



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



## حد اپتیکی در ساختارهای نانوذرات طلا تهیه شده به روش کندوسوز لیزری

مروارید رشیدیان و داود درانیان

آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده - در این مقاله، تولید نانو ذرات طلا با استفاده از روش کندو سوز لیزر پالسی در آب بیان شده است. طیف جذبی نوری نمونه ها به روش طیف سنجی و اندازه آنها توسط روش میکروسکوپ روبشی الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. روش اندازه گیری حد اپتیکی نمونه ها و نتایج حاصل از آن ارائه شده است. نتایج آزمایش حد اپتیکی با لیزر کم توان نئودیم یاگ پیوسته (طول موج ۵۳۲ نانو متر) بیانگر رفتار خطی نمونه ها در توان های ورودی کمتر از حدود ۷۰ میلی وات و پاسخ غیرخطی به ازای توان های بیش از این محدوده توانی است. نشان داده شده است که مهمترین عامل موثر بر فرایند محدود سازی نوری در محلول نانوذرات فلزی، ضریب شکست گرمایی غیر خطی ناشی از اثرات تشدید پلاسمونی سطحی است.

کلید واژه- کندو و سوز لیزری، نانوذره طلا، حد اپتیکی، ضریب شکست گرمایی.

## Optical Limiting of Gold Nanoparticles Prepared by Laser Ablation Method

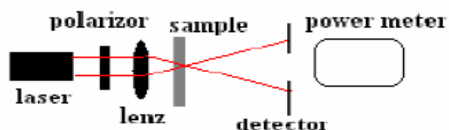
Morvarid Rashidian and Davoud Dorrnian

Laser Lab., Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract-In this manuscript; preparation of gold nanoparticles using the pulsed laser ablation of gold target in water has been described. Optical absorption spectrum of nanoparticle suspensions in water has been observed and nanoparticles sizes have been analyzed by transmission electron Microscopy. The optical limiting measurement method is explained and obtained results are presented. The results of optical limiting experiments with CW ND YAG laser beam (wavelength 532nm) indicate linear response of samples when input power is below about 70 mW and nonlinear respons to large powers than this limitation. Results reveal that thermal nonlinear refraction index due to surface plasmon resonance is the main responsible for the limiting behavior of the metallic nanoparticles suspensions.

Keywords: Laser ablation, gold nanoparticles, optical limiting, thermal refractive index.

## ۱- مقدمه



شکل ۱: چیدمان آزمایشگاهی روش اندازه گیری حد اپتیکی.

اثرات اپتیک غیر خطی نانو ذرات فلزی باعث شده است که این مواد کاندیدای مناسبی در ساخت ادوات و قطعات نوری باشند. مثلاً اثر محدود سازی، از تابش زیاد نور به چشم ها و سنسورها جلوگیری می کند. با وجود کاربرد وسیع لیزرهای موج پیوسته، لازم است بررسی حد نوری بیشتر مورد توجه قرار گیرد.

نانو ذرات فلزی خواص متفاوتی را نسبت به حالتی که متراکم هستند از خود نشان می دهند. خواص نوری، مغناطیسی و الکتریکی آنها به شکل و سایز ذرات بستگی دارد. محدودگرهای نوری یکی از مهمترین انواع وسایل برای کاهش پرتوهای ورودی با شدت بالا هستند. مکانیزمهای موثر بر حد نوری، جذب اشباع معکوس، جذب دو فوتونی و اثر کر می باشد، که منجر به پدیده های گرمایشی و پراکندگی می شوند. مکانیزم اثر حد نوری لیزرهای کم توان موج پیوسته بر اساس فرایند ضریب شکست گرمایی، ناشی از توزیع شعاعی گاوسی پرتو لیزری برخوردی است. این پدیده منجر به تغییراتی در ضریب شکست نمونه می شود (اثر لنز گرمایی). در نزدیکی باند تشدید پلاسمونی سطحی نانو ذرات فلزی، خواص غیر خطی قابل توجهی دارند. امروزه خاصیت غیر خطی نوری نانو ذرات فلزی در محیط دی الکتریک به دلیل قطبش پذیری بالا و پاسخ غیر خطی سریع، بسیار مورد توجه قرار گرفته است که می تواند نوید بخش استفاده بیشتر از آنها در ساخت وسایل نوری باشد [۱].

نانوذرات علاوه بر رفتار اپتیکی خطی، دارای رفتار اپتیکی غیر خطی هم هستند که ناشی از شدتهای بالای لیزر است. در این میان حد اپتیکی پدیده ای است که بیانگر مرز این دو حالت است. طراحی محدودکننده های نوری بگونه ای است که برای انرژیهای ورودی کم، عبور بالایی دارند، در حالیکه مانع عبور باریکه های لیزری قوی می شوند [۲].

