

مطالعه غیرخطی اپتیکی مرتبه سوم نانوکامپوزیت اکسید گرافن- نیتروژن

فهیمه ابری نائی^۱ | سلیمه کیمیماگر^{۲*}

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق، تهران

^۲ آزمایشگاه تحقیقاتی نانو، گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران

► s_kimiagar@iauctb.ac.ir

چکیده: نانوکامپوزیت اکسید گرافن آلاینده با نیتروژن به روش هیدروترمال ساخته شد که در آن از اوره به عنوان عامل کاهنده استفاده شد. کاهش اکسید گرافن توسط نیتروژن با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مرئی- فرابنفش، و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز تأیید شد. فاصله بین صفحات گرافن و گاف انرژی به ترتیب با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه X و طیف سنجی مرئی- فرابنفش اندازه گیری شد و افزایش فاصله بین صفحات و نیز پهن شدگی جزئی گاف انرژی در نتیجه افزایش نیتروژن را نشان داد. برای اولین بار پذیرفتاری اپتیکی غیرخطی نانوکامپوزیت اکسید گرافن- نیتروژن توسط چیدمان روبش Z- محاسبه شد و غیرخطی (Nonlinearity) اپتیکی مرتبه سوم را تأیید کرد. پذیرفتاری اپتیکی غیرخطی از مرتبه 10^{-6} esu محاسبه شد که نشان دهنده قابلیت بالای این نمونه برای کاربرد در وسایل اپتوالکترونیک است.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت اکسید گرافن آلاینده با نیتروژن، چیدمان روبش Z-، خواص اپتیکی غیرخطی

۱ مقدمه

ماده به علت دارا بودن خواص نادر و کمیاب در سال های اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. از جمله این موارد می توان به خواص منحصر به فرد مکانیکی، حرارتی، نوری و الکتروشیمیایی آن اشاره کرد [۵-۱]. حضور گروه های عاملی هیدروکسیل و اپوکسید در دو طرف صفحه و لبه های گرافن به تقویت خاصیت آبدوستی گرافن کمک می کند و باعث انحلال بهتر گرافن در آب و حلال های آلی می شود.

گرافن به علت دارا بودن الکترون های آزاد رسانندگی الکتریکی بالایی دارد و می توان با ترکیب آن با موادی مانند پلیمرها و سرامیک ها به بهبود خواص الکتریکی و مکانیکی آن کمک کرد. به دلیل وجود پیوند کووالانسی در گرافن، از این ماده در دستگاه های زیست فناوری و دارورسانی می شود چرا که قادر است با بافت ها پیوند کووالانسی مناسبی برقرار کند.

امروزه روش های متنوع زیادی برای سنتز اکسید گرافن و تبدیل آن به گرافن وجود دارد که از متداول ترین آن ها

امروزه دانشمندان در همه جای دنیا به دنبال یافتن مواد جدیدی هستند که دارای کارایی بالایی در اپتوالکترونیک باشند. کاربردهای اپتیکی غیرخطی در اپتوالکترونیک بر کسی پوشیده نیست. در دو دهه گذشته مواد غیرخطی زیادی با پتانسیل کاربرد در اپتیکی غیرخطی معرفی شده اند اما، هر یک از این مواد دارای محدودیت هایی جهت کاربردهای عملی در دستگاه های اپتوالکترونیک هستند. از جمله محدودیت های موجود سمی بودن، قیمت بالای مواد اولیه، مشکل بودن مراحل ساخت و ایجاد مشکل در وارد کردن این مواد به دستگاه های اپتوالکترونیک است. محققان به دنبال کشف موادی با قابلیت اپتیکی غیرخطی بالا و کارایی موثر و علاوه بر این ارزان بودن و پایداری در دستگاه های اپتوالکترونیک جهت استفاده در کاربردهای عملی هستند.

گرافن ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن است که با پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده اند و در یک پیکربندی شش ضلعی مسطح کنار هم قرار گرفته اند. این

یون (DI) γ در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی حل شد. در مرحله بعد ۵ گرم اوره به کندی و در مدت نیم ساعت به محلول اضافه شد. سپس محلول حاصل به یک اتوکلاو عایق بندی شده با تفلون منتقل شد و به مدت ۶ ساعت در دمای 180°C حرارت داده شد. سپس به طور طبیعی تا دمای اتاق سرد شد. نانو کامپوزیت N-GO توسط سانتریفیوژ جمع آوری شد و چندین مرتبه با آب بدون یون شستشو داده شد. ماده حاصل به مدت سه ساعت در خلأ و در دمای 80°C خشک شد. شکل ۱ اتوکلاو و نمونه نهایی ساخته شده را نشان می دهد.



شکل ۱: اتوکلاو و نانو کامپوزیت N-GO سنتز شده به روش هیدروترمال.

ساختار نانو کامپوزیت N-GO جهت آنالیز پراش پرتوی X استفاده شد. این آزمایش با استفاده از یک پراش سنج پودر Philips X'Pert PRO Holo مدل $\text{CuK}\alpha$ در مد اسکن θ - 2θ انجام شد. علاوه بر این، میکروسکوپ الکترونی روبشی 30 kV مدل VEGA/TESCAN, XMU جهت مشاهده مورفولوژی نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. میزان جذب و عبور نمونه با دستگاه طیف سنج UV-VIS مدل Perkin-Elmer اندازه گیری شد. اندازه گیری های FTIR با استفاده از طیف سنج FTIR-410 Jasco و در بازه عدد موج $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

روش آزمایش

در روش روبش Z- از چیدمانی مطابق شکل ۲ استفاده شد. لیزر به کار رفته یک لیزر Nd:YAG با طول موج 532 nm ، فرکانس 200 Hz ، و پهنای پالس 10 ns است. این لیزر پیش از این در محاسبه پارامترهای اپتیک غیرخطی نمونه های

می توان به روش های رشد هم بافته، پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی، رسوب بخار شیمیایی (CVD)، شکافتن نانولوله های کربنی و روش های شیمیایی اشاره کرد [۶-۱۱]. آلیش گرافن با نیتروژن به عنوان روشی ساده و موثر برای بهبود ساختار الکترونی آن پذیرفته شده است [۶]. نیتروژن به دلیل اندازه اتمی و پیوندهای ظرفیت قوی شباهت زیادی به اتم های کربن دارد و می تواند به عنوان آلیش به شبکه اکسید گرافن افزوده شود.

