

بررسی مدهای فونونی نوری و شاخص شایستگی نانوصفحات اکسید گرافن جهت کاربرد در دستگاه‌های سوئیچینگ نوری

زهرا دهقانی^۱، فاطمه استواری^{۲*}، عباس فرجی الموتی^۱

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیشابور، نیشابور

^۲گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

چکیده

برای مشخصه‌یابی ساختار نانوصفحات اکسید گرافن، از آنالیز پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی-عبوری (TEM)، و طیف‌سنجی رامان و فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شده است. نتایج، نشان‌دهنده وجود لایه‌های نازک اکسید گرافن است که دارای ساختار کریستالی مناسب با پیک حدود ۱۰ درجه و نسبت ID/IG حدود ۰.۹۹ است. همچنین، با استفاده از روابط کرامرز-کرونیگ و به‌دست آوردن ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضرایب دی‌الکتریک آنها با آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مدهای فونونی نوری، طولی و عرضی، برای این ماده محاسبه شد. سپس، ویژگی‌های نوری غیرخطی با استفاده از روش جاروب Z تک پرتو با استفاده از لیزر Nd:YAG پیوسته با طول موج ۵۳۲ نانومتر به‌دست آمد. نتایج جاروب Z نشان می‌دهد که نانوصفحات اکسید گرافن دارای پدیده خودهمگرایی و جذب دوفوتونی است. همچنین، یک شاخص شایستگی (FOM) مناسب با این نانوصفحات به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوصفحات اکسید گرافن، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، روابط کرامرز-کرونیگ، شاخص شایستگی، جاروب

ostovari@yazd.ac.ir: ایمیل نویسنده مسئول

۱- مقدمه

اکسید گرافن، ماده‌ای دو بعدی است که بر روی صفحات آن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار متفاوتی وجود دارد. این گروه‌ها باعث تغییر خواص آن نسبت به گرافن می‌شود. برای مثال، حضور گروه‌های عاملی برسطح گرافن منجر به برهم‌کنش بهتر آن با بقیه مواد و تهیه محلول‌های پایدارتر می‌شود. به‌علاوه گرافن یک ماده رسانا هست و قابلیت استفاده در برخی از افزارها را ندارد اما اکسید گرافن نیم‌رسانا یا عایق است و به‌راحتی در افزارهای اپتوالکتریکی به‌کار می‌رود. از این‌رو بررسی خواص نوری آن در تابش‌های با شدت و طول‌موج متفاوت بسیار حائز اهمیت است [۱، ۲]. در نورهای با شدت پایین، خصوصیات نوری مواد تقریباً مستقل از شدت تابش است. امواج نورانی که از یک محیط شفاف می‌گذرند، داخل محیط با هم برهم‌کنش نخواهند داشت. اگر شدت نور زیاد باشد، خصوصیات نوری به‌شدت نور وابسته می‌شوند. در این صورت امواج نور با یکدیگر و نیز با محیط برهم‌کنش پیدا می‌کنند. چنین پدیده‌هایی، قلمرو نور غیرخطی را تشکیل می‌دهند.

پاسخ‌های غیرخطی نوری در مواد امروزه کاربردهای بسیاری پیدا کرده است. از جمله می‌توان به ساخت ابزارهای اپتو-الکترونیکی، ساخت سوئیچینگ نوری، پردازش سیگنال‌های نوری

و محدودکننده‌های نوری اشاره کرد. نوع رفتار غیرخطی در هر ماده با توجه به ساختار اتمی و ترکیب آن متفاوت است [۳].

۲- مواد و روش‌ها

در ابتدا، کیفیت اکسید گرافن تهیه شده از شرکت نانوسنچ با آنالیزهای TEM، XRD، Raman و FTIR مورد بررسی قرار گرفت.

میکروسکوپ الکترونی-عبوری مورد استفاده جهت بررسی ریخت‌شناسی صفحات گرافن Philips EM 208S است. طیف-سنجی فروسرخ برای یافتن گروه‌های عاملی و پیوندهای ایجاد شده در صفحات گرافن نیز به‌کمک طیف‌سنج Bruker انجام شده است. همچنین، برای تشخیص فازهای بلوری تشکیل شده در اکسید گرافن از دستگاه پراش پرتو X با مدل Philips PW1730 که دارای لامپ Cu با طول موج 1.540598 Å استفاده شد. طیف پراش پرتو X در این دستگاه با نرخ 5 deg/s و در گستره زاویه‌ای ۵ تا ۸۵ درجه اندازه‌گیری شده است. طیف رامان نیز به‌کمک تحلیل‌گر رامان Firstguard، Rigaku دارای لیزر پالسی با طول موج 1064 nm و توان 1450 mW در دمای اتاق گرفته شده است.