در این مقاله، تولید نانو ذرات طلا با استفاده از روش کندو سوز لیزر تپی بیان شده است. خواص نوری خطی و ساختاری آنها مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه روش اندازه گیری حد نوری نمونه ها و نمودارهای حاصل از آن ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که مهمترین عامل موثر بر فرایند محدود سازی نوری در محلول نانوذرات

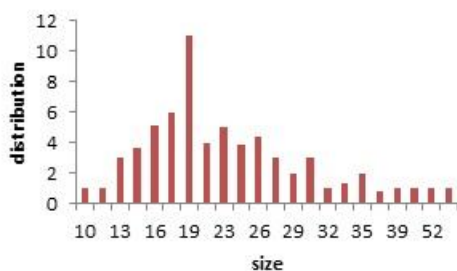
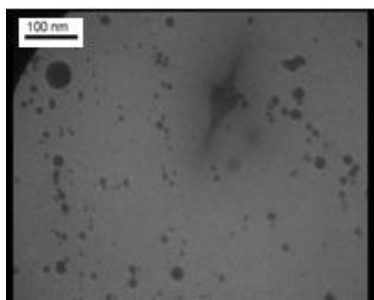
فلزی، ضریب شکست گرمایی غیر خطی ناشی از اثرات تشدید پلاسمونی سطحی است [۳].

## ۲- روش آزمایش

در این تحقیق ابتدا نمونه های نانوذرات طلا در آب را با متد (روش) کند و سوز لیزری تهیه کردیم. بدین منظور از یک لیزر نئودیم یاگ (طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، پهنای تپ ۷ نانو ثانیه و نرخ تکرار ۱۰ هرتز) جهت کندو سوز هدف طلا با خلوص ۹۹/۵٪ در آب استفاده شد. ظرف کندو سوز حاوی ۲۰ میلی لیتر آب بود و ارتفاع آب روی هدف ۱۰ سانتیمتر بود. شعاع پرتو ۶ میلیمتر و چگالی انرژی پالس لیزر بر سطح طلا ۱۸ ژول بر سانتیمتر مربع بود. جهت کانونی کردن پرتو لیزر از یک عدسی با فاصله کانونی ۸ سانتی متر استفاده نمودیم. به منظور استفاده بهینه از باریکه لیزر در طول آزمایش، نگهدارنده نمونه روی یک صفحه دو بعدی چرخان قرار می گیرد، بطوریکه در تمام مدت کندوسوز هدف در کانون باریکه قرار گیرد. عمل کندوسوز به مدت ۴ و ۶ دقیقه انجام شد که در آن مبادرت به تهیه دو نمونه محلول نانوذره طلا کردیم. نمونه های بدست آمده را S1 و S2 می نامیم که غلظت نانو ذره در آنها به ترتیب عبارتند از  $5/3 \times 10^{-4}$  و  $6/4 \times 10^{-4}$  مول بر لیتر.

خواص اپتیکی ذرات را با کمک آزمایشهای طیف سنجی در ناحیه مادون قرمز نزدیک، مرئی و ماوراء بنفش با دستگاه T80 و همچنین اندازه آنها را با کمک تصویر برداری TEM از شرکت فیلیپس انجام دادیم.

برای انجام آزمایش حد نوری از یک لیزر کم توان موج پیوسته هارمونیک دوم نئودیم-یاگ با توان ۱۷۰ میلی وات و طول موج ۵۳۲ نانومتر مورد استفاده کردیم. شماتیک چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. فاصله کانونی عدسی بکار رفته در این چیدمان ۶۵ میلی متر است. توان سنجها نیز متناسب با لیزر های کم توان موج پیوسته انتخاب شدند. جهت اندازه گیری حد



شکل ۳: تصویر TEM نانوذرات طلا در آب.

