مجله علوم و فنون هستهای، دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲

Journal of Nuclear Science and Technology Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024



مقایسه ویژگیهای اپتیکی، ساختاری و پایداری نانوساختارهای سطحی مس- نقره و مس- طلا ایجاد شده به روش لیزری

سمیه پناهیبخش^ه^ر، فریبا منصوری^ر، محمود نیکوفرد^۲ ۱. پژوهشکده فوتونیک و فنآوریهای کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی، صندوق پستی: ۸۳۶–۱۴۳۹۵، تهران – ایران ۲. گروه نانوالکترونیک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، صندوق پستی: ۸۷۳۱۷۵۳۱۵۳، کاشان- ایران

*Email: spanahi@aeoi.org.ir

مقالەي پژوھشى

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۸ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۶/۱۲

چکیدہ

در این مقاله نانوکرههای سطحی دوفلزی مس- طلا و مس- نقره با استفاده از تابش لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ m و پهنای تپ ۱۵ ns بر نمونههای لایه نازک شامل دو لایه فلزی لایهنشانی شده بر سطح شیشه BK7 ایجاد شدند. چگالی و شکل ساختارها در شرایط متفاوت تابشدهی بهدست آمد و ویژگیهای اپتیکی، مورفولوژی و پایداری ساختارهای بهینه مس- طلا و مس- نقره مقایسه شدند. نتایج به دست آمده نشان میدهد نانوکرههای دوفلزی هسته- پوسته مس- طلا با چگالی بالا و پاسخ اپتیکی و پایداری مناسب در شار انرژی mJ/cm^۲ ۱۵۰ و تعداد ۵ تپ لیزری بهدست میآید. نانوساختارهای نقره- مس چگالی کمتر و پاسخ اپتیکی و پایداری مناسب در شار انرژی ۱۹۳ نانوساختارهای مس- طلا بهدست آمده برای استفاده در کاربردهای پلاسمونیکی نظیر نانوحسگر زیستی و طیفسنجی رامان تقویت شده سطحی مناسب هستند.

كليدواژهها: پلاسمونيك، نانوساختارهاي دوفلزي، ليزر اگزايمر ArF، تشديد پلاسمون سطحي جايگزيده

Comparison of optical and structural properties and stability of copper-silver and copper-gold surface nanostructures fabricated by laser irradiation

S. Panahibakhsh^{*1}, F. Mansuri¹, M. Nikoufard²

1. Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 14395-836, Tehran - Iran 2. Department of Nanoelectronics, Research Institute of Science and Nanotechnology, Kashan University, P.O.Box: 8731753153, Kashan - Iran

Research Article

Received 29.6.2022, Accepted 3.9.2022

Abstract

In this paper, copper-gold and copper-silver bimetallic surface nanospheres were formed using ArF excimer laser irradiation with a wavelength of 193 nm and a duration of 15 ns on thin film samples consisting of two metal layers deposited on BK7 glass. The density and shape of the structures were obtained under different irradiation conditions. The optical properties, morphology, and stability of optimal copper-gold and copper-silver structures were compared. The results show that high-density copper-gold core-shell nanospheres with high optical response and stability are produced at a fluence of 150 mJ/cm² and 5 laser pulses. Silver-copper nanostructures showed lower density, weaker optical response, and lower stability than other nanostructures. The obtained copper-gold nanostructures are suitable for use in plasmonic applications such as biosensors and surface-enhanced Raman spectroscopy.

Keywords: Plasmonic, Bimetallic nanostructures, ArF excimer laser, Localized surface plasmon resonance

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 130-137

مجله علوم و فنون هستهای دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲، ص ۱۳۰–۱۳۷

سمیه پناهیبخش، فریبا منصوری، محمود نیکوفرد

جامد نانوذره و محیط دیالکتریک مشکل پایداری اندازه و ترکیب را ندارند و از اینرو در بسیاری از کاربردهای پلاسمونیکی نظیر نانوحسگرهای اپتیکی گزینه مناسب تری هستند [۱۳].

