

اندازه‌گیری خواص اپتیکی غیرخطی نانولوله‌های کربنی پلی‌پیرول تهیه شده به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

اسماعیل شهریاری^۱ و محسن قاسمی ورنامخواستی^۲

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد

۲. مرکز پژوهشی نانوفناوری، دانشگاه شهرکرد

پست الکترونیکی: shahriari@sci.sku.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۸/۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۲/۱۶)

چکیده

در این مقاله وابستگی خواص اپتیکی نانولوله‌های چند دیواره‌ای^۱ (MWNT) به غلظت ماده بررسی شده است. MWNT، در پلی‌پیرول به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی مونومرها در حضور مقادیر متفاوت MWNT با استفاده از سدیم دو سبیل بنزن سولفونات^۲ (SDBS) به عنوان سورفکتانت در دمای اتاق ساخته شده‌اند. ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی نمونه‌ها با به کارگیری لیزر پیوسته توان پایین با طول موج ۵۳۲ نانومتر، با استفاده از روش رویش تک محوری (z-scan)، اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی، ضرایب شکست و جذب غیرخطی نیز افزایش می‌یابند. خواص اپتیکی نانولوله‌های کربنی، بیانگر آن هستند که می‌توانند کاندیدای خوبی برای ابزارهای اپتیکی باشند.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، ضریب شکست غیرخطی اپتیکی، ضریب جذب غیرخطی، Z-scan

۱. مقدمه

گرفته‌اند. ترکیب پلی‌پیرول و نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ای از جمله موادی هستند که دارای خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی منحصر به فرد هستند. دو روش اصلی شیمیایی و الکتروشیمیایی برای تهیه پلیمریزاسیون آنها وجود دارد. در این کار برای تشکیل نانو کامپوزیت‌های MWNT و PPy از روش الکتروشیمیایی استفاده شده است. هر دو ماده دارای ساختار همیوگ شده پیوندهای π هستند. روش‌های مختلفی برای تعیین

پلی‌پیرول^۳ (PPy) به عنوان یک پلیمر رسانای شناخته شده به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۱ و ۲]. کاربردهای متنوع این ماده مانند حسگرها [۳-۴]، سامانه‌های میکروالکترونیکی [۵] و مواد مرکب [۶] مورد توجه قرار

۱. Multi-walled carbon nanotubes

۲. Sodium dodecylbenzen-sulfonate

۳. Polypyrrole

جدول ۱. ضرایب جذب و شکست خطی نمونه‌های لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های متفاوت.

نمونه‌ها	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
ضریب شکست خطی در طول موج ۵۳۲ nm	۱٫۳۸	۱٫۳۹	۱٫۳۹	۱٫۴	۱٫۴۱
ضریب جذب خطی در طول موج ۵۳۲ nm بر حسب (cm ⁻¹)	۳٫۴	۵٫۲۵	۹٫۱۶	۱۵٫۳۵	۱۷٫۳۲

جدول ۲. پارامترهای اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های متفاوت.

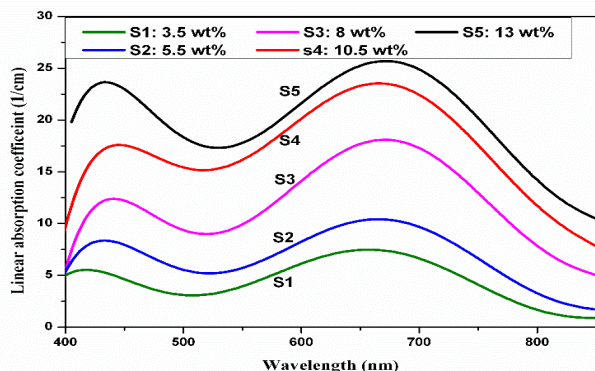
نمونه‌ها	غلظت (wt z%)	Thickness (nm)	$n_r(cm^2/W) \times 10^{-3}$	β (rPA) (cm/W)	$Re(\chi^{(2)}) \times 10^{-3}$	$Im(\chi^{(2)}) \times 10^{-3}$	$\chi^{(2)}$
S ₁	۳٫۵	۱۶۰	-۱٫۸۰	۰٫۲۹۳	-۸۹٫۶۳	۰٫۶۱۶	۸۹٫۶۳
S ₂	۵٫۵	۲۱۰	-۲٫۹۹	۰٫۶۷۲	-۱۴۸٫۵۲	۱٫۴۱۴	۱۴۸٫۵۲
S ₃	۸	۲۷۵	-۴٫۳۰	۱٫۵۱	-۲۱۳٫۸۶	۲٫۲۰۹	۲۱۳٫۸۷
S ₄	۱۰٫۵	۳۵۵	-۷٫۴۰	۱٫۷۷۲	-۳۶۷٫۷۰	۳٫۳۰۵	۳۶۷٫۷۱
S ₅	۱۳	۴۰۰	-۸٫۹۵	۲٫۱۵۱	-۴۴۴٫۶۷	۵٫۲۵۶	۴۴۴٫۶۸