ثابت میرایی اپتیکی طلا می باشند.  $v_f = 4.1 \times 10^{14}$   $\text{nm s}^{-1}$  سرعت الکترونها در سطح فرمی و  $r$  شعاع نانوذرات است.  $K$  در این رابطه ثابتی از مرتبه واحد است [۳]. بدین ترتیب اندازه متوسط نانوذرات ۱۲ نانومتر است. برای تایید صحت این محاسبه نمودار جذب ذرات را رسم می کنیم. مطابق نظریه مای، سطح مقطع جذب نانوذرات کروی از رابطه

$$C_{\text{ext}} = (24\pi^2 r^3 / \lambda) [\epsilon_m^{3/2} \epsilon^2 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + 2\epsilon_m)] \quad (2)$$

تعیین میشود. در این رابطه  $C_{\text{ext}}$  سطح مقطع جذب و  $\lambda$  طول موج پرتو الکترومغناطیسی است.  $r$  همان سایز متوسط نانوذرات است.  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_m$  به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی الکترونیک نانو ذرات و نیز تابع دی الکترونیک محیط هستند. نمودار رابطه ۲ نیز در شکل ۲ بصورت نقطه چین رسم شده است. تطابق بسیار خوب قله نمودارهای جذب و قله نمودار رابطه ۲ بیانگر صحت بالای اندازه محاسبه شده نانوذرات طلا است [۳].

تصویر TEM نانوذرات و منحنی ستونی فراوانی اندازه آنها در شکل ۳ بیانگر اندازه ۱۹ نانومتر با بیشینه فراوانی است. در اغلب گزارشها اندازه محاسبه شده نانوذرات از نظریه مای کمتر از اندازه واقعی آنها می باشد [۴]. تصویر نشان میدهد که نانوذرات کروی هستند و چسبندگی در آنها تقریباً وجود ندارد.

نوری توان باریکه لیزر را با استفاده از فیلترهای مختلف تغییر می دهیم. هدف این آزمایش بدست آوردن توان پرتو لیزر عبوری از نمونه برحسب توان ابتدایی لیزر در توانهای مختلف می باشد. روزنه قرار گرفته جلوی توان سنج از رسیدن انرژی پراکنده شده به حس گر توان سنج جلوگیری می نماید.

### ۳- نتایج و بحث

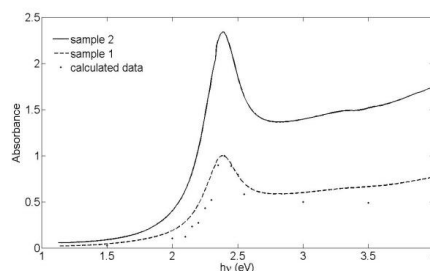
در شکل (۲) طیف جذبی نوری نانوذرات طلا در بازه طول موجی ۲۰۰-۱۱۰۰ نانومتر توسط اسپکتروفوتومتر نشان داده شده است. قله جذبی پلاسمونی در محدوده ۵۲۰ نانو متر در تصویر قابل مشاهده است. حضور قله پلاسمونی در این طول موج نشان دهنده حضور نانوذرات طلا در آب می باشد. مشاهده می شود که با افزایش تراکم نانو ذرات طلا در محلول، جذب نمونه ها افزایش می یابد. قله های جذبی نمونه ها در حدود ۵۲۰ نانومتر است. به عبارت دیگر مکان قله طیف با تغییر غلظت آنها در دو نمونه تغییر نیافته است. بنابراین نتیجه می گیریم که اندازه نانو ذرات تغییر نکرده است. مطابق نظریه مای اگر اندازه نانو ذرات زیاد شود، قله طیف جذبی تشدید پلاسمونی به سمت طول موجهای بزرگتر شیفت می یابد [۳].

برای تعیین اندازه نانو ذرات تولید شده هم از عکسبرداری میکروسکپ الکترونی عبوری TEM و هم از روش نظریه مای استفاده شد.

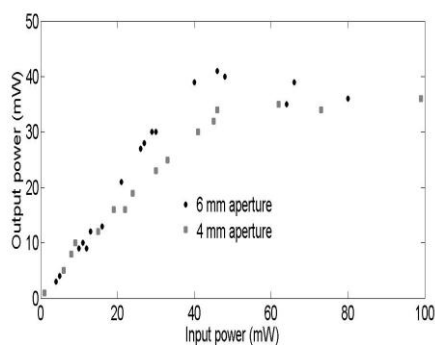
مطابق نظریه پراکندگی مای دورود (دروود) شعاع نانوذرات و پهنای قله جذب پلاسمونی آنها در یک تناظر یک به یک از رابطه زیر به هم مربوط می شوند [۳].

$$\gamma = \gamma_{\text{bulk}} + K v_f / r \quad (1)$$

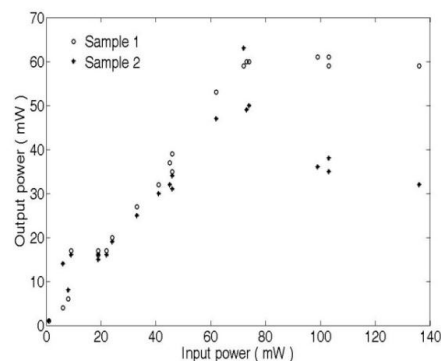
در این رابطه  $\gamma = 3.4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  و  $\gamma_{\text{bulk}} = 1.64 \times 10^{14}$   $\text{s}^{-1}$  به ترتیب پهنای پیک جذب پلاسمونی نانوذرات و



شکل ۲: نمودار طیف جذبی نانوذرات طلا.



