



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## اثر اندازه نانوذرات آلومینیم بر خواص اپتیکی خطی و غیرخطی پلیمر PVA

فاطمه ناصری و داود درانیان

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

چکیده - در این مقاله، تاثیرات اندازه نانوذرات آلومینیم روی خواص اپتیکی خطی و غیرخطی فیلم پلیمر PVA بررسی شده است. نانوذرات آلومینیم به وسیله کندوسوز لیزری در آب تهیه شدند. برای تولید نانوذرات با اندازه متفاوت از سه توان مختلف ۲ و ۲/۵ و ۳ ژول بر سانتی متر مربع لیزر نئودیم-یاگ با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و طول پالس ۷ نانوثانیه استفاده شد. سپس محلول پلیمر PVA را به نسبت مساوی به این سه نمونه نانوذره آلایدیم و اثر اندازه نانوذرات بر خواص اپتیکی خطی و غیرخطی آنها را بررسی کردیم. برای اندازه گیری ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها از آزمایش روبش z استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که گاف اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافته و همچنین ضریب شکست غیرخطی آنها با کاهش اندازه نانوذرات افزایش یافته است.

کلیدواژه - نانوذرات آلومینیم، پلیمر PVA، روبش z، گاف اپتیکی و ضریب شکست غیرخطی.

## Effect of Aluminum nanoparticle size on the linear and nonlinear optical properties of Polyvinyl alcohol(PVA)

Fatemeh Naseri, Davoud Dorrani

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

Abstract- Effect of Aluminum nanoparticle size on the linear and nonlinear optical properties of PVA film is investigated experimentally. Aluminum nanoparticles were produced with using laser ablation method in water. In order to produce nanoparticles with different sizes, nanoparticles were made by three different intensity of ۲, ۲.۵, and ۳ J/cm<sup>۲</sup> of Nd:YAG laser at ۱۰۶۴ nm wavelength and ۷ ns pulse width. Then PVA solution was doped with the equal amount of nanoparticle to make three thin films to studied effect of Aluminum nanoparticle size on the linear and nonlinear optical properties PVA films. Z-scan method was employed to measure the nonlinear refraction index of samples. Results show that with increasing the size of nanoparticles bandgap energy decrease and nonlinear refractive index increase.

Keywords: Aluminum nanoparticle, PVA polymer, Z-scan technique, bandgap energy, nonlinear refractive index.

## ۱- مقدمه

پارامتر پذیرفتاری غیرخطی متناسب است، برای فیلم‌های آلاییده پلیمر PVA با غلظت‌های متفاوت نانوذرات آلومینیم ارائه شده است.

## ۲- آزمایش

نانوذرات آلومینیم توسط کندوسوز صفحه آلومینیم (۹۹,۹٪) در آب یونیزه شده با استفاده از لیزر پالسی نانوثانیه سنتز شده‌اند. برای تولید نانوذرات از طول موج اصلی یک لیزر پالسی نتودیم-یاگ با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و طول پالس ۷ نانوثانیه استفاده شد. صفحه آلومینیمی در کف ظرف محتوی آب دوبار یونیزه قرار داده شده و سپس تحت تابش پرتو لیزر قرار گرفت دلیل استفاده از آب دیونیزه خلوص بالا آن و نبود آلودگی‌های در اندازه نانو می‌باشد، وجود آلودگی‌ها منجر به خطا در آزمایش می‌شود. قطر لکه خروجی لیزر ۶ میلی‌متر بوده که توسط یک عدسی به فاصله کانونی ۸ سانتی‌متر روی صفحه آلومینیمی متمرکز می‌شود. ارتفاع آب روی هدف آلومینیمی ۱۲ میلی‌متر بود. در هر نمونه تولید نانوذرات از پانصد پالس لیزر در ۲۰ میلی‌لیتر آب استفاده می‌کردیم. اندازه لکه روی هدف آلومینیمی در حدود ۳۰ میکرومتر محاسبه شده است. در این آزمایش‌ها ۳ نمونه نانوذره‌ی آلومینیم با ۳ دانسیته مختلف انرژی پالس لیزر که در جدول ۱ بیان شده، تولید شده است. سایز نانوذرات را با آنالیز Dynamic light Scattering (DLS) اندازه گرفتیم که آن را نیز در جدول ۱ نمایش داده‌ایم.