گزارش هایی در رابطه با خواص ساختاری و اپتیکی نانو کامپوزیت های اکسید گرافن آلییده با نیتروژن (N-GO) وجود دارد، اما بنابر اطلاعات نویسندگان تنها یک گزارش در زمینه بررسی خواص اپتیک غیرخطی N-GO منتشر شده است که فقط به بررسی جذب غیرخطی این ساختار پرداخته است [۱۲]. تاکنون هیچ گزارشی در ارتباط با مطالعه شکست غیرخطی N-GO منتشر نشده است. در این کار تکنیک روبش Z^{-1} برای بررسی شکست و جذب غیرخطی نانو کامپوزیت N-GO مورد استفاده قرار گرفته است. نانو کامپوزیت N-GO به روش هیدروترمال و با استفاده از اوره که چشمه ای فراوان و ارزان از نیتروژن است، ساخته شد و خواص ساختاری و اپتیکی آن به کمک آنالیزهای پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS)، و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

مواد اولیه از شرکت آزمایشگاهی مرک خریداری شد. اکسید گرافن از روش اصلاح شده هامر تهیه شد که در کار قبلی نویسنده جزئیات آن به تفصیل بیان شده است [۱۳]. نانو کامپوزیت N-GO به روش هیدروترمال سنتز شد. به این منظور 80 میلی گرم اکسید گرافن با 50 میلی لیتر آب بدون

^۱ Z-scan

^۲ X-Ray Diffraction

^۳ Scanning Electron Microscopy

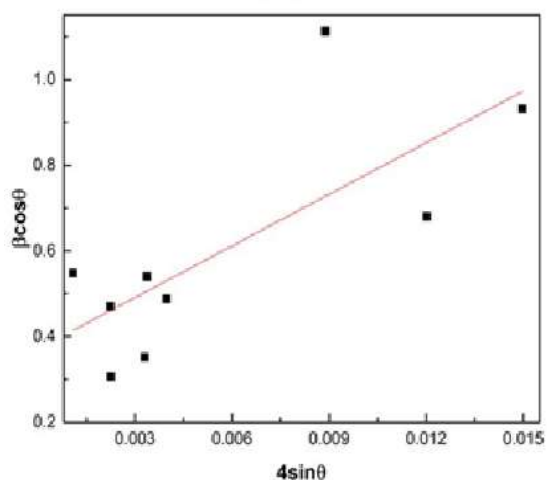
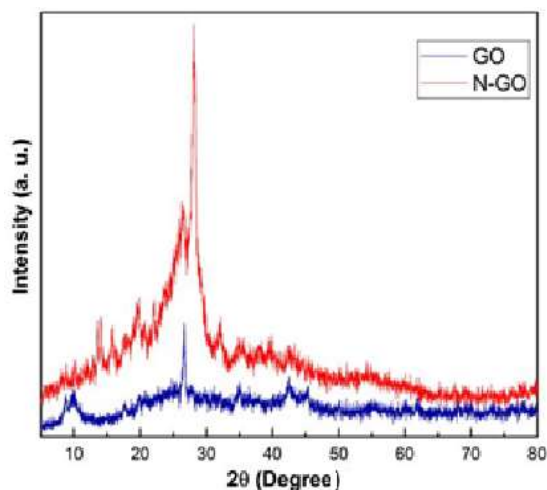
^۴ UV-Visible Spectroscopy

^۵ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۶ Merck

^۷ Deionized water

شده است. این قله منطبق بر صفحه (۰۰۲) و معادل یک فاصله بین صفحه ای در حدود $0/33$ نانومتر است. با اضافه کردن نیتروژن این قله از محدوده ۲۱ تا ۳۱ درجه پهن شدگی پیدا می کند که این پهن شدگی ناشی از ماهیت آمورف نمونه است. به علاوه حضور این قله پهن نشان دهنده ترمیم برهم کنش واندروالس بین کربن های روی صفحات گرافن است که در نتیجه کاهش اکسید گرافن روی می دهد [۱۶، ۱۷].

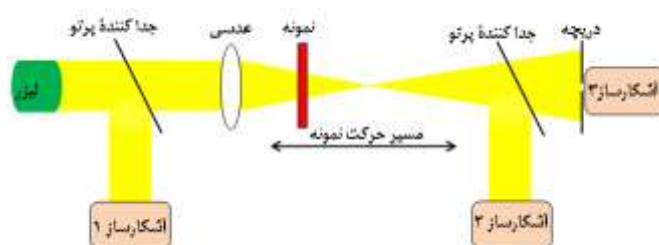


شکل ۳: طیف پراش پرتوی X اکسید گرافن و نمودار ویلیامسون-هال برای تعیین اندازه بلوری و کرنش نانوکامپوزیت N-GO سنتز شده به روش هیدروترمال.

اندازه بلوری متوسط و کرنش^۱ بین شبکه ای برای نانوکامپوزیت N-GO به روش ویلیامسون-هال^۲ محاسبه شد [۱۸]. در این

Strain^۱
Williamson-Hall plot^۲

نانوساختار هیدروکسید منیزیم و نیز نانوساختارهای میکروساختارهای منیزیم-اکسید منیزیم به کار گرفته شد [۱۴، ۱۵]. مطابق شکل باریکه لیزر ابتدا توسط یک شکافنده به دو قسمت تقسیم می شود. توان بخش اول باریکه توسط آشکارساز اول ثبت می شود. بخش دوم از این باریکه لیزر از نمونه ای که در راستای محور Z جابجا می شود، عبور می کند و توسط آشکارساز دوم به ثبت می رسد. توان رسیده به این آشکارساز داده های عبور روبش Z-دریچه باز را در سیستم ثبت می کند. آشکارساز سوم توان عبوری از نمونه را پس از گذر از یک دریچه ثبت می کند و به همین دلیل داده های ثبت شده توسط این آشکارساز، عبور روبش Z-دریچه بسته نامیده می شوند.



شکل ۲: نمای از چیدمان آزمایشگاهی روبش Z-

با جابجایی نمونه، شدت پالس تابیده شده به نمونه به صورت تابعی از Z تغییر می کند. بنابراین می توان داده های به ثبت رسیده توسط آشکارسازهای دوم و سوم را بر حسب مکان نمونه، Z، رسم کرد و پارامترهای اپتیک غیرخطی را با استفاده از روابط موجود اندازه گیری کرد.