نانوساختارهای سطحی را میتوان از طریق روشهای شیمیایی، روش لیزری، روشهای لیتوگرافی و . . . بهدست آورد. در این میان، روش لیزری روشی ساده، مقرون به صرفه، مستقیم و در دسترس نسبت به روشهای دیگر میباشد. در روش لیزری بدون نیاز به تجهیزات اضافی، نمونه دیالکتریک لایهنشانی شده با فلز مورد نظر تحت تابش لیزر ساختاردهی میگردد. در خصوص تولید نانوساختارهای پلاسمونیکی به روش میگردد. در خصوص تولید نانوساختارهای پلاسمونیکی به روش میگردد. در مقایی در خصوص تابش دهی لایههای نازک فلزات طلا، نقره، کبالت، نیکل، کروم و . . . با استفاده از لیزر MrF و طول موج ۲۴۸ nm و لیزر Nd:YAG با طول موج ۵۳۲nm

نانوساختارهای تک فلزی محدودیتهایی از جهت پاسخ اپتیکی و طول موج جذب پلاسمونی دارند [۱۳]. لذا در سالهای اخیر ساخت نانوذرات دو فلزی پیشنهاد شده است. نانوذرات و نانوساختارهای دو فلزی از چندین جهت حایز اهمیت هستند. اول این که با ترکیب دو فلز میتوان به جذب تشدیدی در طولموجهای جدید دست یافت. از سوی دیگر، با ترکیب یک فلز با بازده پلاسمونی مناسب مثل طلا و نقره با فلز دیگر دارای ویژگی مشخصی مثل عمکرد مغناطیسی یا کاتالیستی میتوان کاربردهایی نظیر مگنتوپلاسمونیک و فوتوکاتالیستها را توسعه داد [۱۵]. مورد دیگر افزایش میدان موضعی است که در حضور نانوذرات ترکیبی نسبت به نانوذرات میخان کاربرد موضعی است که در حضور نانوذرات مولا مثل برای کاربرد تک فلزی افزایش قابل توجهی دارد و به عنوان مثل برای کاربرد در طیفسنجیهای تقویت یافته مثل طیفسنجی رامان

در این مقاله نانوساختارهای دوفلزی مس - طلا و مس - نقره با استفاده از تابش لیزر اگزایمر ArF با طولموج nn ۱۹۳ و پهنای تپ ۱۵ ns بر نمونههای لایه نازک دوفلزی ایجاد شدند و مورد بررسی و مقایسه با یکدیگر قرار گرفتند. بهدلیل جذب مناسب فلزات در طول موجهای کوتاه، لیزر ArF برای ساختاردهی لایههای نازک فلزی بسیار مناسب است و ساختاردهی لایههای چندفلزی نیز میسر است. نتایج بهدست آمده نشان میدهد ساختارها به شکل نانوکرههای دوفلزی ایجاد شدند و نانوکرههای مس - طلا به شکل هسته - پوسته پاسخ اپتیکی و پایداری بهتری از نانوکرههای آلیاژ دوفلزی مس - نقره نشان دادند. در نهایت، نانوکرهای تولید شده با داشتن پلاسمونیک حوزه پژوهشی گستردهای است که در آن پدیدههای اپتیکی در سطح نانوذرات فلزی و یا در سطح مشترک نانوساختارهای فلزی و دیالکتریکها مطالعه می گردد. نانوفلزات ویژگیهای منحصر به فرد و غیرمعمول اپتیکی را به نمایش می گذارند که ناشی از برانگیزش همدوس الکترونهای آزاد فلز است که پلاسمون سطحی نامیده می شوند [1].

پلاسمون های سطحی تابش الکترومغناطیسی را به سطح فلز جفت مىكنند و از اين طريق برهمكنش نور- ماده را افزايش میدهند و باعث میشود تابش در ناحیهای کوچکتر از حد پراش محدود شود و شدت میدان الکترومغناطیسی موضعی در سطح فلز نیز به اندازه چندین مرتبه بزرگی افزایش یابد [7]. پلاسمونیک اساس پژوهش در زمینه نانوفوتونیک را شکل میدهد زیرا با غلبه بر محدودیت حد پراش و دارا بودن پهنای باند وسيع ايتيكي، سرعت بالاي انتقال اطلاعات ايتيكي و قابلیت تجمیع در ابعاد نانو را در اختیار دارد [۳]. یکی دیگر از كاربردهاى اصلى پلاسمونيک حسگرى دقيق است. تغييرات بسیار کوچک در محیط اطراف نانوذره فلزی از طریق بررسی تغييرات طيف اپتيكي عبوري يا بازتابي قابل آشكارسازي و اندازه گیری است [۴]. نانوساختارهای پلاسمونیکی علاوه بر نانوفوتونیک و حسگری، کاربردهای گستردهای نیز در طيفسنجى رامان تقويتيافته [۵]، درمان سرطان [۶]، لیتوگرافی [۷]، میکروسکویی دقیق [۸]، فیلترها و موجبرهای پلاسمونیکی [۹، ۱۰]، نانولیزرها [۱۱] و . . . دارند.