جدول ۱: تغییر سایز نانوذرات با توجه به آنالیز DLS.

Sample number	Sample ۱	Sample ۲	Sample ۳
شدت پالس لیزر ( $J/cm^2$ )	۲	۲,۵	۳
SPR (Surface Plasmon Resonance) peak position (nm)	۳۰۹	۲۹۸	۲۹۶
Hydrodynamic size (nm)	۱۴۸	۹۵	۹,۱۳

برای آماده‌سازی فیلم PVA ابتدا ۱ گرم پودر تجاری PVA را در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌کنیم. سپس محلول را به مدت ۲ ساعت در درجه حرارت  $50^\circ C$  هم می‌زنیم. بعد از آماده‌سازی پلیمر مایع، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر نانوذره‌ی آلومینیم را به ۲۰ میلی‌لیتر پلیمر مایع اضافه می‌کنیم و این مخلوط را در دمای  $50^\circ C$  درجه

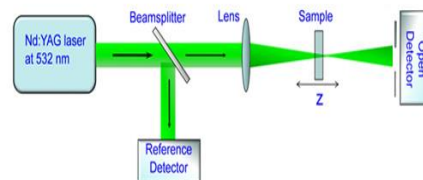
در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای به سوی خواص غیرخطی مواد آلی و پلیمرها جلب شده است. این گونه مواد با خاصیت غیرخطی برای کاربردهای اپتیکی در دستگاه‌های اپتیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشند. امروزه محققان برای برنامه‌های کاربردی در صنعت دستگاه‌های اپتیکی و صنایع ارتباطات، در پی موادی هستند که دارای مشخصات اپتیکی غیرخطی بزرگ و سریع باشند. تقریباً می‌توان گفت که مواد آلی، مانند پلیمرهای مصنوعی، دارای چنین خواصی هستند. آغشته کردن پلیمرهای مصنوعی به نانوذرات باعث تغییراتی در خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها می‌شود. ما در این جا به بررسی خواص اپتیکی فیلم‌های پلیمری آلاییده به نانوذرات آلومینیم می‌پردازیم. از مزایای PVA می‌توان موارد متعددی را نام برد، از جمله این که در آب قابل حل است، ارزان می‌باشد، به راحتی به صورت فیلم در می‌آید و خواص چسبندگی‌اش باعث می‌شود در لایه نشانی‌های اپتیکی و اپتوالکتریکی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرد [۱].

پاسخ اپتیک غیرخطی یک ماده به یک موج اپتیکی را اغلب با قطبش ماده توضیح می‌دهیم. قطبش ماده را می‌توان به صورت زیر بسط داد.

$$P(t) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E + \dots \quad (1)$$

محاسبات غیرخطی که در آن  $\chi^n$ ها پذیرفتاری الکتریکی ماده هستند و E میدان الکتریکی موج مغناطیسی به حساب می‌آید.

یکی از آسان‌ترین روش‌های تعیین  $\chi^3$  در مواد مختلف آزمایش Z-scan است که بر محور ارائه شده توسط منصور شیخ بهایی است که می‌توان مقادیر حقیقی و موهومی  $\chi^3$  را به دست آورد [۲ و ۳].

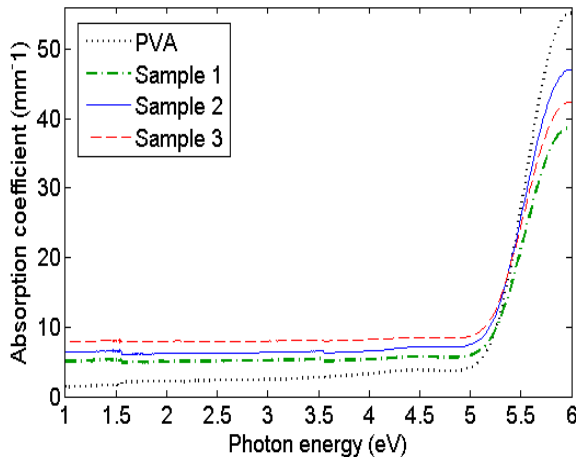


شکل ۱: چیدمان آزمایش Z-scan

در این مقاله نتایج آزمایش‌های انجام شده به وسیله تکنیک Z-scan جهت اندازه‌گیری و تعیین ضریب شکست غیرخطی  $n_2$  که با بخش حقیقی مرتبه سوم

