



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



شناسایی اثر اشتارک در نانو کامپوزیت PVA@TiO_2

احسان کوشکی، فاطمه میرزائی محمدآبادی، آرمان قاصدی، جواد باعدی، سینا رزاقی کاشانی
دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، ایران، سبزوار

ehsan.koushki@hsu.ac.ir
fateme.mirzaei2473@gmail.com
h.ghasedi@sun.hsu.ac.ir
j.baedi@hsu.ac.ir

چکیده - در این تحقیق نانوذرات TiO_2 با پلیمر زیست سازگار و زیست تخریب پذیر PVA به گونه‌ای ترکیب شد که نانو ذرات TiO_2 در ماتریس پلیمری PVA به صورت کامل جانمایی شود. نتایج به دست آمده نشان داد که با قرارگیری نانوذرات TiO_2 در ماتریس PVA یک دوقطبی الکتریکی در نانوذرات TiO_2 القا خواهد شد که منجر به تغییر شکاف بر اثر جدایی ترازهای انرژی به دلیل القای اثر اشتارک توسط ماهیت دی‌الکتریکی PVA خواهد شد. شناسایی این اثر با روش ساده‌ی اسپکتروسکوپی انجام پذیرفت.

کلید واژه- اثر اشتارک، پلی وینیل الکل، ماتریس پلیمری، نانو ذرات TiO_2 .

Detection of Stark effect in PVA@TiO_2 nanocomposite

Ehsan Koushki, Fatemeh Mirzaei Mohammadabadi, Arman Ghasedi, Javad Baedi, Sina Razaghi Kashani

Hakim Sabzevari University, Faculty of basic sciences, Department of Physics, Iran, Sabzevar

ehsan.koushki@hsu.ac.ir
fateme.mirzaei2473@gmail.com
h.ghasedi@sun.hsu.ac.ir
j.baedi@hsu.ac.ir

Abstract- In this paper TiO_2 nanoparticles (TiO_2 NPs) were completely embedded in biocompatible and biodegradable poly(vinyl alcohol) (PVA) polymer. The obtained results were exhibited that upon substituting TiO_2 NPs in PVA polymeric matrix an electrical dipole moment could be induced onto the surface of TiO_2 NPs and it can increase the band gap energy due to the induced Stark effect and subsequent degeneracy of energy levels. This effect was detected by utilizing a simple spectroscopic technique.

Keywords: polymeric matrix, poly(vinyl alcohol), Stark effect, TiO_2 nanoparticles.

مقدمه

امروزه مواد نیمه رسانا به خاطر داشتن مشخصه‌های منحصر به فرد شیمیایی، مکانیکی و فیزیکی در خط مقدم بسیاری از نوآوری‌ها استفاده می‌شوند. در میان آن‌ها تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به خاطر داشتن خواص اپتیکی و الکتریکی یکتا، مانند گاف انرژی $3/2$ الکترون ولت توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱].

در سال‌های اخیر انواع متفاوتی از کریستال‌های TiO_2 مانند راست محوری^۱، کج وجهی^۲، چهارگوش^۳ در فازهای بروکیت^۴، آنازاس^۵ و روتایل^۶ توسط محققان بسیاری در سراسر سراسر دنیا تهیه و سنتز شده است. به علاوه این ماده پیش ماده‌ای مناسب برای استفاده در طیف وسیعی از صنایع مانند صنایع آرایشی و بهداشتی [۲]، غذایی [۳] و دستگاه‌های اپتوالکترونیکی می‌باشد [۴]. روش‌های متفاوتی برای سنتز نانو ذرات TiO_2 وجود دارد که بنا به هدف ما می‌تواند به کار گرفته شود. در میان آن‌ها روش سل-ژل به دلیل ارزان بودن و ساده بودن آن به شکل گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. پلی وینیل الکل (PVA) پلیمری محلول در آب است که در سال‌های اخیر به طور وسیعی به عنوان یک ماده‌ی حمایت‌گر در اهدافی مانند ساخت مواد فتوکاتالیست با ضریب عبور نوری بالا قرار گرفته است.