دارد، الکترو پلیمریزه شده و به صورت لایه نازک در می‌آید. ضخامت لایه‌ها با استفاده از دستگاه پروفایل سنج سطحی با خطای ۱۰ نانومتر در محدوده ۱۶۰ تا ۴۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شده‌اند. ضرایب شکست و جذب خطی نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه بیضی‌سنجی و دستگاه اسپکتروفوتومتر نوری اندازه‌گیری شده است (جدول ۱). برای تعیین ضرایب شکست و جذب غیرخطی، به ترتیب از مجموعه دستگاه در حالت روزنه محدود و دریچه باز استفاده شده است. آزمایش روبش تک محوری در دمای اتاق با استفاده از یک باریکه نور لیزری با طول موج ۵۳۲ نانومتر، قطر باریکه ۱٫۵ میلی‌متر و توان ۴۰ میلی‌وات انجام شده است. در این روش، باریکه نوری توسط یک عدسی همگرا به فاصله کانونی ۷٫۵ سانتی‌متر در یک ناحیه کوچکی از نمونه متمرکز می‌شود. سپس نمونه‌ها توسط یک موتور الکتریکی میکرومتری در راستای باریکه نوری و در محدوده غیرخطی شدت نور لیزر (جایی که تغییرات نسبی شدت نور زیاد است) حرکت می‌کنند تا شدت‌های متفاوتی را جاروب کنند. در فاصله دور از نمونه، نورهای خروجی پس از عبور از دریچه توسط یک آشکارساز نوری جمع‌آوری می‌شوند. با اندازه‌گیری تغییرات شدت نسبی بر حسب جابه‌جایی نمونه‌ها در راستای محور حرکت، ضرایب شکست و جذب غیرخطی نمونه اندازه‌گیری می‌شود. در شکل (۱) طرح نمادین از دستگاه اندازه‌گیری برای تعیین ضریب

اثرات غیر خطی و گرمایی وجود دارد [۷-۹]. در این کار، برای اندازه‌گیری خواص اپتیکی این نانو کامپوزیت‌ها، روش روبش تک محوری به کار گرفته شده است. روبش تک محوری یک روش تثبیت شده‌ای است که با استفاده از آن در حالتی که تمام نورهای خروجی از نمونه جمع شوند (روزنه باز)، می‌توان ضرایب جذب غیرخطی را اندازه‌گیری کرد. همچنین در حالت روزنه محدود، یعنی وقتی که قسمتی از نورهای خارج شده از نمونه دریافت شوند می‌توان ضرایب شکست غیرخطی را با استفاده از تئوری‌های موجود تعیین کرد [۱۰ و ۱۱].

