

## بررسی عملکرد فیلتری فیلم پلیمری PMMA-R6G آرایش شده با نانو ذرات نقره

ایوب صادقی، جواد خلیل زاده و رستم ادیبی

دانشکده علوم پایه دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

چکیده - در این مقاله خواص اپتیکی فیلم پلیمری PMMA-R6G آرایش شده با نانو ذرات نقره از لحاظ عملکرد فیلتری مورد بررسی قرار گرفته است. نانو ذرات نقره استفاده شده به صورت محلول جوهری (قابل پخش در حلال‌های آلی و غیر آلی) با روش احیایی شیمیایی با پایداری بالا تهیه گردید. اندازه و شکل نانو ذرات با استفاده از تصاویر TEM تعیین شد. تأثیر غلظت رنگینه بر توان عبوری از نمونه‌ها در حضور و عدم حضور نانو ذرات نقره با استفاده از لیزری با طول موج 532 nm و توان 50 mW مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی طیف عبوری فیلم AgNPs-R6G-PMMA از طیف‌سنج CCD-S100 استفاده شد. نتایج حاکی از آن بود که این ترکیب می‌تواند به عنوان فیلتری مناسب در محدوده مرئی بویژه در محدوده طول موجی  $532 \pm 50$  nm مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه- فیلتر لیزری، جوهر نانو ذرات نقره، محدودکننده اپتیکی

## Investigation of Filtration Operation of Silver Nanoparticles Doped PMMA-R6G Polymeric Film

Ayob Sadeghi, Javad Khalilzadeh, Rostam Adibi

Faculty of Science, Imam Hossein University, Tehran

Abstract- In this paper, the optical properties of PMMA-R6G have been investigated in the presence of silver nanoparticles from the filtering performance point of view. The used silver nanoparticles "inks" (dispersible in organic and inorganic solvents) were prepared by a high stability chemical reduction method. The size and shape of the nanoparticles were determined using the TEM images. The effect of dyes concentration on the transmission power of samples in the presence and absence of silver nanoparticles was evaluated by using a laser with a wavelength of 532 nm and a power of 50 mW. The CCD-S100 spectrometer was used to study the PMMA-R6G-AgNPs film transmission spectrum. The results indicated that this compound could be used as a suitable filter in the visible range, especially at  $532 \pm 50$  nm.

Keywords: Laser Filter, Silver Nanoparticles Inks, Optical Limiting

## ۱- مقدمه

از زمان اختراع منابع نوری با شدت بالا و بویژه لیزر در سال ۱۹۶۰ م نیاز به محافظت از چشم و حسگرهای اپتیکی در برابر نور با توان بالا به صورت تصادفی و یا خصمانه تحقیقات قابل توجهی را به خود اختصاص داده است. در سال‌های اخیر مواد و تجهیزاتی برای مقابله با این چالش ارائه شده و توسعه یافته است. به منظور حفاظت از چشم انسان و سیستم‌های اپتیکی حساس از اثرات مخرب تابش لیزری، شدت نور لیزر ورودی باید به موقع کاهش یابد. مواد محدودکننده نوری<sup>۱</sup> (OL) که عمل فیلتر کردن را بلافاصله با ورود نور انجام می‌دهند؛ یک راه حل مناسب برای حفاظت از گیرنده‌های حساس اپتیکی به حساب می‌آیند. در این مواد نور شدید وارد شده با فرایند هایی همچون جذب، شکست و پراکندگی تا حد زیادی دچار تضعیف شده و در نتیجه شدت تابش منتقل شده کاهش می‌یابد [۱]. توسعه سریع علوم و بویژه فناوری نانو فرصت جدیدی به سنتز مواد محدودکننده نور بخشید. در همین راستا نانو مواد OL تولید و مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج مطلوبی از خود نشان داده و به عنوان کلاس جدیدی از مواد OL در دو نوع آلی و معدنی، در زمینه حفاظت در برابر لیزر ایفای نقش کردند [۲]. از جمله این مواد می‌توان به فتالوسیانین ها، پورفیرین ها ، رنگینه‌های آلی ، کربن نانو تیوب ها ، گرافن ها و ... اشاره کرد که دارای ماهیت OL هستند [۳]. در این میان نانو ذرات فلزی دارای خواص منحصر به فردی بوده و از جذابیت بیشتری برخوردار هستند زیرا پایداری بیشتری نسبت به نانو مواد دیگر داشته و اغلب با روش‌های شیمیایی کنترل شده به سادگی قابل سنتز می‌باشند. از طرف دیگر پاسخ اپتیکی سریع این نانو ساختارها ناحیه وسیعی از طیف مرئی و فرابنفش را پوشش می‌دهد. محلول‌های کلئیدی این ذرات بویژه نانو ذرات نقره در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ nm علاوه بر رفتارهای اپتیکی خطی، در حالتی دیگر رفتار اپتیکی غیرخطی هم بروز می‌دهند که ناشی از شدت‌های بالای لیزری می‌باشد [۴]. محدودکنندگی اپتیکی پدیده‌ای است که بیانگر مرز بین این دو حالت است. طراحی محدودکننده نوری به گونه‌ای است که در ضمن شفافیت بالا، برای انرژی‌های ورودی کم عبور بالایی دارند در حالی که به