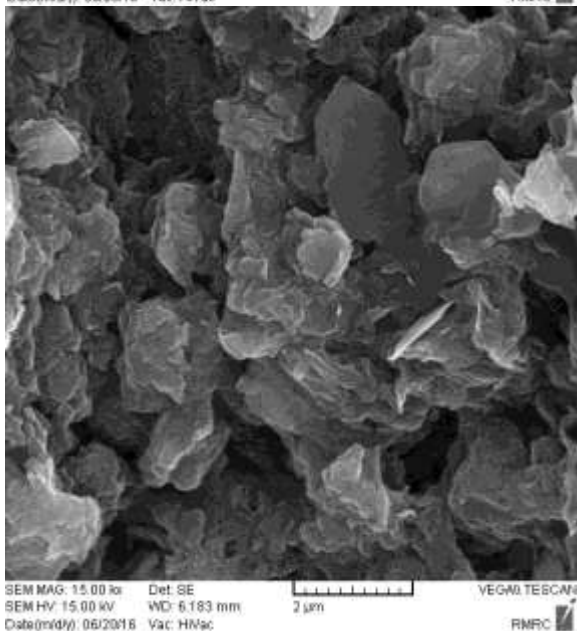
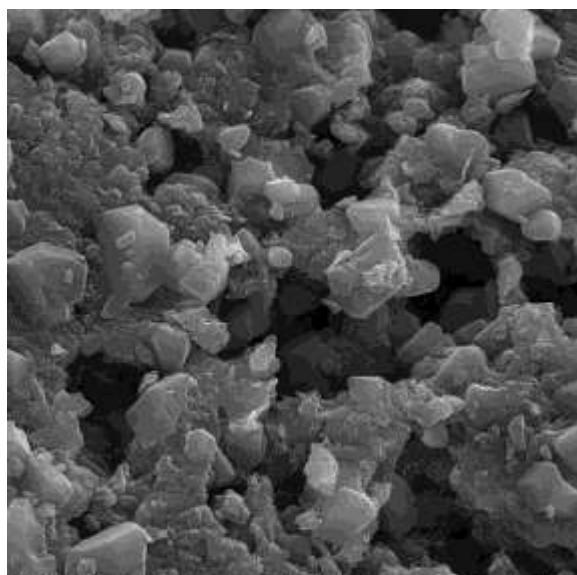
۳ نتایج و بحث

بررسی های ساختاری

شکل ۳ الگوی پراش پودر پرتوی X نانوکامپوزیت N-GO سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می دهد. جهت مقایسه بهتر طیف پراش X اکسید گرافن خالص نیز نشان داده شده است. در طیف XRD اکسید گرافن قله هایی در حدود $10/01$ و $8/79$ درجه وجود دارد که با اضافه کردن نیتروژن از شدت آن ها کاسته می شود. کاهش شدت این قله ها نشان دهنده کاهش اکسید گرافن در نتیجه افزایش نیتروژن است.

قله مهم دیگری که در الگوی پراش مشاهده می شود، قله مشخصه گرافیت هگزاگونال است و در حدود $26/63$ درجه واقع

که طیف جذب اکسید گرافن دارای دو قله مشخصه است. اولین قله شدید و در ۲۳۰ نانومتر واقع شده است و مرتبط با گذار $\pi-\pi^*$ پیوند دوگانه اتم های کربن $C=C$ است. دومین قله که با پیکان در شکل ۶ نشان داده شده است در محدوده ۲۳۰ نانومتر واقع شده است که ضعیف تر است و منطبق بر گذار $n-\pi^*$ پیوندهای $C=O$ اکسید گرافن است.

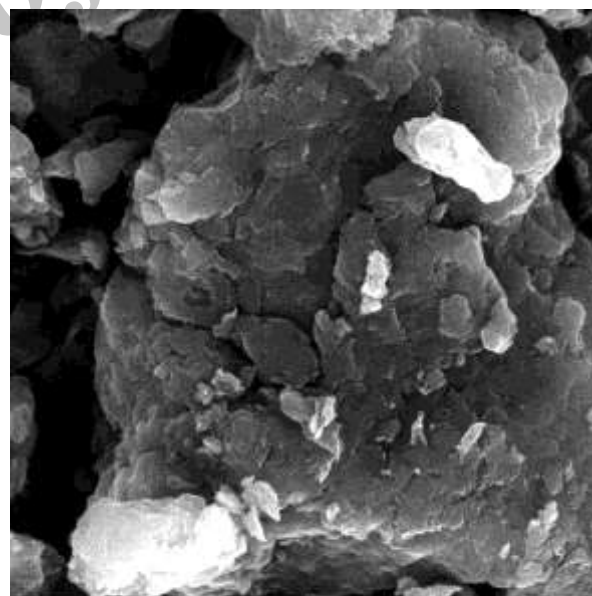


شکل ۵: تصاویر SEM نانوکامپوزیت N-GO.

مشاهده می شود که در طیف جذب N-GO یک جابجایی از ۳۳۰ nm به ۲۶۵ nm برای قله شدید وجود دارد که نشان دهنده کاهش اکسید گرافن در نتیجه آلیاژ با

روش نمودار حاصل ضرب پهنای قله در نیمه ارتفاع بیشینه (β) در کسینوس زاویه براگ مربوط به قله مورد نظر ($\beta \cos \theta$) محاسبه و بر حسب $4 \sin \theta$ رسم می شود. سپس یک خط به داده های به دست آمده برازش می شود. عرض از مبدأ این خط اندازه بلوری متوسط و شیب این خط انحراف از شبکه ایده آل در نتیجه افزایش آلیاژ را مشخص می کند. نمودار ویلیامسون-هال نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. اندازه بلوری متوسط و کرنش برای نانوکامپوزیت N-GO به ترتیب برابر با ۰/۴۱۵ نانومتر و ۴۰/۱۳ درصد به دست می آید که نشان دهنده افزایش فاصله بین صفحات گرافن در نتیجه آلیاژ نیتروژن است.

تصویر SEM ساختار اکسید گرافن در شکل ۴ نشان داده شده است. تصاویر SEM ساختار نانوکامپوزیت N-GO نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه سه تصویر SEM نشان می دهد که با افزایش نیتروژن به اکسید گرافن، ساختارهای پوسته پوسته ای تشکیل می شوند که نشان دهنده کاهش اکسید گرافن است و حذف گروه های اکسیژن از صفحات و لبه های اکسید گرافن که در نتیجه افزایش نیتروژن روی می دهد را تایید می کند.



شکل ۴: تصویر SEM اکسید گرافن.

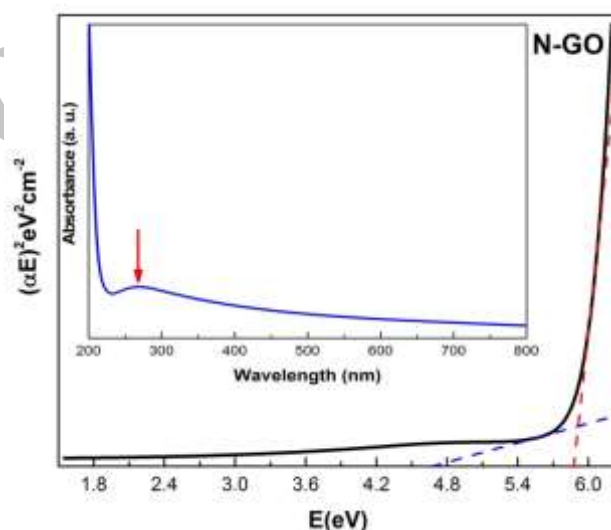
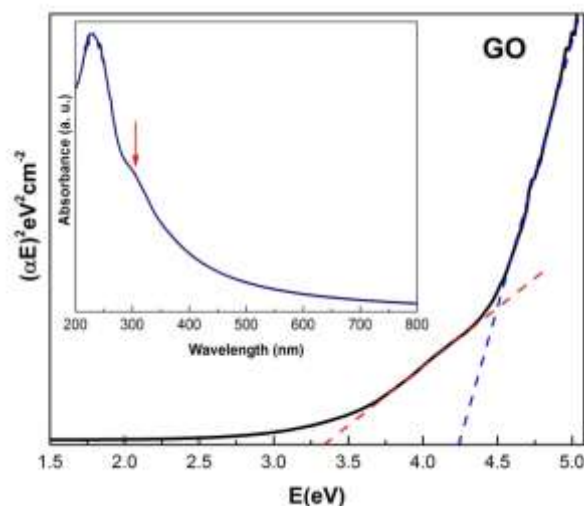
بررسی های اپتیکی خطی