$$\alpha = \ln(T) / d \quad (2)$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $T$  طیف عبوری و  $d$  ضخامت نمونه هاست که برابر  $0.07$  میلی‌متر می‌باشد. در این‌جا نیز مشاهده می‌کنیم با کاهش اندازه نانوذرات در نمونه‌ها میزان جذب در ناحیه مرئی افزایش یافته است، حال آن‌که در ناحیه UV نقش پلیمر چشمگیر شده و میزان جذب پلیمر بیشتر از نمونه‌ها خواهد بود. مطابق این نمودار لبه جذب نمونه‌ها در حوالی  $5$  تا  $5.5$  الکترون ولت مشاهده می‌شود.



شکل ۳: نمودار ضریب جذب پلیمر خام و پلیمر حاوی نانوذرات.

در مرحله بعد با استفاده از قانون تاوس انرژی گاف اپتیکی نانوذرات را اندازه گرفتیم. مطابق این قانون [۴]:

$$\alpha E = B(E - E_g)^M \quad (3)$$

در این رابطه  $B$  ثابت مربوط به گذار  $E_g$  انرژی گاف اپتیکی و  $M$  ثابتی مربوط به نوع گاف (مستقیم یا غیر مستقیم) و نوع گذار (مجاز یا غیر مجاز) می‌باشد. ما این رابطه را برای گذار مستقیم مجاز  $M=1/2$  حل کردیم. مطابق این رابطه نمودار  $\alpha E^2$  برحسب  $h\nu$  در لبه جذب به صورت خطی به دست می‌آید که طول از مبدأ آن برابر انرژی گاف اپتیکی است. از این روش گاف اپتیکی پلیمرهای آلیایده به نانوذرات را محاسبه کردیم که در جدول ۲ آمده است. با استفاده از آزمایش Z-scan مبادرت به اندازه گیری ضریب شکست غیرخطی پلیمرهای آلیایده به نانوذرات کردیم. نتایج اندازه گیری شده از این آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده و در جدول ۳ و ۴ آمده است. با نزدیک شدن نمونه به محل تمرکز پرتو، تابش افزایش یافته و منجر به self-lensing در نمونه می‌شود [۵].

جدول ۲: مقادیر عددی باندگپ نمونه‌ها با توجه به شدت پالس لیزر.

	PVA	Sample 1	Sample 2	Sample 3

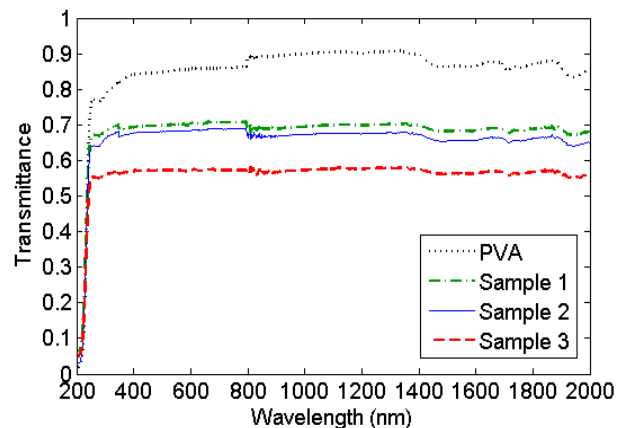
سانتی‌گراد به مدت یک ساعت هم می‌زنیم. در نهایت ۵ میلی‌لیتر از نمونه حاصله را بر روی صفحه‌ی شیشه‌ای تخت که قبلاً با استفاده از الکل و آب مقطر استریل شده، می‌ریزیم و در دمای اتاق خشک می‌کنیم. فیلم‌های حاصله دارای ضخامت  $0.07$  میلی‌متر می‌باشند.