۲. مواد و روش

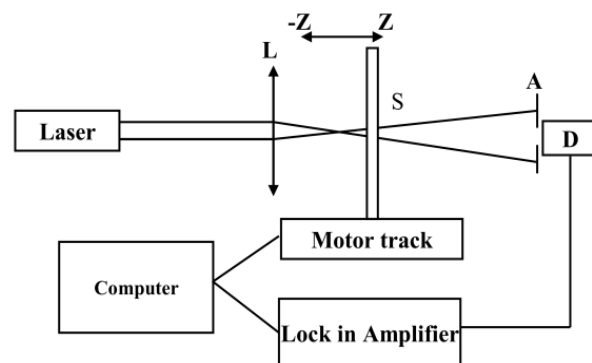
در روش پولاریزاسیون الکتروشیمیایی، شیشه‌های ITO با استفاده از آب صابون، استون، اتانول، متانول و ایزوپروپانول در دستگاه فراصوت به مدت ۵ دقیقه برای هر کدام، کاملاً شستشو می‌شوند. بعد از حل کردن محلول سدیم دو دسیل سولفونات (SDBS) در آب مقطر، با نسبت وزنی متفاوت در محلول SDBS پخش شده و با استفاده از دستگاه فراصوت برای مدتی مرتعش می‌شود. سپس پیرول در این محلول حل شده و مجدداً از فراصوت برای مدت ۱۰ دقیقه استفاده می‌شود. متعاقباً، این نانوکامپوزیت در ۷٪ + ولت در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی که به صورت الکترودی قرار



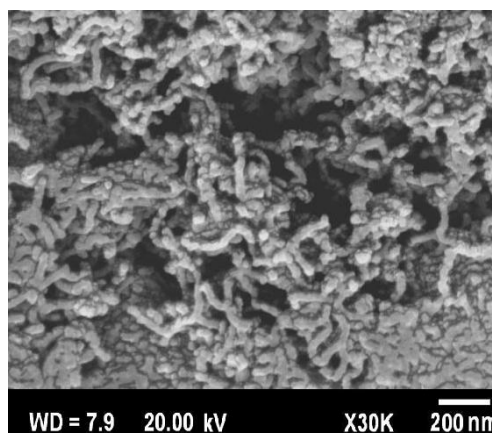
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف جذبی محلول‌های نانوکامپوزیت PPy/CNT تهیه شده با غلظت‌های مختلف.

در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT تشکیل شده به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی با غلظت ۱۳ درصد نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود نانولوله‌های کربنی به خوبی تشکیل شده‌اند و ساختار ترکیبی آن با پلی‌پیرول باعث به هم ریختگی فرم نانولوله‌ها شده و جهت خاصی را نشان نمی‌دهند.

سازوکار اثرات غیرخطی گرمایی بر پایه اثرات گرما-نوری است. وقتی نور لیزر با شدت کافی به ماده می‌تابد با جذب نور یک گرادیان دمایی که مربوط به اثرات غیرتابشی در مولکول‌های برانگیخته است، ایجاد می‌شود. این گرادیان دمایی تابعی از قسمت شعاعی باریکه نور گوسی است که باعث می‌شود در ماده یک ضریب شکست متغییر (dn/dT) وابسته به باریکه نور ایجاد شود. با توجه به نوع ماده، یک همگرایی یا واگرایی متناسب با تغییرات ضریب شکست در باریکه لیزر ایجاد می‌شود (اثر عدسی - گونه). کمیت‌های اندازه‌گیری شده تحت تاثیر اثر خودکانونی قرار می‌گیرند، به طوری که اگر ضریب شکست مثبت باشد و نمونه در مرکز (کانون) قرار بگیرد، خودکانونی، واگرایی باریکه را کاهش داده و بنابراین سبب افزایش خروجی در آشکارساز می‌شود و اگر نمونه به سمت چپ کانون حرکت داده شود، واگرایی باریکه را افزایش داده و خروجی را کاهش می‌دهد. در حالت کلی وقتی ماده در معرض تابش‌های شدید قرار می‌گیرد ضریب شکست کلی ماده در مقایسه با ضریب شکست خطی (در شدت‌های پایین) آن



شکل ۱. طرح نمادین دستگاه رویش تک محوری برای اندازه‌گیری ضریب جذب و شکست غیرخطی. L عدسی، S نمونه محلول، A روزنه، D آشکارساز نوری.

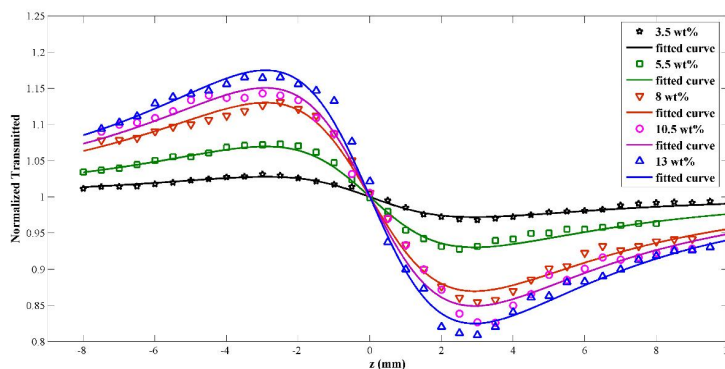


شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT.