ترکیب این ماده با نانو ذرات TiO_2 در فاز آنازاس منجر به تولید PVA آلاییده شده با نانو ذرات TiO_2 می‌شود. این فرآیند در نهایت منجر به تغییر تشدید پلاسمون سطحی در نانو ذرات TiO_2 خواهد شد که با کاهش جذب در ناحیه

مرئی و جابجایی قله مشخصه‌ی نانو ذرات TiO_2 به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر همراه خواهد بود [۵].

در این تحقیق نانو کامپوزیت PVA@TiO_2 با روش ساده و تک مرحله‌ای سل-ژل تهیه شد. جابجایی‌های طیف جذبی نانو ذرات TiO_2 و نانو کامپوزیت پلیمری PVA@TiO_2 بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده جابجایی محسوسی در لبه‌ی جذب نانو ذرات TiO_2 آلاییده شده با PVA نسبت به نانو ذرات خالص TiO_2 مشاهده شد.

روش تهیه و مشخصه‌یابی TiO_2 و PVA@TiO_2

نانو ذرات تیتانیوم به روش ساده‌ای بر پایه‌ی محلول ساخته شد. ابتدا محلول تیتانیوم ایزوپروپوکساید، اتانول و متانول به نسبت ۱۰:۱:۱۰ تهیه شد و به مدت ۶ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت بالایی روی همزن مغناطیسی، هم زده شد. سپس آب دیونیزه به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. پس از مدت زمانی مشخص، رنگ محلول به زرد گرایید، که نشان از تشکیل نانو ذرات TiO_2 دارد. محلول مورد نظر به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس پودر ته‌نشین شده زرد رنگ از کاغذ صافی عبور داده شد و ۵ مرتبه با آب دیونیزه و اتانول شسته شد. ژل زرد رنگ به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا پودر نهایی نانو ذرات تیتانیوم به دست آید.

برای تهیه‌ی نانو کامپوزیت PVA@TiO_2 ، ۶۰۰ میلی گرم از نانو ذرات تیتانیوم تهیه شده با ۲ و ۴ درصد وزنی از پلی

¹ orthorhombic

² monoclinic

³ tetragonal

⁴ brookite

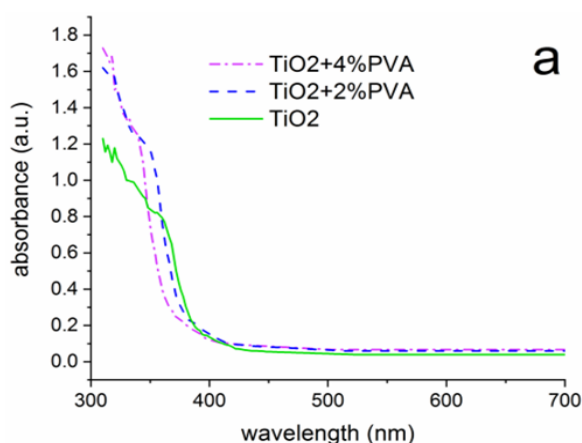
⁵ anatase

⁶ rutile

می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود لبه‌ی جذب نانو ذرات TiO_2 با اضافه کردن ۲ درصد وزنی از پلیمر PVA جابجایی محسوسی را به طور تقریبی در ۳۷۰ نانومتر تجربه می‌کند. این تغییر در راستای زیاد شدن شکاف انرژی نانو ذرات مذکور از ۳/۲۸ الکترون ولت به ۳/۳۸ الکترون ولت همان گونه که در شکل (3-b) نشان داده شده است، می‌باشد.

همان گونه که در شکل (3-b) قابل مشاهده است با افزایش مقدار PVA به ۴ درصد وزنی، ما شاهد افزایش بیشتر شکاف انرژی و مقداری برابر با ۳/۵ الکترون ولت خواهیم بود. به دلیل آن که PVA دارای خواص قابل توجه دی‌الکتریکی می‌باشد به محض جانشانی نانو ذرات تیتانیوم در PVA نیرویی از مرکز به سمت خارج ذرات وارد می‌کند که باعث القای یک میدان قطبی الکتریکی بر نانو ذرات TiO_2 می‌شود.