طیف عبور و انعکاس از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Varian carry ۵۰۰ اندازه‌گیری شده است. در شکل ۱ چیدمان آزمایش Z-Scan نمایش داده شده است. منبع برانگیزنده در آزمایش ما، پرتو هارمونیک دوم لیزر موج پیوسته (CW)، Nd-YAG، در طول موج  $532$  نانومتر بوده است. پرتو لیزر با قطر  $2$  میلی‌متر پس از انتشار از طریق یک روزنه به وسیله لنزی با فاصله کانونی  $10$  سانتی‌متر روی هدف پلیمری در طول ریلی  $Z_0 = 2.6$  میلی‌متر متمرکز شده است.

دو توان‌سنج برای اندازه‌گیری مقدار عبور و جریان اشعه لیزر مورد استفاده قرار گرفته است. حرکات نمونه در این آزمایش با استفاده از یک صفحه میکرومتر انجام شده است. قطر روزنه  $0.8$  میلی‌متر بوده است.

### ۳- نتایج و بررسی

نمودارهای طیف عبور پلیمرهای آلیایده به نانوذرات آلومینیم در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر گویاست که با کاهش اندازه نانوذرات آلومینیم در فیلم‌های پلیمری میزان عبور فیلم‌ها کاهش یافته است. دلیل این امر می‌تواند نقش نانوذرات در پراکندگی فوتون‌ها باشد. پراکندگی فوتون‌ها توسط نانوذرات موجود در فیلم‌های پلیمری باعث کاهش میزان عبور نور خواهد شد.



شکل ۲: نمودار طیف عبور پلیمر خام و پلیمر حاوی نانوذرات.

با استفاده از قانون بیر-لمبرت و به‌کارگیری طیف عبوری نانوذرات، طیف جذب آن‌ها را از رابطه زیر محاسبه کردیم که در شکل ۳ نمایش داده شده است.

جدول ۳: مقادیر پارامترهای  $\Delta T$  و  $\Delta\phi$

	PVA	Sample ۱	Sample ۲	Sample ۳
$\Delta T$ (arb.unists)	۰٫۶۳۲۷	۰٫۵۵۰۴	۰٫۵۰۵۷	۰٫۴۴۴۸
$\Delta\phi$ (arb.units)	۱٫۸۵۳۳	۱٫۶۱۲۲	۱٫۴۸۱۳	۱٫۳۰۲۹
$L_{eff} \times 10^{-2}$ (mm)	۶٫۴۸	۵٫۸۹	۵٫۶۹	۵٫۳۷

جدول ۴: مقادیر پارامترهای  $n_2$

	PVA	Sample ۱	Sample ۲	Sample ۳
$n_2 \times 10^{-8}$ (cm <sup>2</sup> /w)	-۲٫۸۰	-۲٫۶۸	-۲٫۵۵	-۲٫۳۷

از اندازه‌گیری‌های فوق نتیجه می‌گیریم که در مورد آثار غیرخطی نانوذرات بیش از اندازه آن‌ها، فراوانی آن‌ها اهمیت دارد. به عبارتی اگرچه با کاهش سایز نانوذرات در محلول‌ها  $n_2$  افزایش یافته است. دلیل این موضوع افزایش تعداد نانوذرات در نمونه‌ها می‌باشد. این مهم به این دلیل است که آن‌چه در خواص غیرخطی نانوذرات مهم است، قدرت تفرق آن‌ها می‌باشد و میزان پراکندگی‌های نور توسط نانوذرات غیرخطی بودن آن‌ها را تعیین می‌کند.