نانوذرات فلزی را میتوان به عنوان بلوکهای سازنده پلاسمونیک درنظر گرفت. پاسخ اپتیکی نانوساختارهای فلزی با تغییر در اندازه، شکل، فاصله ذرات، نوع فلز و محیط پیرامون نانوذره تغییر میکند. در پلاسمونیک هدف آن است که ویژگیهای اپتیکی افزاره پلاسمونیکی را بتوان از طریق روشهای تولید کنترل کرد [11].

افزارههای پلاسمونیکی براساس نانوذرات کلوییدی و یا نانوساختارهای سطحی مورد بررسی و استفاده قرار می گیرند. نانوذرات کلوییدی بیش تر با روشهای شیمیایی تهیه می گردند و معمولاً در گذر زمان با مشکل توده شدن نانوذرات و عدم پایداری مناسب در اندازه و ترکیب مواجه هستند. این امر کاربرد نانوذرات کلوییدی را به شدت محدود می کند. در مقابل، نانوساختارهای سطحی در بستری از دی الکتریک تهیه می گردند. این نانوساختارها که عموماً از توزیع نانوذرات روی سطح دی الکتریکی شفاف تشکیل می شوند، با توجه به ساختار

۱۳۲

مقایسه ویژگیهای اپتیکی، ساختاری و پایداری نانوساختارهای سطحی . . .

ویژگیهای اپتیکی پلاسمونیکی و پایداری مناسب قابلیت کاربرد در نانوحسگرهای پلاسمونیکی، طیفسنجی رامان تقویت شده (SERS) و ... را دارند.

۲. تئوری

پلاسمون های سطحی در واقع برانگیزش های قطبی هستند که با نوسانات بار در فرکانسهای اپتیکی همراه هستند و در برهمكنش ميدان الكترومغناطيسي و نانوساختارهاي فلزى مشاهده می گردند. جذب نمایش یافته در طیفهای بهدست آمده از این نانوذرات به دلیل پدیده ایتیکی "تشدید پلاسمون سطحی موضعی" است که به اختصار LSPR نامیده می شود. پلاسمون سطحي جايگزيده، نوسان جمعي الكترونهاي آزاد نانو ذره فلزى است كه وابسته به توابع دى الكتريك فلز مورد نظر، در طول موجهای بخصوصی قابل مشاهده است. تابع دی الکتریک ذاتی فلز مشخصات پلاسمونی و ویژگیهای اپتیکی نانوذرات را مشخص مىكند. موقعيت طيفى تشديد پلاسمون فلز با بخش حقیقی تابع دی الکتریک، (_{cr}()، مشخص می شود در حالی که بخش موهومی تابع دی الکتریک، $\epsilon_i(\omega)$ پهنای خط طیفی را نشان میدهد. لذا فلزی، ماده پلاسمونیکی مطلوب به شمار میرود که تابع دی الکتریک حقیقی منفی و بزرگ و تابع دی الکتریک موهومی کوچکی داشته باشد [۱، ۱۳].

موقعیت دقیق طیفی تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی علاوه بر تابع دیالکتریک به عوامل متعدد دیگری نظیر اندازه، شکل و محیط پیرامون نانوذرات نیز وابسته است. لذا برای هر فلز با توجه به تابع دیالکتریک آن در بازه طیفی که (۵)۲٫۳ دارای مقدار منفی و (۵)i۶ مقدار کوچکی داشته باشد امکان تحریک مد پلاسمون سطحی وجود دارد. اما طول موج دقیق آن با توجه به شکل و اندازه نانوذره و ضریب شکست محیط پیرامون آن تعیین می گردد [۱].

نانوذرات تکفلزی هم در حالت کلوییدی و هم به صورت سطحی مورد مطالعه قرار گرفتهاند. درمیان نانوذرات تک فلزی، فلزات نجیب طلا و نقره بیش تر از فلزات دیگر مورد مطالعه قرار گرفتهاند [۲۰–۲۰]. فلز طلا پایداری شیمیایی بسیار خوبی دارد و در طول موجهای بالاتر از ۵۸۰ نانومتر دارای مقدار دی الکتریک منفی است و از بازه ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر (۵)،۲ مقدار نسبتاً بزرگی دارد. لذا فلز طلا در ناحیه طیفی بالاتر از ۵۰۰ نانومتر بازده پلاسمونی مناسبی دارد. فلز نقره در طول موجهای بالاتر از ۳۲۰ نانومتر (۵)،۲ منفی و (۵)،۱ کوچکی دارد که

داشته باشد. از طرفی فلز نقره پایداری شیمیایی کمتری نسبت به فلز طلا دارد و مقاومت کمتری در برابر اکسید شدن دارد. با وجود این، دو فلز طلا و نقره بهترین نتایج پلاسمونی را در ساخت و کاربرد به همراه داشتهاند. از سوی دیگر این دو فلز نسبتاً گرانقیمت هستند و این موضوع کاربرد گسترده این فلزات را محدود میکند و در سالهای اخیر دانشمندان در حال مطالعه و بررسی فلزات غیرنجیب ارزان قیمت ر به منظور استفاده در کاربردهای پلاسمونیکی هستند [۱۰، ۲۱].