طیف جذب مرئی-فرابنفش اکسید گرافن و نانوکامپوزیت N-GO در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می شود

قرار می‌گیرد. نمودار تائوک نمونه های اکسید گرافن و N-GO در شکل ۶ نشان داده شده است. رابطه تائوک به صورت $\alpha hv = A (hv - E_g)^n$ تعریف می‌شود که در آن hv انرژی باریکه فرودی بر حسب الکترون ولت، E_g گاف انرژی و A مقداری ثابت است. پارامتر n مشخص کننده ماهیت گذار است و برای نمونه های مورد بحث این مقدار 0.5 است. گاف انرژی با برون یابی خطی به نمودار تائوک به دست می‌آید. برای نمونه های مورد بررسی گاف انرژی ثابت نیست زیرا در این نمونه ها گاف انرژی به صورت تابعی از درجه اکسیداسیون یا میزان اکسیژن اضافه آن تعریف می‌شود و در نتیجه صفحات اکسید گرافن آمورف که دارای تراز اکسیداسیون غیریکنواخت هستند نمی‌توانند لبه جذب تیز در نمودار تائوک از خود نشان دهند. تحقیقات نشان داده است که گاف انرژی اکسید گرافن می‌تواند بین یک تا $4/5$ الکترون ولت باشد [۲۲]. با توجه به نمودار تائوک گاف انرژی برای نمونه اکسید گرافن بین $3/3$ تا $4/2$ الکترون ولت تغییر می‌کند. با افزایش نیتروژن به اکسید گرافن، محدوده تغییرات گاف انرژی بین $4/7$ تا $5/8$ است که یک پهن شدگی جزئی را نسبت به نمونه اکسید گرافن نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از اکسیداسیون ناهموار صفحات گرافن باشد [۲۳، ۲۴].

برای بررسی اثر آرایش نیتروژن بر روی شبکه اکسید گرافن آنالیز FTIR انجام شد. شکل ۷ طیف عبوری FTIR نمونه اکسید گرافن و N-GO را در محدوده عدد موجی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. نوار جذب پهن حول 3400 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی گروه OH است. وجود این قله در این محدوده طول موج نشان دهنده حضور ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه هیدروکسیل O-H است [۲۵]. این قله کاملاً پهن است و با افزودن نیتروژن به اکسید گرافن از ارتفاع و پهنای آن کاسته می‌شود و می‌تواند نشانه ای از کاهش اکسید گرافن در نتیجه آرایش نیتروژن باشد [۲۶]. قله مشاهده شده در 1624 cm^{-1} مربوط به مد کششی پیوند C=O است [۲۷]. قله پهن بین 1000 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} بیانگر وجود گروه های O=C-OH (کربوکسیل)، C-O-C (اپوکسی) و C-OH (هیدروکسیل)

نیتروژن است که در نتیجه ترمیم جفت شدگی π -شبکه اکسید گرافن کاهش یافته به وجود می‌آید. از طرفی قله ضعیف نیز با افزایش نیتروژن به اکسید گرافن حذف شده است که حذف گروه های اکسیژن از اکسید گرافن را تایید می‌کند [۱۹-۲۱].



شکل ۶: طیف جذب اکسید گرافن و N-GO. نمودار تائوک جهت محاسبه گاف انرژی رسم شده است.

ضریب جذب خطی اکسید گرافن و گرافن آلییده با نیتروژن با استفاده از رابطه $\alpha = 2.303A/t$ محاسبه شد که در این رابطه A جذب و t ضخامت نمونه است. ضریب جذب خطی در نمودار تائوک جهت محاسبه گاف انرژی و نیز محاسبه ضرایب شکست و جذب غیرخطی این نمونه مورد استفاده

conjugation'
Tauc plot'

$$q_0(z, t) = \beta I(z, r=0, t) L_{eff} = \frac{\beta L_{eff} I_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (2)$$

که در این رابطه $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ طول پرتو نامیده می شود که در آن ω قطر کمر پرتو و λ طول موج لیزر مورد استفاده در آزمایش روبش-Z است. با قرار دادن شعاع کمر پرتو که در این آزمایش ۲۹ میکرومتر است مقدار طول پرتو پرتو به صورت $z_0 = 4/96 \text{ mm}$ ، به دست می آید. شدت باریکه لیزر، $I_0 = 10^8 \text{ Wcm}^{-2}$ ، از تقسیم توان لیزر بر حاصل ضرب پهنای پالس در فرکانس در توان دوم قطر کمر پرتو در عدد π محاسبه می شود. L_{eff} طول موثر نمونه نامیده می شود و از رابطه زیر به دست می آید:

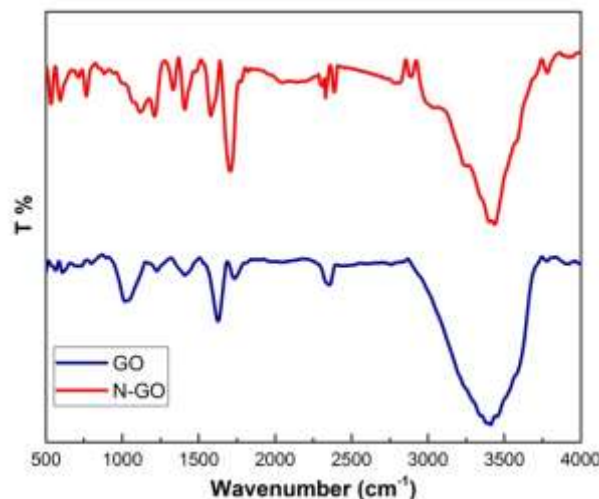
$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3)$$

که در این رابطه α ضریب جذب خطی و L ضخامت نمونه به کاررفته در آزمایش روبش-Z است که در این جا 1 mm است. α با استفاده از داده های طیف سنجی مرئی-فرابنفش در بخش قبل محاسبه شد. با جای گذاری ضریب جذب خطی در رابطه (۳)، طول موثر برای ساختارهای GO و N-GO به ترتیب برابر با $0/092$ و $0/094$ میلیمتر به دست می آید.

