



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



بررسی خواص اپتیکی فیلم نازک نانوکامپوزیت گرافن-نقره/پلی وینیل کلراید در ناحیه طول موج فرابنفش - مرئی

نرگس محمدی پور سعادت آبادی^۱، محمدرضا ناطقی^۲ و محمود برهانی زرنندی^۱

^۱گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

^۲گروه تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد

چکیده - در این مقاله، با استفاده از روش محلول سازی، نانوکامپوزیت گرافن-نقره/پلی وینیل کلراید تهیه شده است. سپس، با بررسی نتایج حاصل از طیف های عبور و انعکاس در ناحیه طول موج فرابنفش - مرئی، ضرایب اپتیکی فیلم های نازک شامل ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست، گاف اپتیکی، رسانایی اپتیکی و ضریب دی الکتریک محاسبه شدند. گاف اپتیکی پلیمر خالص حدود ۳/۷۹ الکترون ولت به دست آورده شد. در نهایت، مشاهده شد که افزودن نانوذرات پرکننده به ماتریس پلیمر گاف اپتیکی پلیمر را تقریباً ۲۰ درصد کاهش می دهد.

کلید واژه - ضریب شکست، گاف اپتیکی، لایه های گرافن، نانوذرات نقره، نانوکامپوزیت.

Investigation of the optical properties of the graphene-Ag/Poly(vinyl chloride) nanocomposite thin film in the UV-Visible wavelength region

Narges Mohammadi pour saadatabadi¹, Mohammadreza Nateghi², Mahmoud Borhani zarandi¹

¹Atomic and Molecular Group, Physics Department, Faculty of Sciences, University of Yazd, Yazd

²Analytical chemistry, Department of chemistry, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd, Yazd

Abstract- In this paper, the graphene-Ag/Poly(vinyl chloride) nanocomposite has been prepared by a solution method. Then, the optical constants such as absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, optical band gap (E_g), optical conductivity and dielectric constant were calculated by considering the results of reflectance and transmittance spectra in the UV-Visible wavelength region. The optical band gap of the pure polymer was obtained about 3.79 eV. Finally, it was observed that, adding filler nanoparticles to the polymer matrix reduces the optical band gap of the polymer about 20%.

Keywords: Optical band gap, Graphene sheets, Refractive index, Silver nanoparticles.

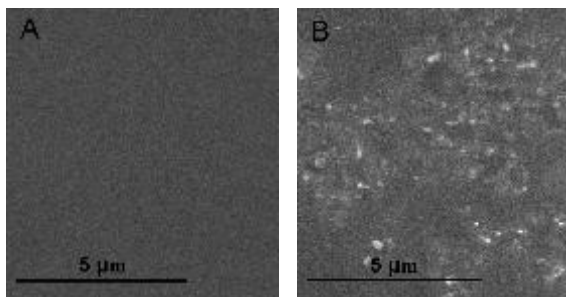
۱- مقدمه

امروزه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل وسعت کاربردهای صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. پلی وینیل کلراید (پی وی سی) یکی از پلیمرهای پلاستیکی تجاری مهم است که به علت ویژگی‌هایی چون هزینه‌ی کم، پایداری شیمیایی و استریل‌پذیری در زمینه‌های مختلفی چون تجهیزات پزشکی، صنایع بسته‌بندی و کابل‌های عایق بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲]. از بین نانو پرکننده‌های کربنی گرافن به خاطر ویژگیهای جالب نظیر مقادیر بالای رسانایی گرمایی و الکتریکی و هزینه‌های پایین تولید، در مقایسه با نانو لوله‌های کربنی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳]. گرافن یک تک لایه از اتم‌های کربن است، که دارای یک ساختار کریستالی شش گوشه‌ی متراکم می‌باشد و می‌توان آن را به صورت یک نانولوله‌ی کربنی باز شده یا یک مولکول فولرین غول‌پیکر مسطح تجسم کرد. گرافن را می‌توان در مقادیر زیاد از گرافیت استخراج نمود. علاوه بر نانوپرکننده‌های مبتنی بر کربن نانوذرات فلزات نجیب نظیر نقره و طلا نیز توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات نقره محدوده‌ی وسیعی از کاربردها نظیر فیلترهای رنگی، سوئیچ‌ها و سنسورهای اپتیکی را به خود اختصاص داده‌اند [۴]. در این مقاله از بین روش‌های متداول ساخت نانوکامپوزیت‌ها از روش محلول‌سازی استفاده گردید، زیرا لایه‌های گرافن در حلال‌های آلی به خوبی پراکنده می‌شوند و نانوذرات نقره نیز در این فاز سنتز شده‌اند. در این مقاله به بررسی خواص اپتیکی فیلم نازک نانوکامپوزیت پلیمری و مقایسه‌ی آن‌ها با پلیمر خالص می‌پردازیم.