از سوی دیگر ساخت و کاربرد نانوذرات تکفلزی دیگر، در حالت کلی با مشکلاتی مواجه هستند. بسیاری از این فلزات نظیر Ni، Co، Ni و Fe بهدلیل میرایی و اتلاف بالا ناشی از مقدار εi(ω) بزرگ، تشدیدهای نسبتاً ضعیفی دارند. همچنین ساخت و تولید این نانوذرات با چالشهای اساسی مواجه است [۲۲، ۲۲]. به عنوان مثال ساخت نانوساختارهای فلز Cu حتی با روشهای شیمیایی بسیار مشکل است. این درحالی است که نانوذرات و نانوساختارهای Cu به دلیل ویژگیهای اپتیکی مناسب و ویژگیهای کاتالیستی، الکترونیکی و رسانش خوب مورد توجه قرار گرفتهاند. فلز مس پس از فلزات طلا و نقره دارای پاسخ پلاسمونی ضعیفتر اما قابل قبولی است و میتوان به عنوان فلز جایگزین برای طلا و نقره مدنظر قرار گیرد. در میان فلزات، مس بعد از نقره بالاترین رسانایی را دارد و توابع حقیقی و موهومی دیالکتریک آن تاحدی مشابه توابع دی الکتریک فلز طلا است [۱۳، ۲۴، ۲۵]. از اینرو در این مقاله فلز مس در ترکیب با فلزات طلا و نقره به منظور مطالعه پاسخهای اپتیکی و پلاسمونی ترکیبات و مقایسه آنها مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است.

۳. آزمایش

برای آمادهسازی نمونههای لایه نازک، زیر لایههایی از جنس شیشه BK7 به شکل دیسکهای نازکی به قطر RT ۲۰، ضخامت TMT و با صافی سطح $\lambda/k \leq$ تهیه شدند. فلزات با خلوص ۹۹/۹۹۵٪ از عناصر طلا، مس و نقره برای تولید لایه نازک مورد استفاده قرار گرفتند. لایهنشانی با استفاده از دستگاه نازک مورد استفاده قرار گرفتند. لایهنشانی با استفاده از دستگاه لایهنشانی BA21۰ مدل ۵۰۵ با روش تبخیر حرارتی ^۱ لایهنشانی ۲۰۲۳ در فشار ۲۰۲۳ می انجام شد. ابتدا نمونهها با فلز مس با نرخ انباشت ۱ nm/s لایهنشانی شدند و ضخامت لایه مس حدود ۲۰۰۳ مه دو بخش تقسیم شدند. بخش اول برای

1. Evaporation Thermal Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 130-137



سمیه پناهیبخش، فریبا منصوری، محمود نیکوفرد

منحنیهای مربوط به تمام نانوذرات با اندازههای متفاوت را در برمی گیرد، چنان چه پیش از این نیز گزارش شده است [۱] و از این رو قله پلاسمونی مربوطه در شکل ۱، ناشی از پراکندگی اندازه ذرات تاحدی پهن شده است. با وجود این، پاسخ پلاسمونیکی کاملاً واضح و قابل اندازه گیری است.

پس از آن، EDS mapping چندین نانوکره بهدست آمد که یکی از آنها در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده میشود علاوه بر این که ساختارهای بهدست آمده ساختارهای ترکیبی هستند که هم شامل عنصر طلا و هم عنصر مس است، توزیع ذرات مس در قسمت مرکزی نانوکره بسیار بیشتر از ذرات طلاست که نشان میدهد نانوذرات بهدست آمده، نانوذراتی با ساختار هسته- پوسته هستند.



شکل ۱. طیف UV-Vis نمونه مس- طلا تابش شده در شار انرژی ۱۵۰ mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری، قله پلاسمونیکی در طولموج ۵۹۵ نانومتر مشاهده می گردد.



شکل ۲. تصویر SEM سطح نمونه مس– طلا تابش شده با بزرگنمایی ۱۰هزار برابر.