منحنی گذار به دست آمده از چیدمان دریچه باز روبش-Z برای ساختارهای GO و نانوکامپوزیت N-GO در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می شود که در هر دو مورد منحنی دارای یک کمینه گذردهی (دره) است. این خاصیت نشان دهنده ضریب جذب غیرخطی مثبت است که در نتیجه جذب اشباع معکوس به وجود می آید. در حالت جذب اشباع معکوس سطح مقطع جذب حالت برانگیخته در مقایسه با سطح مقطع جذب حالت پایه بزرگ است [۳۴].

نقاط دایره ای در شکل ۸ نشان دهنده مقادیر تجربی به دست آمده از آزمایش و منحنی پیوسته با استفاده از رابطه (۱) و با کمک نرم افزار اوربجین به داده ها برازش شده است. منحنی جذب دو فوتونی که به ازای $m=1$ در معادله (۱) به دست می آید بهترین برازش به داده ها را ارائه می دهد. با استفاده از برازش داده ها مقدار ضریب جذب غیرخطی برای

است [۲۸]. پیوند موجود در 2879 cm^{-1} به نوسانات کششی C-H نسبت داده می شود [۲۹]. در نانوکامپوزیت N-GO اتم های نیتروژن جای اتم های کربن قرار می گیرند. قله در فاصله 1200 cm^{-1} تا 1400 cm^{-1} به پیوند $C=N$ ، sp^3 مربوط می شود که آرایش نیتروژن را تایید می کند [۳۰، ۳۱]. همچنین قله در 2300 cm^{-1} به مد کششی $N\equiv C$ نسبت داده می شود [۳۲].



شکل ۷: طیف عبور FTIR نمونه اکسید گرافن و N-GO سنتز شده به روش هیدروترمال.

مطالعات اپتیکی غیر خطی

در آزمایش روبش-Z با دریچه باز که برای تعیین مقدار و علامت ضریب جذب غیرخطی، β ، مورد استفاده قرار می گیرد، داده های ثبت شده توسط آشکارساز دوم بر میانگین اولین و آخرین داده تقسیم می شود تا به یک بهنجار شود. سپس این داده ها بر حسب مکان نمونه رسم می شود [۳۳]. رابطه بین گذار رسیده به آشکارساز به صورت تابعی از Z به صورت زیر است:

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{\frac{m}{2}}} = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} + \frac{q_0^2}{3\sqrt{3}} - \dots \quad (1)$$

که در این رابطه نماد m مرتبه جذب چند فوتونی را نشان می دهد. به عنوان مثال $m=0$ مربوط به جذب تک فوتونی، $m=1$ برای جذب دو فوتونی، $m=2$ برای جذب سه فوتونی و ... مورد استفاده قرار می گیرد و داریم:

از بین این سه ناحیه حوزه های sp^2 در اکسید گرافن حضور ندارند در حالی که خوشه های sp^2 و بسترهای sp^3 هم در اکسید گرافن و هم در اکسید گرافن کاهش یافته حضور دارند. جزایر خوشه ای sp^2 گروه هایی از حلقه های آروماتیک هستند که در حین فرآیند اکسیداسیون و تشکیل اکسید گرافن از گرافیت تشکیل می شوند. پس از فرآیند کاهش، تغییری در خوشه های sp^2 ایجاد نمی شود در عوض در داخل بسترهای sp^3 ، حوزه های sp^2 با اندازه کوچک تر تشکیل می شود و رشد می کنند [۳۵].

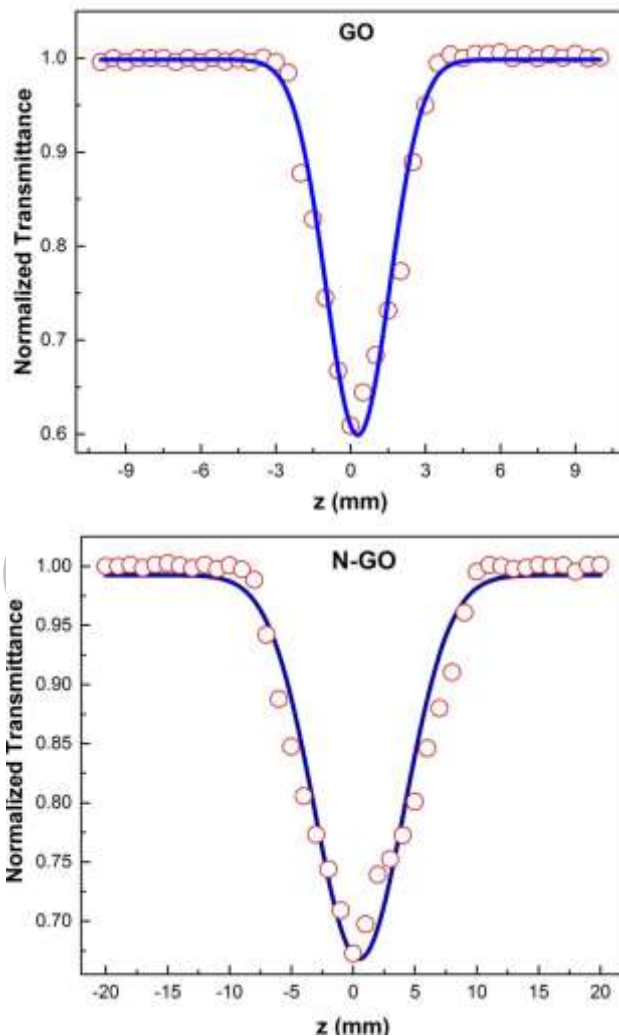
گاف نواری اپتیکی برای بسترهای sp^3 در حدود ۶ eV گزارش شده است [۳۶]. از طرفی برای خوشه های sp^2 مقدار گاف نواری در حدود ۰/۵ eV است. این در حالی است که مقدار گاف نواری حوزه های sp^2 بسته به اندازه آن ها متغیر و بین ۰/۶-۵ eV است [۳۵]. برای طول موج ۵۳۲ nm که در این کار مورد استفاده قرار گرفته است، انرژی لیزر ۲/۳ eV است که بالاتر از گاف نواری خوشه های sp^2 و پایین تر از گاف نواری بسترهای sp^3 قرار می گیرد. در حالی که انرژی لیزر تابیده شده به نمونه با گاف نواری حوزه های sp^2 قابل مقایسه است. از طرف دیگر جذب تک فوتونی در خوشه های sp^2 و جذب دو فوتونی در یک بستر sp^3 ایجاد می شود، اما جذب تک فوتونی و دو فوتونی هر دو در حوزه های sp^2 حضور دارند [۳۵]. در نتیجه با توجه به بررسی های گاف انرژی فوتون تابیده شده و نیز وجود جذب دوفوتونی در نمونه ها به نظر می رسد که حوزه های sp^2 که با کاهش اکسید گرافن ایجاد می شوند، منجر به افزایش در بزرگی ضریب جذب غیرخطی در نمونه N-GO نسبت به نمونه GO شده است.