#### ۴-مراجع

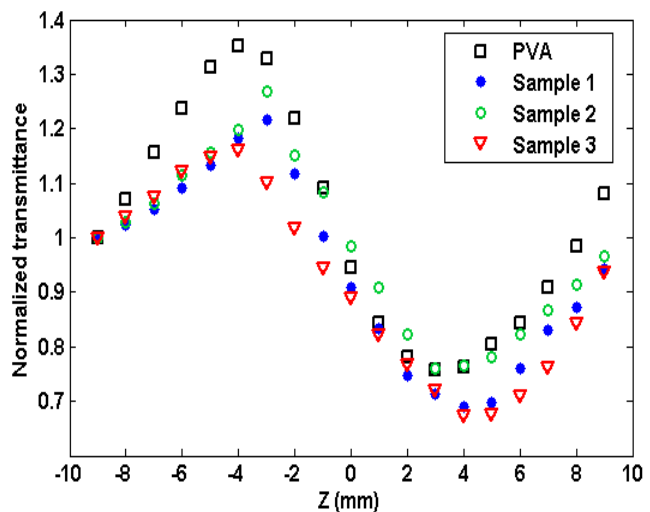
- [۱] M.Baker, et all, "A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications", **Journal of Biomedical materials research B: Applied Biomedicals**, ۲۰۱۲ VOL ۹۹۹۹B,ISSUE ۰۰.
- [۲] Sheik-Bahae M., Hasselbeck M.P.(Ed.). "OSA Handbook of Optics". **McGraw-Hill** ۲۰۰۰. IV, chapter ۱۷.
- [۳] M. Sheik-Bahae, M.P. Hasselbeck, "Third order optical nonlinearities ,in: M. Bass" (Ed.), **OSA Hand book of optics, vol.۴**, McGraw-hill, USA, ۲۰۰۱, pp. ۱۷,۳-۱۷,۳۸.
- [۴] J. Tauc, R. Grigorovici, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", **physic. solid. (b)**, ۱۵ (۱۹۶۶) ۶۲۷.
- [۵] M. A. Quasy, P. K. Palanisamy, "Z-scan determination of the third order optical nonlinearity of organic dye nile blue chloride", **Mod. Phys. Lett. B**. ۲۰،۶۲۳-۶۳۲ (۲۰۰۶).
- [۶] R. W. Boyd, "Nonlinear optics", Third Ed., (۲۰۰۷) chapter ۴
- [۷] J. Zyss, "Molecular Nonlinear Optics: Materials", Physics and Devices, Academic Press, Boston (۱۹۹۳).
- [۸] E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae, in: M. G. Kuzyk C. W. Dirk (Eds), "Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials", **Marcel Dekker, New York, p. ۶۵۵** (۱۹۹۸).

		۱	۲	۳
شدت پالس لیزر ( $J/cm^2$ )	—	۲	۲٫۵	۳
انرژی باندگپ (eV)	۵٫۰۶۶	۵٫۰۵	۴٫۸۲۷	۴٫۸۰

ضریب شکست غیرخطی با استفاده از رابطه ۴ به دست می‌آید، در این رابطه  $\lambda$  طول موج،  $\Delta\phi$  انتقال فاز پیک غیرخطی،  $I$  شدت لیزر روی کانون و  $L_{eff}$  طول موثر می‌باشد:

$$n_2 = \frac{\lambda \Delta\phi}{\gamma \pi I L_{eff}} \quad (۴)$$

منفی (مثبت) self-lensing، تمایل به تعدیل (واگرا) کردن پرتو بر روی زاویه‌ای دور قبل از فاصله کانونی دارد، بنابراین مقدار عبور را افزایش (کاهش) می‌دهد. بعد از فاصله کانونی، اثر معکوس اتفاق می‌افتد [۶]. در واقع ضریب شکست غیرخطی نمونه هنگامی که ضخامت آن کوچک‌تر از طول پراش پرتو متمرکز است، آن را به عنوان یک عدسی نازک با طول متغیر برای فاصله کانونی خود می‌سازد.



شکل ۴: نمودار Z-scan روزنه بسته برای نمونه ۴.

مقادیر  $\Delta\phi$  و  $L_{eff}$  به ترتیب با روابط ۵ و ۶ بیان شده است که  $\Delta T$  تغییرات نرمالایز شده عبور بین قله و دره در نمودار Z-scan با روزنه،  $\alpha$  ضریب جذب و  $d$  ضخامت نمونه‌ها می‌باشد [۷ و ۸].

$$\Delta\phi = \frac{\Delta T}{0.406 \times (0.5)^{0.25}} \quad (۵)$$

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha d}}{\alpha} \quad (۶)$$