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 130-137

لایهنشانی دوم با فلز طلا و بخش دوم با فلز نقره با همان شرایط مربوط به لایهنشانی فلز مس با ضخامت ۵۰ m لایهنشانی شدند و بدینصورت نمونههای لایه نازک دو فلزی با ضخامت ۱۰۰ nm

به منظور ایجاد نانوساختارهای دوفلزی لیزر اگزایمر تجاری شرکت A=۱۹۳ nm, τ =۱۵ ns) LAMBDA PHYSIK ($\lambda = 1$ ۹۳ nm, $\tau = 10$ ns) مورد استفاده قرار گرفت. نمونهها به صورت عمود بر جهت انتشار تپ خروجی لیزر بر روی پایه قرار گرفته روی ریل متحرک نصب شدند. با استفاده از یک روزنه دایرهای شکل قابل تنظیم در خروجی لیزر، بخش همگن نیم خ عرضی لیزر برای انجام آزمایش های تابش دهی انتخاب شد. برای کنترل شار انرژی از عدسی کروی با فاصله کانونی ۲۰ cm و ۳۰ استفاده گردید.

پس از انجام آزمایشهای تابش دهی، طیف عبوری و جذبی نمونهها با طیفسنجی UV-Vis-NIR با استفاده از دستگاه اسپکترومتر مدل ۵۰۰ CARY بهدست آمد. تصاویر SEM نمونه تابش شده و آنالیز EDS و mapping نانوساختارها نیز تهیه گردید.

۴. نتایج و بحث

ابتدا نمونه مس – طلا برای انجام آزمایشهای تابشدهی انتخاب شد و در مکان نمونه عمود بر جهت تابش نصب شد. برای ایجاد نانوساختارهای سطحی تابش با شار انرژی بالاتر از آستانه کندگی لایههای نازک انجام شد. آزمایشهای تابشدهی در شار انرژی و تعداد تپ متفاوت انجام شد و بهینه نتایج تابشدهی انرژی و تعداد تپ متفاوت انجام شد و بهینه نتایج تابش دهی برای نمونه مس – طلا، در شار انرژی ۲۵۰ mJ/cm و تعداد ۵ برای نمونه مس – طلا، در شار انرژی ۲۵۰ mJ/cm و تعداد ۵ برای نمونه مس – طلا، در شار انرژی ۲۵۰ mJ/cm و تعداد ۵ برای نمونه مس – طلا، در شار انرژی ۲۵۰ mJ/cm و تعداد ۵ برای نمونه مس – طلا، در شار انرژی ۲۵۰ mJ/cm و تعداد ۵ در ایزری بهدست آمد. در سطح نمونه مس – طلا تابش شده با کندگی آنالیزهای ۵۹۰ VIs و EDS بهدست آمد. طیف در شکل ۱ مشاهده می گردد قله پلاسمونی مربوط به ساختارها در طولموج mm ۵۹۵ nm مشاهده می گردد.

شکل ۲ تصویر SEM سطح نمونه تابش شده را با بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر نشان میدهد. نانوکرههای بهدست آمده دارای چگالی بالا و مناسبی برای بسیاری از اهداف کاربردی است. توزیع اندازه ذرات از حدود ۵۰ نانومتر تا بیش از ۵۰۰ نانومتر مشاهده میشود. با توجه به اینکه طولموج تشدیدی برای نانوذرات با تغییر اندازه تغییر میکند توزیع اندازه ذرات باعث پهن شدگی در قله جذبی میشود زیرا در واقع پوش

۱۳۳

184

Au Cu



یس از انجام آزمایشهای مربوط به نمونه مس- طلا، آزمایشهای تابشدهی نمونههای مس-نقره با استفاده از لیزر اگزایمر ArF انجام شد. تابشدهی با شرایط تعداد تپ، اندازه لکه و شار انرژی متفاوت انجام گرفت و تصاویر SEM مربوط به محل تابش دیده بهدست آمد. در نتایج SEM بهدست آمده ساختارهای با چگالی بسیار کمتر از ساختارهای مربوط به نمونه مس– طلا نشان داده شده در شکل ۲ بهدست آمد. در شار انرژی و تعداد تپ بالا نانو کرهها با چگالی بسیار کم بهدست آمدند که ناشی از کندگی تقریباً کل لایه و به جا ماندن تعداد اندکی نانوکره بود همانطور که در شکل ۴ الف برای تابش در شار انرژی ۲ ۱۵۰ mJ/cm و تعداد ۵۰ تپ لیزری نشان داده شده است. از سوی دیگر در شار انرژیهای کم و نزدیک به آستانه بخشهای بزرگی از لایه به صورت مشاهده شده در شکل ۴ ب روی سطح نمونه باقی ماند (mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری). در بهینه شرایط تابشدهی نانوساختارهای شکل ۴ ج (شار انرژی mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری) بهدست آمد که داراری چگالی بسیار کمتری از نانوساختارهای نمونه مس- طلا است. نظم ساختارها نیز کمتر و پراکندگی اندازه نانوذرات بیشتر است.