قسمت موهومی پذیرفتاری اپتیکی غیرخطی مرتبه سوم نانوکامپوزیت N-GO توسط رابطه زیر با ضریب جذب غیرخطی ارتباط دارد:

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

که در آن λ طول موج لیزر، c سرعت نور در خلأ، n_0 ضریب شکست ماده موردنظر و ϵ_0 ثابت گذردهی خلأ است. با قراردادن مقادیر ثابت در رابطه (۴)، صورت ساده ای برای معادله فوق به دست می آید:

نمونه GO برابر با $\beta = 1/12 \times 10^{-9} cm/watt$ و برای نانوکامپوزیت N-GO برابر با $\beta = 9/0.3 \times 10^{-8} cm/watt$ به دست می آید که جهت مقایسه بهتر در جدول ۱ ثبت شده است. طول پراش ریلی، Z_0 ، به عنوان پارامتر دیگر برازش به دست می آید که با مقدار اندازه گیری شده از چیدمان رویش-Z سازگاری خوبی دارد.

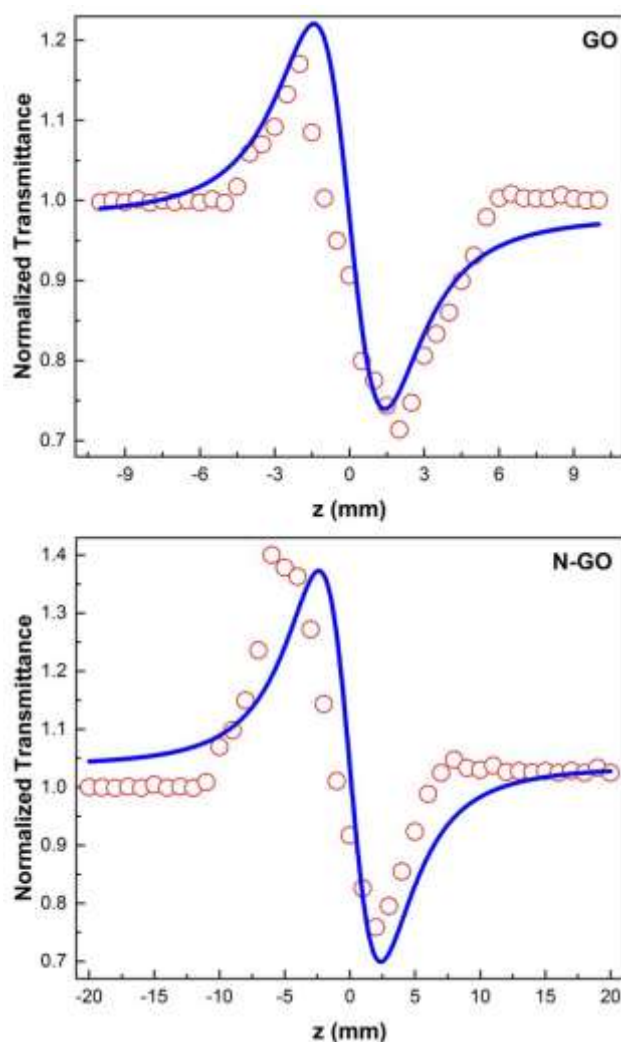


شکل ۸: منحنی درجه باز رویش-Z برای ساختارهای GO و نانوکامپوزیت N-GO. خطوط پر منحنی برازش شده به داده های تجربی را نشان می دهد.

در اکسید گرافن کاهش یافته سه ناحیه وجود دارد که عبارتند از: خوشه های sp^2 ، بسترهای sp^3 ، و حوزه های sp^2 .

Sp^2 cluster^{۱۲}
 Sp^3 matrix^{۱۳}
 Sp^2 domain^{۱۴}

داده های به دست آمده از چیدمان دریاچه بسته روبش-Z برای نمونه های GO و N-GO در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می شود که در هر دو مورد منحنی دارای یک بیشینه گذردهی قبل از کانون و به دنبال آن یک کمینه گذردهی پس از کانون است. این خاصیت نشان دهنده ضریب شکست غیرخطی منفی است و نشان می دهد هر دو نمونه شبیه به یک عدسی واگرا عمل می کند و این حالت در نتیجه خود واکانونی به وجود می آید [۳۴]. علاوه بر این، نتایج نشان می دهد که افزودن نیتروژن به اکسید گرافن تغییری در علامت ضریب شکست غیرخطی ایجاد نمی کند.



شکل ۹: منحنی دریاچه بسته روبش-Z برای نانوساختار GO و نانوکامپوزیت N-GO.

با استفاده از داده های منحنی دریاچه بسته روبش-Z و به کمک روابط (۶) و (۷) میتوان ضریب شکست غیرخطی را

$$\text{Im } \chi^3(\text{esu}) = 201.75n_0^2\lambda\beta(\text{cm/W}) \quad (5)$$

با استفاده از رابطه فوق قسمت موهومی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم برابر با $\text{Im } \chi^3 = 2/1 \times 10^{-10}$ esu برای GO و برای نانوکامپوزیت N-GO برابر با $\text{Im } \chi^3 = 1/6 \times 10^{-9}$ esu محاسبه می شود که در جدول ۱ ثبت شده است.

جدول ۱: پارامترهای اپتیک غیرخطی ساختارهای اکسید گرافن و نانوکامپوزیت اکسید گرافن-نیتروژن.

نمونه	GO	N-GO
β (cm/W)	$1/12 \times 10^{-9}$	$9/0.3 \times 10^{-8}$
n_2 (cm ² /W)	$1/0.1 \times 10^{-12}$	$3/9 \times 10^{-12}$
$\text{Im } \chi^{(3)}$ (esu)	$2/1 \times 10^{-10}$	$1/6 \times 10^{-9}$
$\text{Re } \chi^{(3)}$ (esu)	$4/3 \times 10^{-11}$	$1/6 \times 10^{-10}$
$\chi^{(3)}$ (esu)	$2/1 \times 10^{-10}$	$1/6 \times 10^{-9}$

آزمایش روبش-Z با دریاچه بسته برای تعیین مقدار و علامت ضریب شکست غیرخطی مورد استفاده قرار می گیرد [۳۳]. در این آزمایش داده های ثبت شده توسط آشکارساز سوم بر میانگین اولین و آخرین داده تقسیم می شود تا به یک بهنجار شود. سپس این داده ها بر حسب مکان نمونه رسم می شود. اختلاف فاز به وجود آمده به صورت زیر است:

$$\Delta\Phi_0 = \left(\frac{2\pi}{\gamma}\right)L_{eff}n_2I_0 \quad (6)$$

کمیتی که در این روش به راحتی قابل اندازه گیری است، فاصله بین گذارهای دره-قله به صورت:

$$\Delta T_{p-v} = 0/406(1-s)^{0/25}\Delta\Phi_0 \quad (7)$$

است که در این آزمایش در حالت دریاچه بسته $s=0/3$ محاسبه شده است و به صورت نسبت انرژی پالس عبوری از دریاچه به انرژی کل تعریف می شود. ΔT_{p-v} با استفاده از نمودار دریاچه بسته روبش-Z به دست می آید و با قراردادن در رابطه (۷)، مقدار $\Delta\Phi_0$ مشخص می شود. با قراردادن مقدار $\Delta\Phi_0$ در رابطه (۶) و با مشخص بودن شدت لیزر و طول موثر نمونه ضریب شکست غیرخطی به دست می آید.