ضریب دی‌الکتریک مستقیم به‌طور تجربی از اندازه‌گیری‌های نوری به‌دست نمی‌آید، کمياتی که به‌طور مستقیم قابل

ضرایب حقیقی و موهومی ضریب دی الکتریک این نمونه را به- دست آورد.

در مطالعه طیف IR، مدهای فونونهای نوری می‌تواند برهم‌کنش نوری با شبکه را توضیح دهد. این برهم‌کنشها منجر به یک مشخصه نوری، یعنی رزونانس فونون نوری عرضی (TO) و رزونانس فونون نوری طولی (LO) می‌شود.

در این پژوهش، به بررسی برخی خواص نوری غیرخطی از جمله ضریب شکست غیرخطی مرتبه دوم (n_2) و ضریب جذب غیرخطی (β) به روش جاروب Z نیز پرداخته خواهد شد. در این روش، از یک تک پرتوی لیزری گاوسی، که کانون کوچکی از نظر هندسی دارد استفاده کرده و یک ماده غیرخطی در یک فاصله معین اطراف نقطه کانون جابجا می‌شود. سپس، با یک تحلیل ساده، بزرگی و علامت ضرایب غیرخطی آن به‌دست می‌آید. جاروب Z از دو چیدمان تشکیل می‌شود؛ جاروب Z با درجه بسته که برای اندازه گیری n_2 که آشکارساز پشت درجه ای کوچک قرار می‌گیرد و جاروب Z با درجه باز که برای اندازه-گیری β که آشکارساز تمام توان خروجی از نمونه را جمع می-کند [۳].

روابط زیرمی‌تواند برای محاسبه n_2 با دقت خوبی پس از انجام جاروب Z با شرط $|\Delta\phi_0| \leq \pi$ استفاده شوند:

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

که در آن، S تراکسبیلی خطی درجه است و $\Delta\phi_0$ تغییرات فاز است که می‌توان با استفاده از معادله زیر پیدا کرد که برای نانوصفحات اکسید گرافن، ۱,۷۱ به‌دست می‌آید که کوچکتر از π است.

$$\Delta\phi_0 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2 I_0 L_{eff}$$

که در آن $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ طول موثر است و α_0 ضریب جذب خطی است که با استفاده از معادله زیر می‌توان آنرا پیدا کرد که برای ماده در این تحقیق، cm^{-1} 2.82 به‌دست آمد.

$$\alpha = -\frac{1}{L} \ln(P/P_0)$$

در اینجا، $L = 1 \text{ mm}$ ضخامت سلول است، توان خروجی با نمونه و بدون نمونه به‌ترتیب با P و P_0 نشان داده می-شود.

از روابط زیر برای پیدا کردن ضریب جذب غیرخطی استفاده می‌شود:

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

دستیابی‌اند عبارتند از: توان بازتابندگی $R(\omega)$ ، ضریب شکست $n(\omega)$ و ضریب خاموشی $k(\omega)$.

ضرایب نوری و پارامترهای دی الکتریکی نانوصفحات اکسید گرافن با استفاده از داده‌های طیف تبدیل فوریه فروسرخ FTIR، روابط کرامرز-کرونینگ و برنامه نویسی به یکی از زبان‌های فرترن یا مطلب به‌دست آمد. با توجه به اصل لامبرت [۴]، جذب (A) با معادله زیر محاسبه شد:

$$\log(T(\omega)\%) \Rightarrow R(\omega) = 100 - [T(\omega) + A(\omega)]$$

که در آن درصد انتقال، T، بازتاب یک فرکانس خاص، $R(\omega)$ ، شدت نور فرودی، I_0 ، شدت نور عبوری از نمونه، I است. با داشتن طیف بازتابی $R(\omega)$ از نمونه موردنظر می‌توان $\phi(\omega)$ (زاویه فاز) را به‌کمک روابط کرامرز-کرونینگ محاسبه کرد و در نهایت به‌کمک آنها پارامترهای نوری را به‌دست آورد. تحقیقات گذشته به‌طور وسیع و گسترده درستی روش و دقت نتایج حاصل از آن را بررسی کرده‌اند. به‌طور کلی ضریب شکست مختلط از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega), \quad \left\{ \begin{array}{l} n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega)} \\ k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)} \sin \phi(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \phi(\omega)} \\ \phi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \end{array} \right.$$