۲- بخش تجربی

جهت آماده‌سازی فیلم نازک نانوکامپوزیت گرافن-نقره/پلی وینیل کلراید، ابتدا نانوذرات نقره در فاز آلی سنتز شدند. در این تحقیق فاز آلی دی میتل فرم‌آمید انتخاب شد که هم محیط واکنش است و هم یک احیاکننده‌ی ضعیف که نقره را از نمک نقره احیا می‌کند. لایه‌های گرافن با استفاده از آلتراسونیک مستقیم گرافیت در محیط اسیدی در حضور سورفکتانت مناسب سنتز شدند و با استفاده از فرآیند آلتراسونیک در فاز آلی نانوذرات نقره بین لایه‌های گرافن محاط شدند. در نهایت

با استفاده از روش محلول‌سازی نانوکامپوزیت ذکر شده به صورت فیلم نازک تهیه گردید. طیف‌های عبور و انعکاس از فیلم‌های نازک پلیمر خالص و فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۱/۷ درصد وزنی نانوذرات پرکننده، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Cintera 101 در ناحیه‌ی طول موجی ۸۰۰ - ۲۰۰ نانومتر گرفته شد. با استفاده از نتایج این طیف‌ها محاسبات اپتیکی انجام شد. تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها جهت مقایسه‌ی سطح آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل نانوذرات رسانا به رنگ روشن‌تری در فاز ماتریس قابل مشاهده هستند.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (A) از سطح فیلم پلیمری خالص، (B) از سطح فیلم نانوکامپوزیت

۳- محاسبه‌ی ضرایب اپتیکی

با استفاده از داده‌های مربوط به طیف‌های عبور و انعکاس گرفته شده ضریب جذب مربوط به فیلم‌ها از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود [۵]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (1)$$

در این رابطه α ضریب جذب، d ضخامت فیلم و T میزان عبور نور از فیلم می‌باشد. ضریب خاموشی به صورت، اندازه‌ی کسری از اتلاف نور که در پراکندگی و جذب در یکای فاصله از محیط انتشار تعریف می‌شود از معادله‌ی زیر به دست می‌آید [۵]:

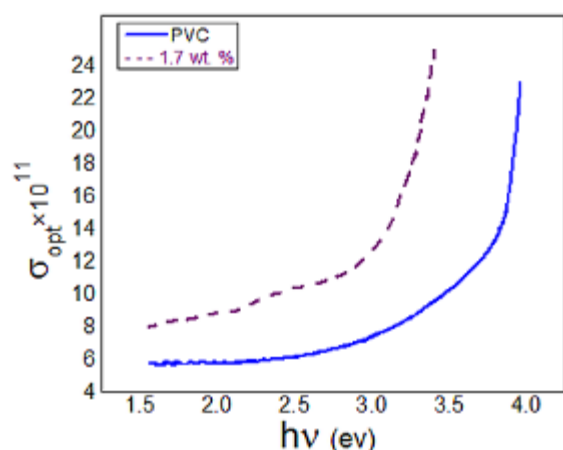
$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (2)$$

در این رابطه، α ضریب جذب و λ طول موج فوتون فرودی می‌باشد. نمودار ضریب خاموشی برحسب طول موج مربوط به فیلم‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. وارد کردن نانو ذرات در بافت پلیمر سبب افزایش پراکندگی و اتلاف بیشتر نور می‌شود در نتیجه نانوکامپوزیت ضریب خاموشی بزرگتری در مقایسه با پلیمر خالص نشان داده است.

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha mc}{4\pi} \quad (4)$$

در رابطه‌ی فوق α ضریب جذب، n ضریب شکست و c سرعت نور در خلأ می‌باشد.

مطابق شکل ۴ رسانایی اپتیکی نانوکامپوزیت بزرگتر از رسانایی اپتیکی پلیمر خالص به دست آمده است. این اختلاف با توجه به جذب بالای نانوکامپوزیت و تأثیر بیشتر ضریب α در رابطه‌ی (۴) قابل توجیه است.