باریکه با انرژی بالا اجازه عبور نمی‌دهند. مایر و همکارانش [۵] نشان دادند با پخش کردن رنگینه‌های آلی R6G در PMMA (پلیمر شفاف) می‌توان به یک فیلتر اپتیکی بر اساس جذب نور و تابش فلورسانس دست پیدا کرد. یان و همکارانش [۶] خواص فلورسانسی و خواص اپتیکی غیرخطی فیلم پلیمری R6G-PMMA با تأثیر حضور نانو ذرات نقره مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند با افزودن نانو ذرات نقره به فیلم پلیمری میزان جذب و فلورسانس اپتیکی نمونه حاصل به طور محسوسی افزایش می‌یابد .

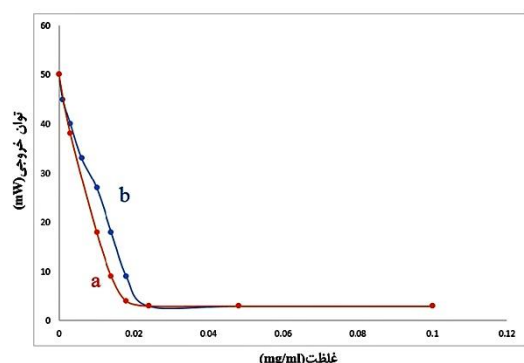
در این پژوهش، ترکیب نانو ذرات نقره و R6G به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد به عنوان گزینه مناسب برای این هدف مورد بررسی قرار می‌گیرد. نانو ذرات استفاده شده، به روش احیای شیمیایی تهیه شده و خواص آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های تهیه شده با این مواد در بستر پلیمری تحت آنالیزهای لازم قرار گرفته و خواص اپتیکی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاکی از این بود که این ترکیب می‌تواند به عنوان یک کاندیدای مناسب جهت استفاده در ادوات حفاظت کننده در مقابل باریکه لیزر مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش ها

در این کار ابتدا محلول R6G در کلروفرم در دو غلظت متفاوت تهیه و در ظروف جداگانه با محلول PMMA (در کلروفرم) با غلظت  $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  مخلوط گردید. جوهر نانو ذرات نقره استفاده شده در این آزمایش به صورت محلول (در تولوئن) با غلظت  $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ، با روش احیای شیمیایی که قبلاً گزارش شده است تهیه گردید [۷] و سپس با افزودن مقدار معینی از این جوهر در کلروفرم، محلول  $20 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  از این جوهر آماده شد. اندازه و توزیع نانو ذرات با استفاده از تصویر TEM مشخص گردید. اندازه این نانو ذرات نقره در حدود ۵ nm و شکل آن‌ها نیز کروی بوده است (شکل ۱).