طیف UV-Vis ساختارهای مس- نقره بهینه (شار انرژی ۵۰ mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری) نیز بهدست آمد که در

> مجله علوم و فنون هستهای دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲، ص ۱۳۰–۱۳۷

مقایسه ویژگیهای اپتیکی، ساختاری و پایداری نانوساختارهای سطحی . . .

شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در طیف نمونه مس-نقره مشاهده می شود، با توجه به چگالی کم ساختارها و توزیع گسترده اندازه نانوذرات قله پلاسمونیکی قابل اندازهگیری بهدست نیامده است و صرفاً جذبهای بسیار پهن و کوچکی ناشی از حضور نانوذرات در طیف مشاهده می شود.







شکل ۴. تصویر SEM سطح نمونههای مس- نقره تابش شده با بزر گنمایی ۱۰هزار برابر.

Journal of Nuclear Science and Technology

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 130-137





شکل ۵. طیف UV-Vis نمونه مس- نقره (شار انرژی ۲ NJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری).

از سوی دیگر با توجه به نمودار EDS نانوساختارهای مس-نقره در نانوذرات بهدست آمده عنصر اکسیژن نیز مشاهده میشود که نشان میدهد نانوذرات شامل اکسیدهای فلزی نیز هستند و به همین دلیل پاسخ پلاسمونی ناشی از حضور اکسیدهای فلزی نیز تضعیف می گردد و یکی دیگر از دلایل عدم پاسخ پلاسمونیکی مناسب حضور اکسیدهای فلزات نقره و مس ناشی از مقاومت کمتر در برابر اکسید شدن نسبت به طلا میباشد (شکل ۶ الف). همچنین EDS mapping نانوکرههای نقره و مس به طور پراکنده در کل سطح نانوکره توزیع شدهاند نقره و مس به طور پراکنده در کل سطح نانوکره توزیع شدهاند که نشان میدهد نانوذرات بهدست آمده دارای ساختار همگن نانوکرههای بهدست آمده به صورت آلیاژ درآمدهاند و خواص تانوکرههای بهدست آمده به صورت آلیاژ درآمدهاند و خواص ترکیب فلزات نقره و مس را دارند.

تفاوت نتایج برهم کنش نمونههای لایه ناز ک دو فلزی با لیزر و تشکیل نانوساختارها ناشی از تفاوت ویژگیهای فلزات نقره و طلا میباشد. فلز طلا دارای چگالی بالاتری است و همچنین رسانندگی حرارتی و الکتریکی کمتری نسبت به فلز نقره دارد. فلز طلا در برهم کنش ذوب میشود و بخشهایی از قسمتهای مذاب از سطح جدا میشود و بخشهای باقیمانده به شکل نانو کرهها تشکیل میشود و ناشی از رسانندگی کمتر جدایی فاز و ساختار هسته- پوسته در ساختارها مشاهده می گردد.

از سوی دیگر فلز نقره سبکتر است و در برهم کنش امکان جدا شدن قسمتهای بزرگتری از لایه در اثر جذب انرژی تپ لیزری وجود دارد، فلز مس از فلز نقره نیز سبکتر است و لذا کندگی به صورت جزیره جزیره قابل مشاهده است و نیز به دلیل رسانندگی بالاتر دمای هر دو فلز به تعادل میرسد و هردو فلز مذاب و درهم آمیخته می گردند و جدایی فاز مشاهده نمی گردد.



ترکیب دو فلز با پایداری کمتر در نهایت باعث تغییر ساختارها در طول زمان شده است. نانوساختارهای بهدست آمده با کاهش هزینه نسبت به تک

نانوذرات طلا و پاسخ اپتیکی مناسب در ناحیه مرئی و با توجه به ترکیب اثرات مطلوب دو فلز نسبت به نانوساختارهای تک فلزی مطلوب و کارامد خواهند بود.



شکل ۶. الف) نمودار EDS به دست آمده از نانوساختارهای مس- نقره بهدست آمده، ب) mapping یکی از نانوکرههای مس- نقره.

پس از پایان آزمایشها و بعد از گذشت بیش از ۶ ماه از

انجام آزمایشها و تولید ساختارهای دوفلزی شرح داده شده، بار

دیگر از نمونهها تصاویر SEM بهدست آمد. تصاویر SEM

بهدست آمده در شکل ۷ الف و ب نمایش داده شده است.