n، قسمت حقیقی و k قسمت موهومی ضریب شکست مختلط است. $\phi(\omega)$ از رابطه پراکندگی KK به‌دست می‌آید و تغییر فاز بین نور فرودی و سیگنال‌های بازتابی برای یک عدد موج خاص است [۵]. روش‌های متعددی برای محاسبه $\phi(\omega)$ گزارش شده است [۶، ۷]. با استفاده از روش Maclaurin، با توجه به معادله زیر به‌صورت دقیق محاسبه می‌شود:

$$\phi(\omega_j) = \frac{4\omega_j}{\pi} \times \Delta\omega \times \sum_i \frac{\ln(\sqrt{R(\omega)})}{\omega_i^2 - \omega_j^2}$$

که در آن $\Delta\omega = \omega_{i+1} - \omega_i$ ، ضریب دی الکتریک مختلط به‌صورت زیر معرفی می-گردد:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

که قسمت حقیقی ضریب دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ و قسمت موهومی ضریب دی الکتریک $\epsilon_2(\omega)$ به‌صورت زیر به‌دست می‌آیند:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= n^2(\omega) - k^2(\omega) \\ \epsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)k(\omega) \end{aligned}$$

با توجه به طیف‌های ضریب شکست n و ضریب خاموشی k برای نانوصفحات اکسید گرافن می‌توان طیف‌های مربوط به

$$q_0(z, t) = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{(1+z^2/z_0^2)} \quad \text{که در آن } |q_0| < 1 \text{ بوده و}$$

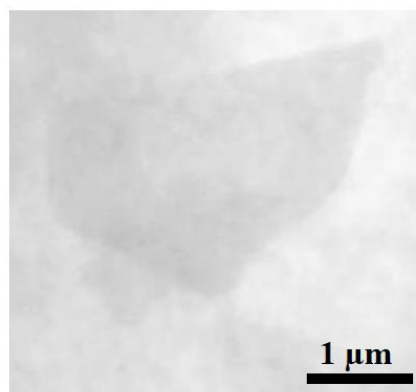
است [۱].

افزون براین، پارامترهای نوری که برای کاربرد مواد مختلف در سوئیچینگ نوری توصیف می‌شود، فاکتورهای شاخص شایستگی (FOM) هستند، از جمله $T < 1$ و $W > 1$ [۸-۱۱]. بنابراین، لازم است که ضریب شکست غیرخطی در مقایسه با ضریب جذب غیرخطی برای دستگاه‌های کارآمد NLO پایین باشد.

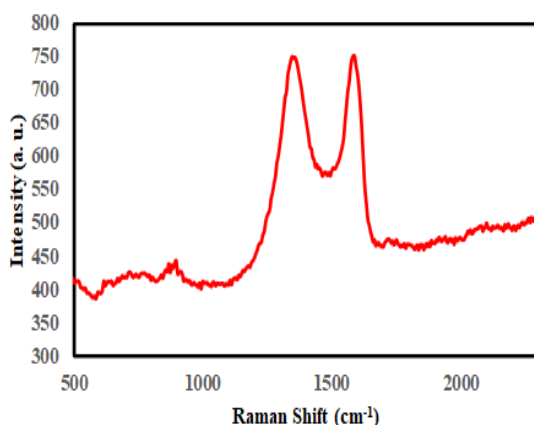
۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- بررسی ساختار

در شکل ۱، تصویر TEM از صفحات اکسید گرافن نشان داده شده است که بیانگر تشکیل صفحات بزرگ و کم لایه است.



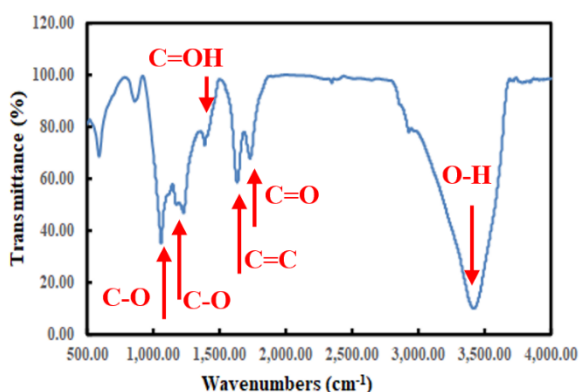
شکل ۱. تصویر TEM از صفحات اکسید گرافن.