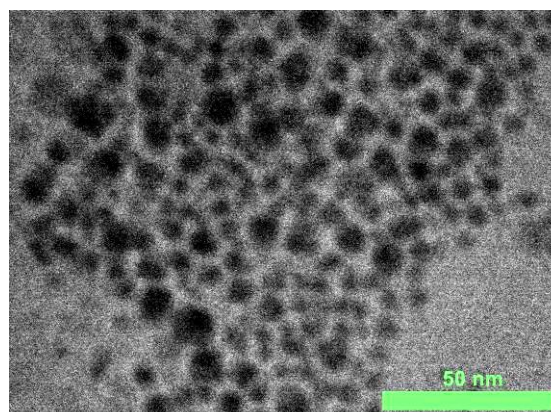
عبور دهی نمونه کاهش می‌یابد. افزایش مقدار رنگینه استفاده شده باعث افزایش میزان جذب و پراکندگی شده و در نتیجه عبور نور را کاهش می‌دهد. در مواد OL میزان عبور با افزایش غلظت رنگینه تا حد یک آستانه‌ای کاهش یافته و در توان عبوری مشخصی به اشباع می‌رسد. به علاوه مشاهده شد نمونه‌هایی که دارای نانو ذرات نقره هستند، سریع‌تر به اشباع رسیده و میزان افت آن‌ها در مقایسه با نمونه‌های بدون نقره بیشتر است. این افت توان تا مقدار ۳mW کاهش پیدا کرده و پس از آن به اشباع می‌رسد.

محلول رودامین بدون حضور نانو ذرات نقره در غلظت ۰,۰۲۴mg/ml و در حضور نانو ذرات نقره (با افزودن ۲۰ μL از محلول ۲۰ mg/ml<sup>-1</sup> جوهر نقره) در غلظت ۰,۰۲۰ mg/ml به اشباع می‌رسد.



شکل ۳: بررسی اثر غلظت رنگینه بر توان خروجی فیلم پلیمری- نمودارها در توان ۳mW در غلظت ۰,۰۲۴mg/ml (بدون حضور نانو ذرات نقره) و (b) در غلظت ۰,۰۲۰ mg/ml (در حضور نانو ذرات نقره) به اشباع می‌رسند.

به منظور بررسی طیف عبوری و محدوده‌ی طول‌موجی کارایی فیلترهای ساخته شده، از طیف سنج CCD-S100 و یک منبع نور با گستره وسیع (لامپ زنون) استفاده می‌نماییم. در این آزمایش تأثیر افزایش مقدار نانو ذرات استفاده شده بر میزان برهم کنش بین رنگینه رودامین و نانو ذرات نقره و همچنین بر طیف عبوری فیلم پلیمری جامد مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود که حضور رنگینه‌ها باعث افت قوی شدت نور در محدوده طول‌موج ۵۳۲±۵۰ nm شده و شدت نور در سایر طول‌موج‌های مرئی را به طور محسوسی کاهش می‌دهد. افزودن نقره به فیلم R6G-PMMA باعث افزایش میزان افت شدت نور شده و با افزایش نقره میزان عبور نور نیز



شکل ۱: تصویر TEM جوهر نانو ذرات نقره

به منظور تهیه فیلم AgNPs-R6G-PMMA مقادیر معینی از جوهر رقیق شده به ژل پلیمری R6G-PMMA افزوده و به منظور یکنواختی محصول نهایی، نمونه‌ها تحت اولتراسونیک و همزن مغناطیسی قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از آماده سازی در ظروف شیشه‌ای مناسب ریخته شده و در دمای اتاق خشک شده و از ظرف جدا گردیدند.