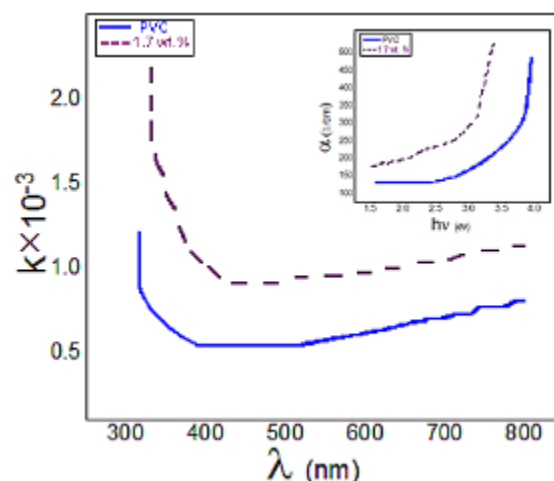


شکل ۴: منحنی تغییرات رسانایی اپتیکی برحسب انرژی فوتون فرودی

ضریب جذب و انرژی فوتون با رابطه‌ی زیر به هم مربوط می‌شوند [۵]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

در رابطه‌ی فوق نمای n و A اعداد ثابت، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس فوتون فرودی و E_g گاف اپتیکی هستند. نمای n به نوع گذار بستگی دارد و فرآیند گذار اپتیکی را تعیین می‌کند. n می‌تواند مقادیر $\frac{1}{2}$ ، 2 ، $\frac{3}{2}$ و 3 را به خود اختصاص دهد. هر یک از این اعداد نشان‌دهنده‌ی گذار خاصی می‌باشند. مقادیر $\frac{1}{2}$ و $\frac{3}{2}$ به ترتیب، متناظر با گذارهای الکترونی مجاز مستقیم و ممنوع مستقیم هستند. مقادیر 2 و 3 به ترتیب، متناظر با گذارهای الکترونی مجاز غیر مستقیم و ممنوع غیر مستقیم هستند. منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی در شکل ۵ نشان داده شده است.

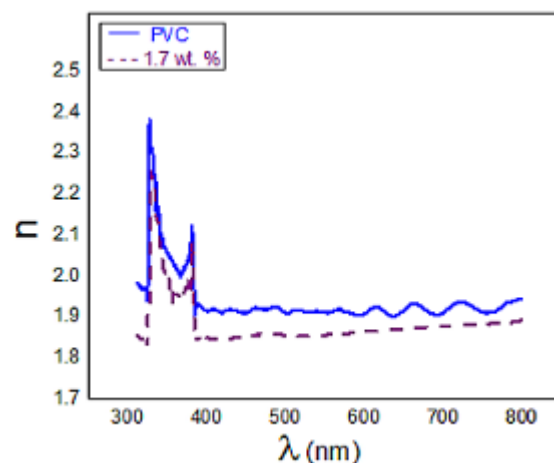


شکل ۲: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای فیلم‌های پلیمری خالص و نانوکامپوزیت آن

ضریب شکست مربوط به فیلم‌های نازک با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود [۵]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

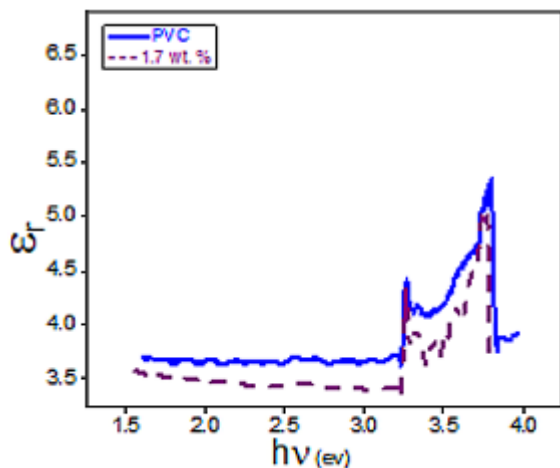
در این رابطه R نور منعکس شده از فیلم‌ها، k ضریب خاموشی و n ضریب شکست است. مطابق شکل ۳ میزان ضریب شکست نانوکامپوزیت از ضریب شکست پلیمر خالص کمتر به دست آمده است.



شکل ۳: منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای فیلم پلیمری خالص و نانوکامپوزیت

این کاهش را با توجه به ارتباط بین ضریب شکست و چگالی محیط انتشار می‌توان توجیه کرد. ضریب اپتیکی دیگری که محاسبه می‌شود، رسانایی اپتیکی است که با رابطه‌ی زیر توصیف می‌شود [۵]:

شده است.