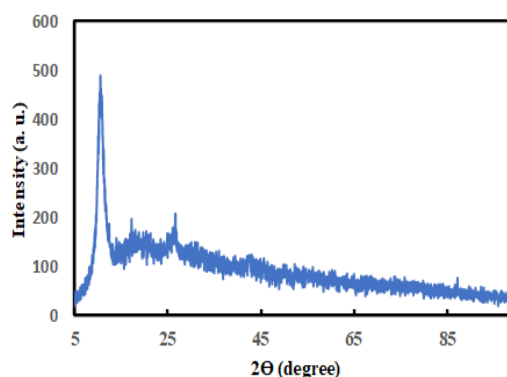
شکل ۳. طیف رامان از صفحات اکسید گرافن.

۳-۲- بررسی مدهای فونونی نوری

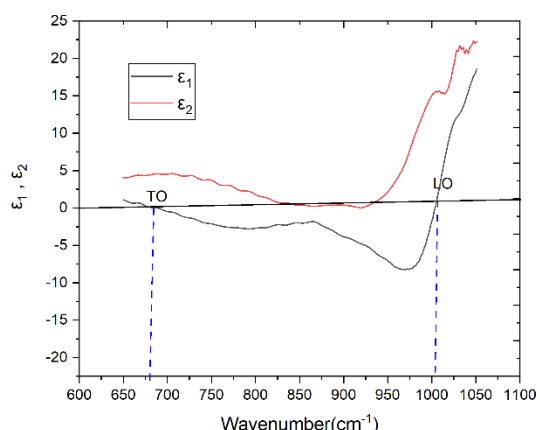
اندازه‌گیری طیف FTIR نانوصفات اکسید گرافن در مد جذبی در بازه $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد که در شکل ۴، نشان داده شده است.



شکل ۴. طیف FTIR نانوصفات اکسید گرافن



شکل ۲. طیف XRD از صفحات اکسید گرافن.

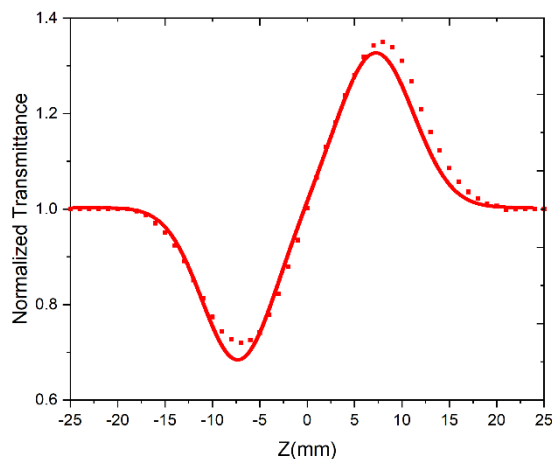


شکل ۶. قسمت‌های حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) از تابع دی‌الکتریک برای نانوصفحات اکسید گرافن

هنگامی که علامت تابع دی‌الکتریک حقیقی از مثبت به منفی تغییر می‌کند، نقطه متوسط این دو ناحیه، مد فرکانس TO است. در وضعیت مشابه، نقطه میانی از داده‌های منفی به مثبت تابع دی‌الکتریک حقیقی مربوط به مد فرکانس LO است [۱۹].

۳-۳- بررسی ضرایب غیرخطی نوری

در شکل ۷، نمودار مربوط به دریچه بسته نانوصفحات اکسید گرافن نشان داده شده است.

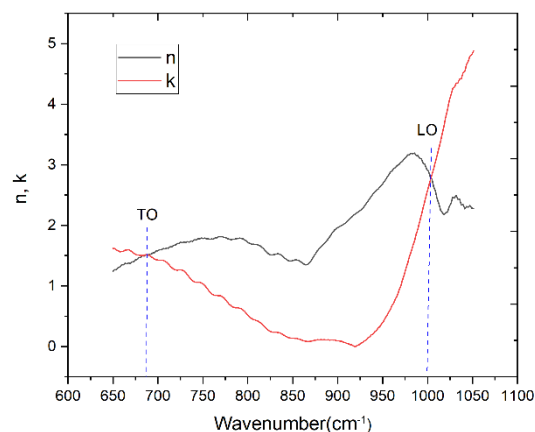


شکل ۷. منحنی دریچه بسته نانوصفحات اکسید گرافن

با توجه به نمودار، تغییرات شدت تراگسیلی بهنجار شده بر حسب فاصله از کانون عدسی، در منحنی، ابتدا دره و سپس، قله وجود دارد؛ که این گویای مثبت بودن مقدار ضریب شکست غیرخطی این نمونه است و پدیده خودهمگرایی در آن رخ می‌دهد. مقدار به‌دست آمده برای ضریب شکست غیرخطی، $8.04 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ است. در شکل ۸، نمودار مربوط به دریچه باز نانوصفحات اکسید گرافن نشان داده شده است.