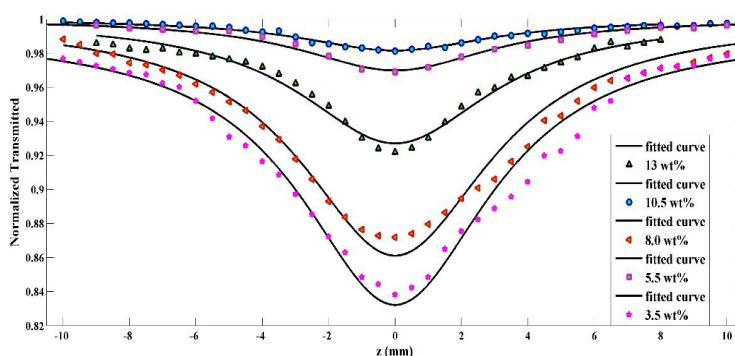
شکست و جذب غیرخطی نمونه‌ها نشان داده شده است. در این آزمایش شدت باریکه در نقطه کانونی $2.13 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ ، پارامتر کانونی ۳/۵۲ میلی‌متر و کمر باریکه ۲۴ میکرومتر اندازه‌گیری شده است.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

با استفاده از اسپکتروفوتومتر دو پرتوی UV-Vis، طیف جذبی محلول‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف از نانوکامپوزیت PPy/CNT در گستره طول موجی ۴۰۰ تا ۸۵۰ nm در دمای اتاق اندازه‌گیری شده است (شکل ۲). از داده‌های شکل (ضریب جذب خطی) برای محاسبه ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها استفاده می‌شود.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار تغییرات شدت نسبی نور عبوری از روزنه محدود دستگاه روبش تک محوری بر حسب جابه‌جایی برای پنج نمونه لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های ۳/۵، ۵/۵، ۸، ۱۰/۵ و ۱۳ درصد.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار تغییرات شدت نسبی نور عبوری از روزنه باز دستگاه روبش محوری بر حسب جابه‌جایی برای نمونه لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های متفاوت.

تئوری است. مقادیر ضرایب شکست با جابه‌جایی فاز از روی نمودارها و استفاده از رابطه شناخته شده که توسط شیخ بهایی ارائه شده است محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$n_r = \Delta\phi_0 \lambda / \sqrt{\pi} I_0 L_{eff} \quad (1)$$

که در آن λ طول موج نور لیزر و I_0 شدت نور متمرکز شده در نمونه است. $\Delta\phi_0$ و L_{eff} به ترتیب جابه‌جایی فاز غیرخطی و ضخامت مؤثر نمونه‌اند که با استفاده از روابط زیر تعیین می‌شوند [۱۳ و ۱۴]:

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25}} \quad (2)$$

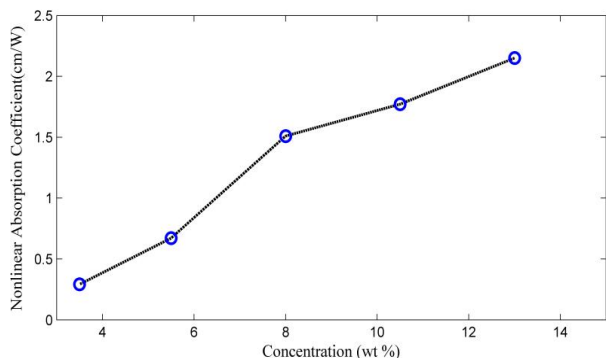
$$L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha \quad (3)$$

که در آن L ، S و α به ترتیب ضخامت نمونه، کسر عبوری نور و ضریب شکست خطی نمونه در طول موج λ است.