شکل ۵: نمودار شدت پرتو خروجی نسبت به شدت پرتو ورودی نمونه ۲ با روزنه های متفاوت.



شکل ۴: نمودار شدت پرتو خروجی نسبت به شدت پرتو ورودی نمونه های نانوذرات.

برده شده در آزمایش اندازه گیری مورد بررسی قرار گرفت.

جهت بروز رفتار حد اپتیکی دو دلیل اصلی ارائه شده است. یکی از آنها آغاز فرایند جذب خطی ماده در شدت خاصی از نور فرودی است و دیگری پراکندگی می باشد. مجموع دو اندازه گیری ارائه شده در این مقاله تایید می کند که رفتار حد اپتیکی در محلول نانوذرات طلا بکار رفته در این تحقیق ناشی از پراکنده شدن نور توسط ذرات است. مطابق نتیجه آزمایش اول با افزایش غلظت نانوذرات طلا در محلول حد اپتیکی با شدت بیشتری بروز می کند. که البته می تواند ناشی از جذب هم باشد. چرا که طول موج پرتو بکار رفته در اندازه گیری حد اپتیکی به قله جذب پلاسمونی نانوذرات بسیار نزدیک است. ولی اگر حد اپتیکی به دلیل جذب غیر خطی بود، با تغییر روزنه تغییر چندانی نشان نمیداد. افزایش اثر حد اپتیکی با کوچکتر شدن روزنه به وضوح نشان می دهد که مکانیزم غالب در حد اپتیکی نانوذرات پدیده پراکندگی می باشد.

## مراجع

- [1] Mie and Beyond, *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, Wiley, 2011.
- [2] M. Rashidian, D. Dorrnian, S. Ahmadi Darani, S. Saghafi, M. Ghoranneviss, *Nonlinear responses and optical limiting behavior of Basic Violet 16 dye under CW laser illumination*, *Optik* **120**, 1000 (2009).
- [3] M. Rashidian, D. Dorrnian, *Effect of concentration on the plasmonic absorption and optical nonlinearity of gold nanoparticles*, *Optical Engineering* **51**, 089001 (2012).
- [4] E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorrnian, *Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation*, *Appl. Phys. A* **112**, 689 (2013).

نتایج مربوط به آزمایش حد اپتیکی نوری هر دو نمونه S1 و S2 در شکل ۴ نشان داده شده است. این اندازه گیری با روزنه ۶ میلیمتری صورت گرفته و قطر حس گر توان سنج نیز ۲ سانتیمتر بود. همانطور که در شکل مشاهده می شود با بکارگیری توان های کمتر لیزر، شدت پرتو ورودی و خروجی تقریباً متناسب هستند و شدت خروجی بصورت تابعی خطی از شدت ورودی افزایش می یابد. این رفتار نمونه ها تا یک شدت آستانه ادامه دارد. با توجه به نتایج بدست آمده این شدت آستانه برای نمونه ۱ در ۸۰ میلی وات و برای نمونه ۲ در ۶۰ میلی وات رخ می دهد. عبارتی افزایش غلظت نانو ذرات در محلول باعث کاهش مقدار شدت آستانه حد اپتیکی می شود. افزایش پرتو ورودی از این مقدار بحرانی باعث افزایش شدت خروجی نمی شود و شدت خروجی تقریباً ثابت باقی می ماند. محلولهای نانو ذرات طلا مواد بسیار مناسبی برای محدود کننده های اپتیکی هستند. در شکل ۵ نمودار شدت پرتو خروجی اندازه گیری شده از نمونه ۲ بر حسب شدت ورودی با استفاده از دو روزنه متفاوت ۴ و ۶ میلیمتری نشان داده شده است. نسبت به حالت قبل با افزایش قطر روزنه، حد اپتیکی به حدود کمتر از ۴۰ میلی وات کاهش یافته است. و در مورد روزنه کوچکتر حد اپتیکی در شدت کمتری رخ می دهد. عبارتی اندازه روزنه عامل بسیار تاثیر گذاری بر حد اپتیکی محلول نانوذرات است.

## ۴- نتیجه گیری

حد اپتیکی نانوذرات طلا محلول در آب با توجه به غلظت نانو ذرات در محلولها و نیز با توجه به اندازه روزنه بکار