در طیف FTIR، نوار پهن در محدوده $2800\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H در ترکیب است. نوار گروه کربونیل (C=O) در ناحیه 1714 cm^{-1} نمایان شده است. نوار ظاهر شده در 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C ، نوار ظاهر شده در 1384 cm^{-1} متعلق به گروه‌های کربوکسیلیک اسید (C-OH) و نیز نوارهای موجود در 1030 cm^{-1} و 1153 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-O است [۱۶، ۱۷].

شکل ۵، ضریب شکست، n و ضریب خاموشی، k نانوصفحات اکسید گرافن را نشان می‌دهد.



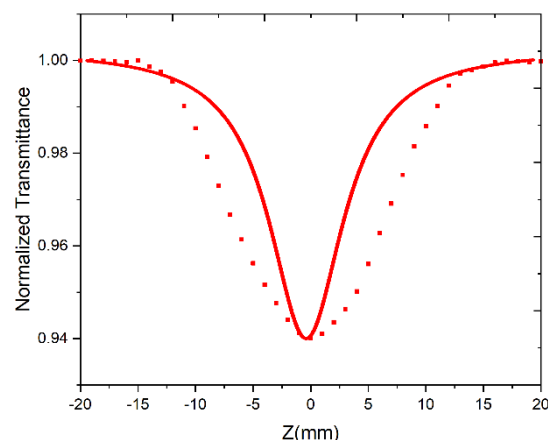
شکل ۵. ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) برای نانوصفحات اکسید گرافن

LO و TO را می‌توان از ردیابی ضریب خاموشی و شکست با دو نقطه تقاطع برای نمودارهای n و k محاسبه کرد [۱۸] که برابر 1000 cm^{-1} و 670 cm^{-1} به‌دست می‌آید.

در شکل ۶، قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک (ϵ_1 و ϵ_2) برای نانوصفحات اکسید گرافن نشان داده شده است.

۵- منابع

- [1] F. Ostovari, and MK. Moravvej-Farshi, Journal of Applied Physics, 120(14), 144505, (2016).
- [2] E. Owji, H. Mokhtari, F. Ostovari, B. Darazereshki, and N. Shakiba, Scientific Reports, 11 (1), 1–10, (2021).
- [3] Z. Dehghani, PhD Thesis, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, (2013).
- [4] T. Zaki, K. I. Kabel and H. Hassan, Ceramics International, 38, 4861–4866, (2012).
- [5] V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.E. Peiponen, E.M. Vartiainen, Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research, Springer, New York, (2005).
- [6] M. Nadafan, M. Parishani, Z. Dehghani, R. Malekfar, G.H.H. Khorrami, Results Physics, 7, 3619–3623, (2017).
- [7] S.S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan, Jurnal Teknologi, 44, 67–76, (2006).
- [8] I. Asselberghs, J. Pérez-Moreno, K. Clays, Springer, Netherlands, Dordrecht, 419–459(2006).
- [9] K.R.W.A.B.D. A. Miller, Nonlinear Optical Materials and Devices for Applications in Information Technology, first ed., (1995).
- [10] M.G.M. Dekker, Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials, Taylor & Francis, (1998).
- [11] U.K. John, S.Mathew, Applied Physics A, 128, 128:259, (2022).
- [12] E. Owji, H. Mokhtari, F. Ostovari, B. Darazereshki, N. Shakiba, Scientific Reports, 11, 1771, (2021).
- [13] M. Joghataei, F. Ostovari, S. Atabakhsh, N. Tobeiha, Scientific Reports, 10, 9723, (2020).
- [14] R. Surjyakanta, B.J. Sreekantha, Catalysis Communications, 92 (10), 31–34, (2017).
- [15] Maxim K. Rabchinskii, Scientific Reports, 10, 6902, (2020).
- [16] V. Irani, A. Tavasoli, M. Vahidi, Journal of Colloid and Interface Science, 527, 57–67, (2018).
- [17] L. Lai, L. Chen, D. Zhan, L. Sun, J. Liu, S. H. Lim, C.K. Poh, Z. Shen, J. Lin, Carbon, 49 (10), 3250–3257, (2001).
- [18] G.H. Khorrami, A. Khorsand Zak, A. Kompany, R. yousefi, Ceramics International, 38, 5683–5690, (2012).
- [19] M. Ghasemifard, S.M. Hosseini, Gh. H. Khorrami, Ceramics International, 35, 2899–2905, (2009).