شکل ۵ نمودار تغییرات شدت نسبی مجموعه دستگاه در

می‌تواند افزایش یا کاهش یابد. اثر جذب غیر خطی نیز از قسمت موهومی پذیرفتاری الکتریکی مرتبه سوم ماده استخراج می‌شود، به گونه‌ای که با جذب دو یا چند فوتون به طور همزمان، مولکول از یک حالت (معمولاً حالت زمینه) به حالت الکترونی با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شود. اختلاف انرژی بین دو تراز مولکول برابر با انرژی دو یا چند فوتون جذب شده است. بزرگی جذب غیر خطی (جذب دوفوتونی) چندین مرتبه از جذب خطی کمتر است [۱۲].

نمودار تغییرات شدت نسبی نور عبوری از دریچه محدود دستگاه روبش تک محوری، بر حسب جابه‌جایی برای پنج نمونه لایه‌های نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های متفاوت، از ۳/۵ درصد تا ۱۳ درصد MWCNT، در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، داده‌های تجربی به صورت نشانه‌های مختلف نمایان شده و خطوط پر، مربوط به مقادیر

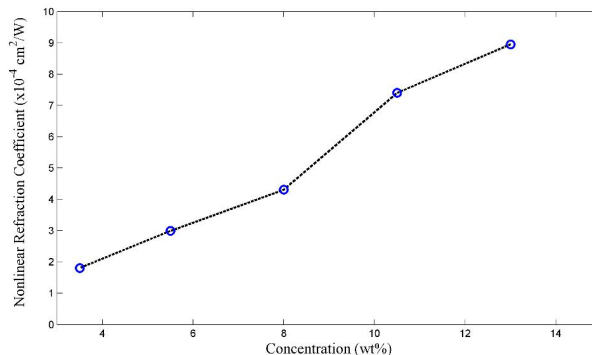


شکل ۷. نمودار تغییرات ضریب جذب غیرخطی نمونه‌ها بر حسب درصد غلظت نانولوله‌های چند دیواره‌ای.

محاسبه و در جدول ۲ فهرست شده است. تأثیر غلظت مواد بر روی ضرایب شکست و جذب غیرخطی در شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود هر دو ضریب با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد. این افزایش در این محدوده غلظت، تقریباً خطی است که این می‌تواند مربوط به افزایش چگالی ذرات نانوکامپوزیت در لایه‌های نازک باشد. لذا هرچه تعداد ذرات بیشتری در نمونه‌ها وجود داشته باشد برهم‌کنش بیشتری با نور لیزر انجام شده که منجر به القایش گرمایی بیشتر در محیط می‌شود و در نتیجه آن، اثرات غیرخطی نوری نمونه افزایش می‌یابد.

۴. جمع‌بندی

ضرایب شکست و جذب غیرخطی و همچنین پذیرفتاری اپتیکی نمونه‌های PPy/MWNT که در پنج غلظت متفاوت و به صورت لایه نازک تهیه شده‌اند، به طور موفقیت آمیزی اندازه‌گیری شده‌اند و روند تغییرات این ضرایب غیرخطی بر حسب غلظت مورد بررسی قرار گرفته است. بزرگی ضرایب شکست غیرخطی از مرتبه 10^{-4} (cm^2/W) و بازه تغییرات ضرایب جذب غیرخطی نمونه از ۰٫۳ تا $۲٫۱$ (cm/W) است. علامت‌های منفی در ضرایب شکست غیرخطی واگرایی نور خروجی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی ضریب شکست جذب غیرخطی نمونه‌ها به طور خطی افزایش می‌یابند. مقادیر اندازه‌گیری شده نشان می‌دهند که این نانوکامپوزیت‌ها



شکل ۸. نمودار تغییرات ضریب شکست غیرخطی نمونه‌ها بر حسب درصد غلظت نانولوله‌های چند دیواره‌ای.