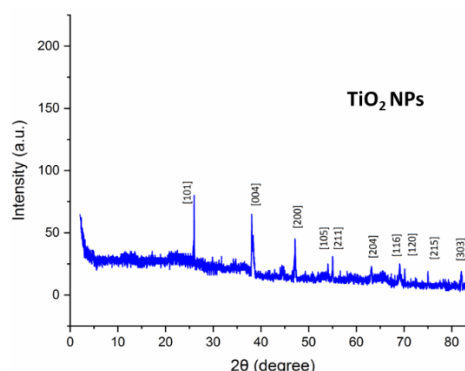
نیروی اعمالی توسط پلیمر PVA در نانو ذرات TiO_2 دارای قدرت کافی برای جداسازی ترازهای انرژی نانو ذرات تیتانیوم خواهد داشت که با نام اثر کوانتومی اشتراک شناخته می‌شود.



شکل 3-a: طیف سنج مرئی نانو ذرات TiO_2 خالص و ترکیب شده با ۲ و ۴ درصد وزنی

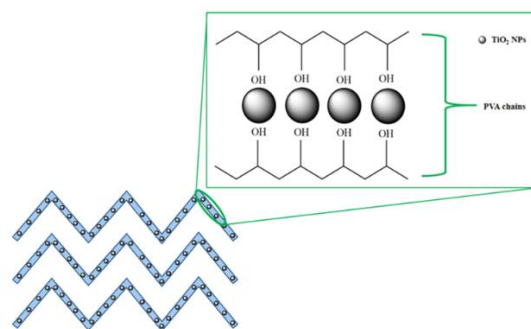
وینیل الکل به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

برای مشخصه‌یابی مواد تهیه شده از طیف سنج مرئی (JascoV530) و پراش پرتو X (XRD) (PHILIPS-PW1730) استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز پراش پرتو X در شکل (۱) نانو ذرات TiO_2 تهیه شده همگی در فاز آناتاز قرار دارند که صفحات مشخصه کریستالی آن عبارتند از: (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) [۶].



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X نانو ذرات TiO_2

شکل (۲) نحوه‌ی قرارگیری نانو ذرات TiO_2 در ماتریس پلیمری PVA را نشان می‌دهد که از طریق گروه‌های هیدروکسید خود، با نانو ذرات TiO_2 برهم‌کنش کرده و آن‌ها را در جای خود ثابت نگه داشته است و یک زنجیره را تشکیل داده‌اند.



شکل ۲: طریقه جانشانی نانو ذرات TiO_2

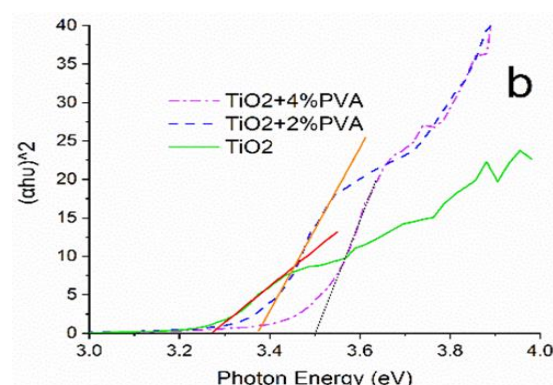
شکل‌های (3-a) و (3-b) به ترتیب نشانگر طیف جذبی در ناحیه مرئی (از طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) را نشان

نتیجه گیری

در این پژوهش نانو ذرات TiO_2 و نانو کامپوزیت‌های PVA@TiO_2 به روش سل-ژل تهیه شدند. پس از پوشاندن نانو ذرات TiO_2 توسط پلیمر PVA در سطوح انرژی آن‌ها مختل و همچنین شکاف انرژی افزایش پیدا کرده است. ماهیت دی‌الکتریک پلیمر PVA باعث ایجاد نیرویی برون‌گرا بر روی الکترون‌های آزاد نانو ذرات TiO_2 می‌شود. با توجه به ارتباط میان ضریب شکست و قطبش مولکولی، سطوح انرژی TiO_2 به چندین تراز انرژی کوچک‌تر تقسیم می‌شود که این پدیده به عنوان اثر اشتراک شناخته می‌شود. بنابراین، پوشش سطحی نانو ذرات TiO_2 با پلیمر PVA برای ایجاد آسان اثر اشتراک بسیار مفید خواهد بود و ویژگی‌های نوری و الکتریکی مطلوبی را به TiO_2 القا می‌کند.

