 1/(\sqrt{2\pi}\sigma) \times \exp(-(d-d_0)^2/2\sigma^2) \quad (1)$$

برازش شده است که در آن σ انحراف معیار و d_0 قطر میانگین نانوذرات است. با برازش رابطه فوق، اندازه میانگین نانوذرات حدود ۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

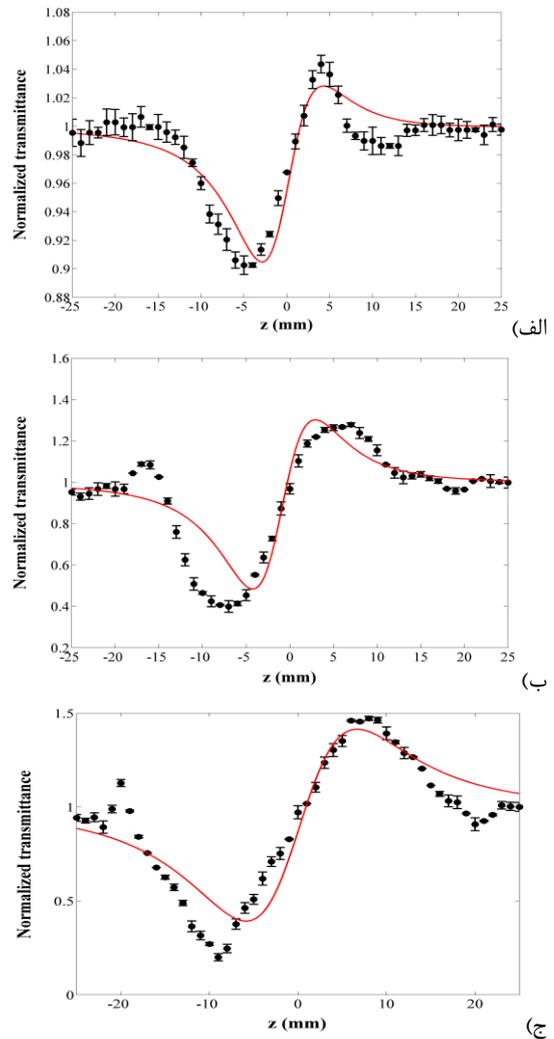
افزایش درصد نانوذرات نیز به علت افزایش پراکندگی می از این نانوذرات کروی (شکل ۲-ب) است [۱۰]. پراکندگی نور توسط نانوذرات کروی یک فرآیند غیرخطی است. پراکندگی باعث خواهد شد که شدت نور در یک نقطه خاص از محیط تنها به شدت نور در آن نقطه وابسته نبوده؛ بلکه به شدت نورهای پراکنده شده و رسیده از نانوذرات واقع شده در باقی نقاط فضا نیز وابسته باشد.

نتیجه گیری

در این کار، لایه‌های نانوکامپوزیت از پلیمر پلی‌استایرن و نانوذرات TiO_2 ، با درصد‌های مختلف وزنی، به روش لایه‌نشانی دورانی تهیه شده و ضریب شکست غیرخطی آن‌ها اندازه‌گیری شده است. نتایج کار بیانگر افزایش قابل توجه ضریب شکست غیرخطی لایه‌ها با افزایش میزان نانوذرات موجود در آن‌ها است. ضریب شکست غیرخطی بزرگ این لایه‌ها می‌تواند کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های مختلف گسترش دهد.

مرجع‌ها

- [۱] Liu B et al., 2013 *Dyes and Pigments* **99** 192-200
- [۲] Dilag J et al., 2013 *Forensic science international* **228** 105-14
- [۳] Tripathi S and Sharma M 2013 *Materials Research Bulletin* **48** 1837-44
- [۴] Zan L et al., 2004 *Applied Catalysis A: General* **242-237** 64
- [۵] Zan L et al., 2006 *Polymer* **47** 8155-62
- [۶] Wang S et al., 2001 *Physics Letters A* **281** 59-63
- [۷] Sciancalepore C et al., 2008 *Nanotechnology* **19** 205705
- [۸] Elim H et al., 2003 *Applied Physics Letters* **82** 2691-3
- [۹] RashidianVaziri M et al., 2012 *Journal of Optics* **15** 025201
- [۱۰] Vaziri M R et al., 2017 *Optical Materials* **64** 413-20



شکل ۳. داده‌های رویش Z روزنه بسته (نقاط) و برازش (خط قرمز) برای نمونه‌های الف) $PS-2\% TiO_2$ ، ب) $PS-4\% TiO_2$ و ج) $PS-6\% TiO_2$.

جدول ۱. مشخصه‌های نوری لایه‌ها.

نمونه	n_2 (cm ² /W)	m	d (μm)
PS-2% TiO ₂	۱/۰۵±۰/۲۱	۰/۱۵±۰/۰۴	۱/۰۶±۰/۲۲
PS-4% TiO ₂	۸/۰۱±۰/۱۴	۰/۱۸±۰/۰۳	۱/۰۹±۰/۱۳
PS-6% TiO ₂	۱۴/۲۰±۰/۰۹	۰/۲۰±۰/۰۳	۱/۰۵±۰/۲۰

مهمترین نکته در این جدول، افزایش ضریب شکست غیرخطی لایه‌ها با افزایش درصد نانوذرات TiO_2 موجود در آن است. این افزایش را می‌توان ناشی از غیرخطیت بزرگ نانوذرات TiO_2 دانست که با افزایش درصد آن‌ها در حجم لایه منجر به افزایش غیرخطیت کلی لایه نانوکامپوزیتی نیز می‌شود [۸]. افزایش غیرخطیت با