شکل ۷ الف مربوط به ساختارهای نمونه بهینه مس- طلا

میباشد. همانطور که در این شکل مشاهده می گردد

ساختارهای کروی بهدست آمده تغییری نسبت به قبل نشان

نمیدهند و از پایداری شیمیایی مناسبی برخوردار هستند. در

حالی که ساختارهای نقره- مس دچار تغییر شدهاند و شکل و

ترکیب ساختارها تغییر کرده است. این مسأله ناشی از میل

بیشتر فلز نقره به اکسید شدن و همچنین پایداری شیمیایی

مقایسه ویژگیهای اپتیکی، ساختاری و پایداری نانوساختارهای سطحی . . .



شکل ۷. تصویر SEM: الف) سطح نمونه مس- طلا (شار انرژی ۱۵۰ mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری)، ب) نمونه مس- نقره (شار انرژی ۵۰ mJ/cm^۲ و تعداد ۵ تپ لیزری) با بزرگنمایی ۱۰هزار برابر پس از گذشت بیش از ۶ ماه.

در نهایت با توجه به خواص فوتوکاتالیستی فلز مس و ویژگیهای پایداری و پلاسمونیکی قوی نانوذرات طلا نانوساختارهای دو فلزی مس-طلا برای کاربرد در فوتوکاتالیستها، نانوحسگرها و طیفسنجیهای تقویت یافته پیشنهاد میشوند.

پلاسمونیک باعث رشد و توسعه در بسیاری کاربردهای پزشکی، صنعتی و حوزههای پژوهشی شده است. در حوزه سلامت و پزشکی برای تشخیص انواع بیماریها، تعیین میزان ویتامینها و مواد معدنی، فاکتورهای خونی، تشخیص ویروسها، مطالعات ژنتیکی و . . . به حسگرهای مختلف نیاز داریم. در این میان، زیست حسگرهای اپتیکی قابلیت حسگری سریع، تكرارپذيري و حساسيت بسيار بالا را براي ما فراهم ميكنند. زیست حسگرهای اپتیکی بر اساس نانوپلاسمونیک پتانسیل ویژهای برای ساخت تجهیزات بسیار دقیق کوچک، در اندازه یک تراشه و با قابلیت اندازه گیری چندگانه را برای ما فراهم می کنند. با توجه به پیشرفتهای اخیر در حوزه نانوساخت و افزایش درخواست برای پلتفرمهای پرتابل، مقرون به صرفه و سهولت در استفاده، نانوحسگرهای پلاسمونی LSPR یا نانوحسگرهای مجله علوم و فنون هستهای

تشدید پلاسمون سطحی موضعی در چند ساله اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. پیشرفت مشاهده شده در این حوزه فن آورى نه فقط به دليل امكان ساخت نانوساختارها بلكه به دلیل توسعه و افزایش روزافزون کاربردهای این حسگرها میباشد. امتیازاتی که حسگرهای LSPR نسبت به حسگرهای دیگر دارند کوچک شدن اندازه حسگر، امکان اندازه گیری چندگانه و افزایش چشمگیر حساسیت و دقت اندازهگیری و نیز پاسخ زمانی فوری است که آن را برای طراحی پلتفرمهای حسگرهای زیستی اپتیکی در یک تراشه مناسب میسازد. نانوساختارهای بهدست آمده در این مقاله برای استفاده به عنوان تراشه حسگر LSPR قابل کاربرد هستند.

همچنین با توجه به این که افزایش میدان در مجاورت نانوفلزات تركيبي بيشتر است اين ساختارها نسبت به ساختارهای تک فلزی برای استفاده به عنوان زیرلایه در طیفسنجی SERS مناسب و قابل کاربرد هستند.

نتايج ارائه شده در اين مقاله از جهت تركيبات دوفلزى و مقایسه آنها، تولید نانوکرههای هسته- پوسته و آلیاژی تحت شرایط مختلف و استفاده از لیزر ArF و بهدست آوردن پاسخ پلاسمونیکی مناسب از نانوساختارهای مس- طلا پیش از این گزارش نشده است.

۴. نتیجهگیری

در این مقاله، نانوکرههای دو فلزی سطحی مس- طلا و مس-نقره با استفاده از تابشدهی نمونههای لایهنازک دوفلزی توسط لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ نانومتر و پهنای تپ ۱۵ ns تولید شدند. نانوکرههای مس- طلا به شکل هسته- پوسته و نانوساختارهای مس- نقره به شکل آلیاژ مشاهده شدند. همچنین، نانوساختارهای مس- طلا نسبت به نانوساختارهای مس- نقره با چگالی بالاتر و پاسخ پلاسمونیکی مناسب بهدست آمدند.