محاسبه می شود. با توجه به خواص بسیار خوب اکسید گرافن و کارایی فوق العاده و قیمت مناسب این ماده نسبت به نیمرساناها مقادیر محاسبه شده برای ضرایب اپتیک غیرخطی N-GO قابل قبول و مناسب است و نشان می دهد این ماده قابلیت خوبی برای استفاده در کاربردهای اپتیک غیرخطی را دارد. می توان با تغییر شرایط ساخت مانند دمای رشد نانوکامپوزیت و یا نسبت مواد اولیه در نانوکامپوزیت شرایط بهینه ای ایجاد کرد که در بهبود خواص اپتیک غیرخطی این نمونه ها موثر باشد.

۴ نتیجه گیری

نانوکامپوزیت N-GO به روش هیدروترمال ساخته شد. طیف پراش پرتوی X تشکیل نانوکامپوزیت N-GO و کاهش اکسید گرافن در نتیجه آلاینش نیتروژن را تایید کرد. تصاویر SEM پوسته پوسته شدن صفحات گرافن را با اضافه شدن نیتروژن نشان داد. گاف انرژی نانوکامپوزیت های اکسید گرافن- نیتروژن با استفاده از داده های طیف UV-VIS محاسبه شد و نشان داد با افزودن نیتروژن به اکسید گرافن مقادیر گاف انرژی از محدوده بین ۳/۳ eV تا ۴/۲ برای اکسید گرافن تا محدوده بین ۴/۷ eV تا ۵/۸ برای نانوکامپوزیت N-GO تغییر می کند که با پوسته پوسته شدن لایه های اکسید گرافن در نتیجه کاهش با نیتروژن سازگاری دارد. آنالیز FTIR تغییرات ساختاری و حضور پیوندهای N پس از افزایش نیتروژن به اکسید گرافن را تایید کرد. نتایج مطالعه اپتیک غیرخطی ساختار نانوکامپوزیت N-GO نشان دهنده مرتبه بزرگی بالایی برای ضرایب اپتیک غیرخطی این نمونه ها بود. جذب غیرخطی اشباع معکوس این نمونه منطبق بر جذب دو فوتونی و به بزرگی $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{watt}$ محاسبه شد که نشان می دهد با اضافه کردن نیتروژن به اکسید گرافن ضریب جذب به اندازه یک مرتبه بزرگی افزایش یافته است. علاوه بر این بر اساس آزمایش دریچه بسته روبش-Z یک غیرخطیت منفی با ضریب شکست غیرخطی $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{watt}$ برای $n_2=3/9$ نانوکامپوزیت N-GO به دست آمد. مقدار پذیرفتاری غیرخطی اپتیکی مرتبه سوم برابر 10^{-9} esu برای

محاسبه کرد. مقدار ضریب شکست غیرخطی برای نانوساختارهای GO برابر با $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{watt}$ و $n_2=1/0$ برای نانوکامپوزیت های N-GO برابر با $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{watt}$ محاسبه می شود که در جدول ۱ به ثبت رسیده است.

برقرار بودن رابطه $\Delta z_{p-v} \approx 1/Yz_0$ تایید می کند که پاسخ اپتیک غیرخطی نمونه های GO و N-GO از مرتبه سوم است. در این رابطه، z_{p-v} فاصله بین مکان نمونه در قله و دره نمودار دریچه بسته و z_0 طول پراش ریلی است که از چیدمان آزمایشگاهی روبش-Z و نیز برازش داده های تجربی به روابط تئوری قابل محاسبه است.

قسمت حقیقی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم نانوساختار GO و نیز نانوکامپوزیت های N-GO توسط رابطه زیر با ضریب شکست غیرخطی در ارتباط است:

$$\text{Re } \chi^3(esu) = (10^{-4} \epsilon_0 c^2 n_0^2 / \pi) n_2 (cm^2 / W) \quad (8)$$

که در آن c سرعت نور در خلأ، n_0 ضریب شکست ماده موردنظر و ϵ_0 ثابت گذردهی خلأ است. با جای گذاری مقادیر ثابت در این رابطه صورت ساده زیر به دست می آید:

$$\text{Re } \chi^3(esu) = 25.35 n_0^2 n_2 (cm^2 / W) \quad (9)$$

که با جای گذاری ضریب شکست خطی و غیرخطی، بزرگی قسمت حقیقی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم برای نمونه های GO و N-GO به ترتیب برابر با $\text{Re } \chi^3 = 1/6 \times 10^{-11} \text{ esu}$ و $\text{Re } \chi^3 = 4/3 \times 10^{-11} \text{ esu}$ محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است.

مشاهده می شود که بزرگی قسمت موهومی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم از قسمت حقیقی آن بزرگ تر است و نشان می دهد جذب غیرخطی پدیده غالب در رفتار اپتیک غیرخطی این نمونه ها است.

بزرگی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم از رابطه زیر به دست می آید:

$$|\chi^3| = [(Re(\chi^3))^2 + (Im(\chi^3))^2]^{1/2} \quad (10)$$

با قرار دادن قسمت های حقیقی و موهومی پذیرفتاری اپتیک غیرخطی مرتبه سوم در معادله (۱۰)، پذیرفتاری اپتیک غیرخطی برابر با $|\chi^3| = 2/1 \times 10^{-10} \text{ esu}$ برای اکسید گرافن و برای نمونه N-GO برابر با $|\chi^3| = 1/6 \times 10^{-9} \text{ esu}$

Appl. Mater. Interfaces, 7 (48), 26952-26958, 2015.

[8] S. Li, W. Wang, X. Liu 1, X. Zeng, W. Li, N. Tsubaki, S. Yu, "Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for dehydrogenation reaction of ethanol," RSC Adv., 6, 13450- 13455, 2016.

[9] Y. Zhang, Z. Sun, H. Wang, Y. Wang, M. Liang, S. Xue, "Nitrogen-doped graphene as a cathode material for dye-sensitized solar cells: effects of hydrothermal reaction and annealing on electrocatalytic performance," RSC Adv., 5, 10430- 10439, 2015.

[10] B. P. Vinayan, Rupali Nagar, S. Ramaprabhu, "Solar light assisted green synthesis of palladium nanoparticle decorated nitrogen doped graphene for hydrogen storage application," J. Mater. Chem. A, 1, 11192- 11199, 2013.

[11] L. Li, Q. Liu, Y.-X. Wang, H.-Q. Zhao, C.-S. He, H.-Y. Yang, L. Gong, Y. Mu, H.-Q. Yu, "Facilitated biological reduction of nitroaromatic compounds by reduced graphene oxide and the role of its surface characteristics," Sci. Rep., 6(30082), 1-10, 2016.