شکل ۸. منحنی دریچه باز نانوصفحات اکسید گرافن

در این نمودار، همان‌طور که مشاهده می‌شود علامت ضریب جذب غیرخطی منفی است و پدیده جذب دو فوتونی وجود دارد. مقدار ضریب جذب غیرخطی با بهترین فیت به‌دست آمده از نظریه با نتایج تجربی، $9.1 \times 10^{-4} \text{ cm/W}$ به‌دست آمده است.

فاکتورهای شاخص شایستگی را می‌توان با کمک روابط زیر پیدا کرد [۱۱]:

$$W = \frac{n_2 I_0}{\alpha_0 \lambda}$$

$$T = \frac{\beta \lambda}{n_2}$$

برای همه کاربردهای سوئیچینگ نوری، W باید بزرگتر از یک و T باید کمتر از یک باشد. برای نانوصفحات اکسید گرافن مقدار W ، ۱،۳۱۸ و مقدار T ، ۰،۵۳۷ به دست آمده است.

۴- نتیجه گیری

نتایج بیانگر تشکیل صفحات عریض و کم لایه در نمونه گرافن اکسید تهیه شده است. همچنین طیف XRD پیک زیر ۱۵ درجه نشان می‌دهد که بیانگر قرار گرفتن مولکول‌های اکسیژن در فاصله بین صفحات گرافن و افزایش فاصله بین این لایه‌ها است. در نمودار رامان نسبت I_D/I_G تاییدی بر تشکیل صفحات اکسید گرافن است.

همچنین، نمودار FTIR پیوندهای کربنی و کربوکسیلی را نشان می‌دهد. مدهای فونونی LO و TO دارای دو نقطه تقاطع در نمودار n و k است که مقادیر آنها به ترتیب 1000 cm^{-1} و 100 cm^{-1} به‌دست آمد. ضریب شکست غیرخطی از مرتبه 10^{-8} با علامت مثبت و پدیده خودهمگرایی به‌دست آمد. ضریب جذب غیرخطی از مرتبه 10^{-4} با علامت منفی و پدیده جذب دو فوتونی به‌دست آمد. افزون‌براین، این نانوصفحات فاکتورهای FOM مطلوبی را ارائه می‌دهند و بنابراین، می‌توان آن‌ها را در دستگاه‌های سوئیچینگ نوری به‌کار برد.

Investigation of optical phonon modes and figure of merit of graphene oxide nanosheets for use in optical switching devices

Z. Dehghani¹, F. Ostovari^{*,2}, A. Faraji Alamouti¹

1. Department of Physics, University of Neyshabur, Neyshabur, P. O. Box 9319774400, I.R. Iran

2. Department of Physics, Yazd University, Yazd, P. O. Box 8915818411, I. R. Iran

Abstract

X-ray diffraction pattern (XRD), Transmission electron microscope (TEM), Raman spectroscopy and Fourier transform infrared (FTIR) are used to characterize the structure of graphene oxide nanosheets. The results show the presence of thin graphene oxide layers, which have a suitable crystal structure with a peak of about 10 degrees and a ratio of ID/IG about 0.99. Also, by employing Kramers-Kronig (KK) relations and obtaining their refractive index, extinction coefficient and dielectric function via FTIR spectroscopy, the optical phonon modes, the transverse optical phonon (TO) and the longitudinal optical phonon (LO), of this material have been calculated. Then, the nonlinear optical (NLO) properties were obtained through the single-beam Z-scan method using a continuous wave (CW) Nd:YAG laser with a wavelength of 532 nm. The Z-scan results show that graphene oxide nanosheets have the phenomena of self-focusing and two photon absorption (TPA). In addition, a suitable figure of merit (FOM) was obtained for these nanosheets.

Keywords: Graphene oxide nanosheets, FTIR spectroscopy, Kramers-Kronig relations, Figure of merit, Z-scan