مرجع ها

- [1] جلال حاجی حسینی، فاطمه میرجلیلی، مروری بر اکسید تیتانیم روش‌های تولید و کاربردها، اولین همایش سراسری توسعه پایدار در نانو مواد نانو ساختار و نانو تکنولوژی، ۱۳۹۵.
- [2] H.J. Leong, S.G. Oh, "Preparation of antibacterial TiO_2 particles by hybridization with azelaic acid for applications in cosmetics", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 66, pp. 242-247, 2018.
- [3] D. Lin, Y. Yang, J. Wang, W. Yan, Z. Wu, H. Chen, Q. Zhang, D. Wu, W. Qin, Z. Tu, "Preparation and characterization of TiO_2 -Ag loaded fish gelatin-chitosan antibacterial composite film for food packaging", pp.123-133, 2020.
- [4] T.K. Pathak, R.E. Kroon, V. Craciun, M. Popa, M.C. Chifiriuc, H.C. Swart, "Influence of Ag, Au and Pd noble metals doping on structural, optical and antimicrobial properties of zinc oxide and titanium dioxide nanomaterials", Heliyon 5, 2019.
- [5] A. Maurya, P. Chauhan, "Synthesis and characterization of sol-gel derived PVA-titanium dioxide (TiO_2) nanocomposite", Polym. Bull, 68, pp. 961-972, 2012.
- [6] A. V. Vorontsov, S. V. Tsybulya, "Influence of Nanoparticles Size on XRD Patterns for Small Monodisperse Nanoparticles of Cu^0 and TiO_2 Anatase", Ind. Eng. Chem. Res, pp. 2526-2536, 2018.



شکل 3-b: شکاف انرژی محاسبه شده برای نانو ذرات TiO_2 خالص و ترکیب شده با ۲ و ۴ درصد وزنی به روش تاک

اثر اشتراک پدیده‌ای طبیعی و عام الوقوع در برهم‌کنش ذرات با یک میدان الکتریکی قوی می‌باشد که آن میدان الکتریکی توانایی جداسازی ترازهای انرژی آن ذره را داشته باشد. بنابراین مشاهده اثر اشتراک با لیزرهای قوی امکان پذیر خواهد بود. این فرآیند را می‌توان با روش‌های اصلاح سطح که در مقاله‌ی ما به کار گرفته شد بدون استفاده از چنین لیزرهایی مشاهده کرد.

به محض برخورد نور با نانو ذرات TiO_2 اصلاح شده با PVA به دلیل جهت‌گیری متفاوت ممان دوقطبی در نانو ذرات TiO_2 و به دلیل میدان الکتریکی اعمالی از سوی PVA تجمع بار در نانو ذرات TiO_2 در یک سو باعث افزایش شکاف انرژی میان حالت پایه و حالت برانگیخته می‌شود که در نهایت این امر موجب جابجایی لبه جذب نانو ذرات TiO_2 می‌شود. این پتانسیل اختلالی اعمال شده به دلایل فوق الذکر را می‌توان به پاسخ طبیعی نانو ذرات TiO_2 تحت شرایط فراهم آورده شده ارتباط داد. هم‌چنین رابطه‌ای میان ضریب شکست و قطبش مولکولی بدان صورت وجود دارد که قطبش مولکولی بیشتر منجر به جدایی بیشتر زیر ترازها خواهد شد که این موضوع در مورد جدایی ترازهای نانو ذرات TiO_2 مزید بر علت خواهد بود.