[12] F. Zhang, Z. Wang, D. Wang, Z. Wu, S. Wang, X. Xu, "Nonlinear optical effects in nitrogen-doped graphene," RSC Adv., 6, 3526-3531, 2016.

[13] S. Kimiagar, N. Rashidi, B. S. Witkowski, "Basic Blue 41 removal by microwave hydrothermal reactor reduced

نمونه N-GO محاسبه شد که نشان می دهد این نمونه گزینه مناسبی برای استفاده در وسایل اپتیک غیرخطی است.

مراجع

[1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of grapheme," Nat. Mater., 6, 183, 2007.

[2] R. Binder, "Optical properties of grapheme," World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. DOI: 10.1142/10255 (2017).

[3] J. A. Baimova, E. A. Korznikova, S. V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou "Review on crumpled graphene: unique mechanical properties," Rev. Adv. Mater. Sci., 39, 69-83, 2014.

[4] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young, "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites," Prog. Mater. Sci., 90, 75-127, 2017.

[5] M. M. Heyhat; S. Kimiagar; N. Ghanbaryan Sani Gasem Abad; E. Feyzi, "Thermal conductivity of reduced graphene oxide by pulse laser in ethylene glycol," Phys. Chem. Res., 4 (3), 407-415, 2016.

[6] M. P. Kumar, T. Kesavan, G. Kalita, P. Ragupathy, T. N. Narayanan, D. K. Pattanayak, "On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route," RSC Adv., 4, 38689-38697, 2014.

[7] D. Du, P. Li, J. Ouyang, "Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen-doping of graphene oxide in air and its application as electrocatalyst," ACS

dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties,” *Chem. Mater.*, 21(13), 2950-2956, 2009.

[21] Y. Han, Z. Luo, L. Yuwen, J. Tian, X. Zhu, L. Wang, “Synthesis of silver nanoparticles on reduced graphene oxide under microwave irradiation with starch as an ideal reductant and stabilizer,” *Appl. Surf. Sci.*, 266, 188-193, 2013.

[22] J. Lim, J.R. Rani, K. Choi, J.H. Kim, S.C. Jun, “Optical modification of atomic thickness graphene oxide,” *Int. Soc. Opt. Photon*, doi:10.1117/2.1201210.004520.

[23] S. Ameer, I. H. Gul, N. Mahmood, M. Mujahid, “Synthesis, characterization and optical properties of in situ ZnFe₂O₄ functionalized rGONano hybrids through modified solvothermal approach,” *Opt. Mater.*, 45, 69-75, 2015.

[24] H.-C. Hsu, I. Shown, h. Y. Wei, Y. C. Chang, H. Y. Du, Y. G. Lin, C. A. Tseng, C. H. Wang, L. C. Chen, Y. C. Lind, K. H. Chen, “Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion,” *Nanoscale*, 5(1), 262-268, 2013.

[25] E. Ezzatpour Ghadim, N. Rashidi, S. Kimiagar, O. Akhavan, F. Manouchehri, E. Ghaderi, “Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions,” *Appl. Surf. Sci.*, 301, 183-188, 2014.

[26] L.L. Tan, W.J. Ong, S.P. Chai, A. Mohamed, “Reduced graphene oxide-TiO₂

graphene oxide,” *Desalin. Water Treat.*, 57, 27269–27278, 2016.

[14] F. Abrinaei, “Laser ablation of magnesium in water and investigation of optical nonlinearity by z-scan technique,” *J. Opt. Soc. Am. B*, 33, 864-870, 2016.

[15] F. Abrinaei, “Nonlinear optical response of Mg/MgO structures prepared by laser ablation method,” *J. Eur. Opt. Soc.-Rapid*, 13:15, 2017, DOI 10.1186/s41476-017-0042-z.

[16] S. D. Perera, R. G. Mariano, N. Nijem, Y. Chabal, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, “Alkaline deoxygenated graphene oxide for supercapacitor applications: An effective green alternative for chemically reduced graphene,” *J. Power Sources*, 215, 1-10, 2012.

[17] P. Liu, Y. Huang, L. Wang, “A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition,” *Mater. Lett.*, 91, 125-128, 2013.

[18] B.R. Rehani, P.B. Joshi, K.N. Lad, A. Pratap, “Crystallite size estimation of elemental and composite nano-powders using XRD principles,” *Indian J. Pure Ap. Phy*, 44, 157-161, 2006.

[19] K. Liu, J. J. Zhang, F. F. Cheng, T. T. Zheng, C. Wang, J. J. Zhu, “Green and facile synthesis of highly biocompatible graphene nanosheets and its application for cellular imaging and drug delivery,” *J. Mater. Chem.*, 21, 12034-12040, 2011.

[20] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, T. Zhong, K. P. Loh, “Hydrothermal

nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheets as electrode material for supercapacitors,” *J. Electroanal. Chem.*, 727, 154–162, 2014.

[32] T. N. Ahipa, V. Kumar, D. S. Shankar Rao, S. K. Prasad, A. V. Adhikari, “New 4-(2-(4-alkoxyphenyl)-6-methoxypyridin-4-yl) benzonitriles: synthesis, liquid crystalline behavior and photo physical properties,” *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 5573–5582, 2014.

[33] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. VanStryland, “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements,” *Opt. Lett.*, 14, 955-957, 1989.

[34] M. Sheik-bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE J. Quantum Electron. QE.*, 26, 760-769, 1990.

[35] G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, M. Chhowalla, “Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide,” *Adv. Mater.*, 22(4), 505–509, 2010.

[36] J. Robertson, E. P. O’Reilly, “Electronic and atomic structure of amorphous carbon,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 35(6), 2946–2957, 1987.

nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide,” *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 465-474, 2013.

[27] S. Sheshmani, M. A. Fashapoyeh, “Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets,” *Acta Chim. Slov.*, 60, 813-825, 2013.

[28] T.N. Huan, T. Van Khai, Y. Kang, K.B. Shim, H. Chung, “Enhancement of quaternary nitrogen doping of graphene oxide *via* chemical reduction prior to thermal annealing and an investigation of its electrochemical properties,” *J. Mater. Chem.*, 22, 14756–14762, 2012.

[29] M. Naebe, J. Wang, A. Amini, H. Khayyam, N. Hameed, L.H. Li, Y. Chen, B. Fox, “Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites,” *Sci. Rep.*, 4 (4375), 1–7, 2014.

[30] M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, I. Honma, “Supercritical Fluid Assisted Synthesis of N-doped Graphene Nanosheets and Its Capacitance Behavior in Ionic liquid and Aqueous Electrolyte,” *J. Mater. Chem. A*, 2, 4731–4738, 2014.

[31] Y. Li, K. Ye, K. Cheng, D. Cao, Y. Pan, S. Kong, X. Zhang, G. Wang, “Anchoring CuO nanoparticles on