حالت روزنه کاملاً باز را بر حسب مکان جابه‌جایی نمونه‌ها برای پنج لایه نازک نانوکامپوزیت PPy/CNT با غلظت‌های ۳٫۵، ۵٫۵، ۸، ۱۰٫۵ و ۱۳ درصد از MWCNT نشان داده است. در این شکل، داده‌های تجربی به صورت نشانه‌های مختلف نمایش داده شده و خطوط پر مربوط به مقادیر تئوری است. ضریب شکست غیرخطی، β ، می‌تواند با استفاده از برآزش داده‌های تجربی و تئوری و رابطه زیر تعیین شود [۱۳ و ۱۴]:

$$T(z, s=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I_0 L_{eff} / (1+z/z_0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (4)$$

که $T(z, s=1)$ شدت نسبی نور عبوری از ماده در حالت روزنه کاملاً باز و z_0 بازه ریلی یا همان پارامتر کانونی است.

مقادیر ضرایب شکست غیرخطی n_2 و ضرایب جذب غیرخطی نمونه‌ها به طور جداگانه به دست آمده‌اند و در جدول ۲ فهرست شده‌اند. با استفاده از مقادیر ضرایب شکست و جذب غیرخطی و ضریب شکست خطی نمونه‌ها می‌توان قسمت حقیقی و موهومی پذیرفتاری نمونه‌ها را محاسبه کرد [۱۵].

$$\text{Re } \chi^3(esu) = 10^{-4} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} n_2 (cm^2 W^{-1}) \quad (5)$$

$$\text{Im } \chi^3(esu) = 10^{-2} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \beta (cm W^{-1}) \quad (6)$$

بنابراین مقدار مثبت مرتبه سوم پذیرفتاری اپتیکی با توجه به رابطه زیر به دست می‌آید:

$$|\chi^3| = [(\text{Re}(\chi^3))^2 + (\text{Im}(\chi^3))^2]^{1/2} \quad (7)$$

مقادیر پذیرفتاری اپتیکی نمونه‌ها نیز با توجه به روابط فوق

می‌توانند کاندیدای خوبی در طراحی و ساخت دستگاه‌های اپتیکی باشند.

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و مرکز پژوهشی نانوفناوری دانشگاه شهرکرد به خاطر حمایت‌هایشان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایند.

مراجع

1. A G MacDiarmid, *Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2581.
2. T A Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, (1986).
3. N Alizadeh, H Khodaei-Tazekendi, *Sens. Actuator B. Chem.*, **75** (2001) 5.
4. C W Lin, B J Hwang C R Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **55** (1998) 139.
5. S Pruneanu, R Resel, G Leising, M Brie, *Mater. Chem Phys.* **48** (1997) 240.
6. B Tieke, W Gabriel, *Polymer*, **31**(1990) 20.
7. ع ذاگری، ب حسینی و ا پورمند، *مجله پژوهش فیزیک ایران*، **۵** (۱۳۸۴) ۱.
8. M Sheik-Bahae, A A Said and Van E W Stryland, *Opt. Lett.*, **14** (1989) 95.
9. F Naseri and H Shahmirzaee, *Iranian Journal of Physics Research* **13**, 4, (2014) 355.
10. G Yang, D W Guan Wang, W Wu, and Z Chen, *Opt. Mater.*, **25** (2004) 439.
11. T He, Z Cai, P Li, Y Cheng and Y. Mo, *J. Mod. Opt.* **55** (2008) 975.
12. D N Christodoulides, I C Khoo, G J Salamo, G I Stegeman and E W V Stryland, *Adv. Opt. Photonic.* **2** (2010) 60.
13. M Sheik-Bahae, A A Said and Van E W Stryland, *Opt. Lett.*, **14** (1989) 95.
14. M Sheik-Bahae, A A Said, T H Wei, D J Hagan and E W Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, **26** (1990) 760.
1. A G MacDiarmid, *Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 2581.
2. T A Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, (1986).
3. N Alizadeh, H Khodaei-Tazekendi, *Sens. Actuator B. Chem.*, **75** (2001) 5.
4. C W Lin, B J Hwang C R Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **55** (1998) 139.
5. S Pruneanu, R Resel, G Leising, M Brie, *Mater. Chem Phys.* **48** (1997) 240.
6. B Tieke, W Gabriel, *Polymer*, **31**(1990) 20.
7. ع ذاگری، ب حسینی و ا پورمند، *مجله پژوهش فیزیک ایران*، **۵** (۱۳۸۴) ۱.
8. م رئیسی و ا شهریاری، *مجله پژوهش فیزیک ایران*، **۱۴** (۱۳۹۳) ۲۶۱.