شکل ۲: مراحل ساخت فیلتر پلیمری

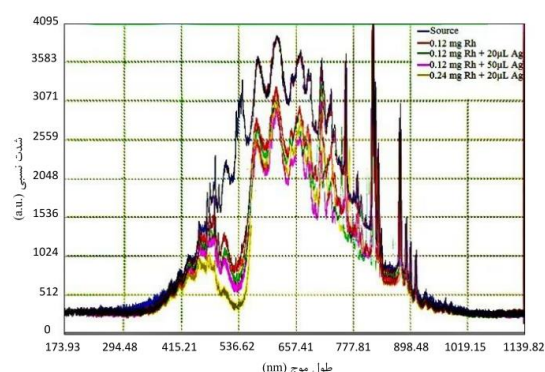
### ۳- نتایج و بحث

یکی از مهم‌ترین پارامترهایی که در خواص اپتیکی و بویژه توان عبوری نمونه‌های پلیمری تأثیرگذار است غلظت محلول رنگینه و مقدار رنگینه‌ای است که در آن وجود دارد. شکل ۳ نشان دهنده اثر غلظت رودامین در فیلم PMMA بر توان عبوری از آن فیلم در حضور نانو ذرات نقره (نمودار a) و در عدم حضور نانو ذرات نقره (نمودار b) می‌باشد. برای این منظور از لیزر دیودی با طول موج ۵۳۲ nm و توان ۵۰ mW به عنوان چشمه اپتیکی استفاده نموده و توان خروجی را با استفاده از آشکارساز تعیین نمودیم. در این آزمایش مشاهده گردید با افزایش غلظت محلول رودامین، میزان

## مراجع

- [1] M. Calvete, G. Y. Yang, M. Hanack, "Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting", *Synthetic Metals*, Vol. 141, pp. 231-243, 2004.
- [2] H. Gu, S. Li, J. Wang, W. J. Blau, Y. Chen, "Indium (III) and Gallium (III) phthalocyanines-based nanohybrid materials for optical limiting", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 137, pp. 188-193, 2012.
- [3] J. Wang, Y. Chen, R. Li, H. Dong, Y. Ju, J. He, *et al.*, "Graphene and carbon nanotube polymer composites for laser protection", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 21, pp. 736-746, 2011.
- [4] Z. S. Koontz, "Synthesis, characterization, functionalization and optical properties of silver nanostructures", PhD Thesis, Clemson University, 2012.
- [5] T. Meier and S. D. Solares, "Rhodamine-doped nanoporous polymer films as high-performance anti-reflection coatings and optical filters", *Nanoscale*, Vol. 8, pp. 17675-17685, 2016.
- [6] D. Yan, S. You-Yi, W. Pei, Z. Dou-Guo, J. Xiao-Jin, M. Hai, *et al.*, "Effect of Ag nanoparticles on optical properties of R6G doped PMMA films", *Chinese Physics Letters*, Vol. 24, p. 954, 2007.
- [7] L. Polavarapu, K. K. Manga, K. Yu, P. K. Ang, H. D. Cao, J. Balapanuru, *et al.*, "Alkylamine capped metal nanoparticle "inks" for printable SERS substrates, electronics and broadband photodetectors", *Nanoscale*, Vol. 3, pp. 2268-2274, 2011.

کاهش می‌یابد. با مقایسه دو طیف عبوری (طیف سبز و زرد در شکل ۴) با مقادیر یکسان نانو نقره و مقادیر متفاوت رودامین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ای شامل رنگینه بیشتر در محدود طول موج  $532 \pm 50$  nm جذب مؤثرتری را داشته و در سایر طول موج‌ها تفاوت اندکی با نمونه‌ی دیگر دارد. این پدیده می‌تواند ناشی از برهم‌کنش بیشتر نانو ذرات نقره با R6G باشد که منجر به جذب بیشتر نور گردیده است. در واقع برهم‌کنش مقدار خاصی از رودامین با مقدار معینی از نقره جذب بهینه از خود نشان می‌دهد.



شکل ۴: طیف عبوری از فیلم‌های تهیه شده با جوهر نانو ذرات نقره

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نانو ذرات نقره با مکانیزم ساده و با پایداری بالا تهیه شده و تأثیر آن‌ها بر خواص اپتیکی فیلم پلیمری R6G-PMMA مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد افزودن نانو نقره به این ترکیب باعث افزایش کارایی فیلم در کاهش عبور دهی نوری نمونه می‌شود. همچنین مشاهده گردید ترکیب R6G-PMMA-AgNPs در محدوده طول موجی مرئی بویژه محدوده  $532 \pm 50$  nm به طور مؤثر توان لیزری را کاهش می‌دهد. از میان پارامتر گوناگون غلظت گونه‌های حاضر در PMMA بارزترین نقش را در افت توان عبوری ایفا می‌کنند. به منظور تهیه فیلتر لیزری با کیفیت بالا می‌بایستی از کمینه مقادیر مؤثر در این فیلم استفاده نمود.

## سپاسگزاری

به این وسیله از همکاری و راهنمایی جناب آقای اسماعیل سهولی، دانشجوی دکتری دانشگاه جامع امام حسین (ع) تشکر می‌نماییم.