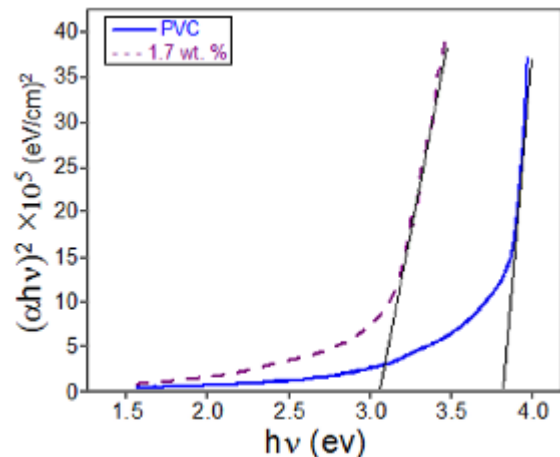
شکل ۷: نمودار تغییرات بخش حقیقی ضریب دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون برای فیلم‌های پلیمری

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله ضرایب اپتیکی فیلم نازک نانوکامپوزیت، حاوی ۱/۷ درصد وزنی نانوذرات پرکننده‌ی گرافن - نقره، با ماتریس پلیمری پی وی سی محاسبه شده است. این مقادیر را با مقادیر متناظر فیلم پلیمری خالص مقایسه نمودیم. در هر مرحله از محاسبات تأثیر نانوذرات پرکننده بر ضرایب اپتیکی بررسی شد.

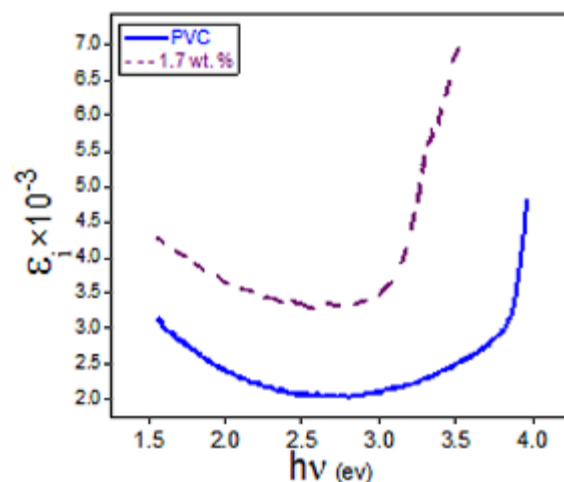
مراجع

- [1] Y.P. Mamunya, Y.V. Muzychenko, E.V. Lebedev, G. Boiteux, G. Seytre. *PTC Effect and Structure of Polymer Composites Based on Polyethylene / Polyoxy methylene Blend Filled With Dispersed Iron*. **Pol. Eng. and Sci.**- P. 34. 2007.
- [2] L. Madaleno, J. S. -Thomsen, J. C. Pinto. *Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding*. **Com. Sci. and Tech.**- P.804.2010.
- [3] M. A. M. Khan, S. Kumar, M. Ahamed, S. A. Alrokayan And M. S. AlSalhi. *Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their films*. **Nano. Res. Let.**-P.1.2011.
- [4] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee. *Recent advances in graphene based polymer composites*. **Prog. Polym. Sci.** 35 (2010) 1350-1375
- [5] V. R. Kumar, P. R. S. Wariar, J. Koshy. *Optical properties of the complex perovskite ceramic oxide Ba₂YZrO_{6-d}*. **Cryst. Res. Technol.**-P.619. 2010.



شکل ۸: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای دو نمونه‌ی پلیمر خالص و نانوکامپوزیت

با رسم خط مماس بر منحنی معادله‌ی (۵) مطابق با شکل ۵، گاف اپتیکی برای پلیمر خالص ۳/۷۹ الکترون ولت و برای نمونه‌ی نانوکامپوزیت ۳/۰۴ الکترون ولت به‌دست می‌آید. تأثیر نانوذرات نقره-گرافن به صورت بهبود تقریباً ۲۰ درصدی در گاف اپتیکی نمونه‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۹: نمودار تغییرات بخش موهومی ضریب دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون

ضریب دی الکتریک پارامتر اپتیکی مهم دیگری است که از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) \quad (6)$$

بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب دی الکتریک از روابط زیر به دست می‌آیند [۵]:

$$\epsilon_r = n^2 - k^2, \quad \epsilon_i = 2nk \quad (7)$$

نمودارهای بخش‌های موهومی و حقیقی ضریب دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون در شکل‌های ۶ و ۷ آورده