در نهایت با توجه به خواص فوتوکاتالیستی فلز مس و ویژگیهای پایداری و پلاسمونیکی قوی نانوذرات طلا نانوساختارهای دو فلزی مس- طلا برای کاربرد در نانوحسگرهای LSPR و طیفسنجیهای تقویتیافته نظیر SERS پیشنهاد می شوند. سمیه پناهی بخش، فریبا منصوری، محمود نیکوفرد

- 1. M.A. García, *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, Journal of Physics D: Applied Physics, **44**, 283001 (2011).
- D.K. Gramotnev, S.I. Bozhevolnyi, *Plasmonics beyond the diffraction limit*, Nature Photonics, 4, 83-91 (2010).
- 3. M. Fukuda, et al, *Feasibility of Plasmonic Circuits in Nanophotonics*, IEEE Access, **8**, 142495-142506 (2020).
- J. Mejía-Salazar, O.N. Oliveira Jr, *Plasmonic biosensing: Focus review*, Chemical Reviews, 118, 10617-10625 (2018).
- 5. E. Le Ru, P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, Elsevier (2008).
- 6. X. Huang, et al, *Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy*, **DOI** (2007).
- 7. W. Srituravanich, et al, *Plasmonic nanolithography*, Nano Letters, **4**, 1085-1088 (2004).
- R. Vogelgesang, et al, *Plasmonic nanostructures in aperture-less scanning near-field optical microscopy (aSNOM)*, Physica Status Solidi (b), 245, 2255-2260 (2008).
- 9. I.J. McCrindle, et al, *Hybridization of optical plasmonics with terahertz metamaterials to create multi-spectral filters*, Optics Express, **21**, 19142-19152 (2013).
- 10. R.F. Oulton, et al, *A hybrid plasmonic waveguide for* subwavelength confinement and long-range propagation, Nature Photonics, **2**, 496 (2008).
- 11. Y.-J. Lu, et al, *Plasmonic nanolaser using epitaxially* grown silver film, Science, **337**, 450-453 (2012).
- 12. N. Jiang, X. Zhuo, J. Wang, *Active plasmonics: Principles, structures, and applications*, Chemical Reviews, **118**, 3054-3099 (2017).
- 13. S. Kim, et al, Nonnoble-Metal-Based Plasmonic Nanomaterials: Recent Advances and Future Perspectives, Advanced Materials, **30**, 1704528 (2018).
- F. Ruffino, M.G. Grimaldi, Nanostructuration of thin metal films by pulsed laser irradiations: A review, Nanomaterials, 9, 1133 (2019).

- 15. S. Zhang, et al, Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 303-310 (2015).
- G. Barbillon, Latest novelties on plasmonic and nonplasmonic nanomaterials for SERS sensing, Nanomaterials, 10, 1200 (2020).
- S.-G. Park, et al, 3D-assembled Ag nanowires for use in plasmon-enhanced spectroscopic sensors, Applied Spectroscopy Reviews, 54, 325-347 (2019).
- G. Qiu, S.P. Ng, C.-M.L. Wu, Bimetallic Au-Ag alloy nanoislands for highly sensitive localized surface plasmon resonance biosensing, Sensors and Actuators B: Chemical, 265, 459-467 (2018).
- 19. G. Schider, et al, *Plasmon dispersion relation of Au* and Ag nanowires, *Physical Review B*, **68**, 155427 (2003).
- 20. S. Zeng, et al, Size dependence of Au NP-enhanced surface plasmon resonance based on differential phase measurement, Sensors and Actuators B: Chemical, **176**, 1128-1133 (2013).
- C. Lin, et al, Plasmon-induced broad spectrum photocatalytic overall water splitting: Through nonnoble bimetal nanoparticles hybrid with reduced graphene oxide, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 646, 128962 (2022).
- U. Guler, et al, Colloidal plasmonic titanium nitride nanoparticles: properties and applications, Nanophotonics, 4, 269-276 (2015).
- S.K. Ghosh, et al, Solvent and ligand effects on the localized surface plasmon resonance (LSPR) of gold colloids, The Journal of Physical Chemistry B, 108, 13963-13971 (2004).
- I. Pastoriza-Santos, et al, Aerobic synthesis of Cu nanoplates with intense plasmon resonances, Small, 5, 440-443 (2009).
- 25. S. Linic, et al, *Catalytic and photocatalytic transformations on metal nanoparticles with targeted geometric and plasmonic properties*, Accounts of Chemical Research, **46**, 1890-1899 (2013).



Journal of Nuclear Science and Technology Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 130-137 مجله علوم و فنون هستهای . دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲، ص ۱۳۰–۱۳۷

