

ساخت و مشخصه یابی نانوساختارهای مگنتوپلاسمونیک $Au@Co@Au/TiO_2$ به عنوان حسگر گاز اتانول

مینا افشارنیا، مرتضی علیزاده اسکویی و سیده مهری حمیدی

آزمایشگاه مگنتوپلاسمونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده - آشکارسازی آنالیت‌های گازی، کاربردهای زیادی در فرآیندهای صنعتی، تشخیص تهدیدهای شیمیایی، نظارت بر محیط زیست و حوزه پزشکی دارد. از بین روش‌های حسگری موجود، مانند الکتروشیمیایی، رنگ‌سنجی، یونیزاسیون نوری و غیره، تشدید پلاسمون سطحی یک روش قدرتمند برای بررسی کنش‌های مرز فلز-دی الکتریک به شمار می‌رود. اخیراً از ترکیب تشدید پلاسمون سطحی و اثرات مگنتوپلاسمونیک به منظور افزایش حساسیت استفاده می‌شود. تاکنون، برای حسگری اتانول، TiO_2 به عنوان لایه حسگری و چندلایه ای $Au/Co/Au$ به عنوان ساختار پایه به کار گرفته شده‌اند. در این مقاله نانوذرات TiO_2 به عنوان لایه حسگری در کنار نانوذرات هسته-پوسته $Au@Co@Au$ به عنوان ساختار مگنتوپلاسمونی، آشکارسازی اتانول را انجام می‌دهند. در نهایت عملکرد حسگری برپایه تشدید پلاسمون سطحی و تشدید پلاسمون سطحی مگنتوپلاسمونیک با هم مقایسه می‌شود.

کلیدواژه- مگنتوپلاسمون، حسگر گاز، تشدید پلاسمون سطحی موضعی، نانوذرات هسته-پوسته.

Fabrication and characterization of magnetoplasmonic nanostructures $Au@Co@Au/TiO_2$ as ethanol gas sensor

Mina Afsharnia, Morteza Alizade Oskuei, and Seyedeh Mehri Hamidi

¹Magneto-Plasmonic lab, Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract- Applications of gas sensing can be found in industrial processes, detecting chemical hazards, environmental monitoring and medical diagnostics. Among different methods for gas sensing such as electrochemical, colorimetric, photo ionization detectors (PID), etc, Surface Plasmon Resonance (SPR) is a powerful analytical technique for monitoring interactions at a metal-dielectric interface. Very recently, magneto-optic effects and surface plasmon resonance (SPR) has been combined in order to enhance the sensitivity of gas sensors. For ethanol sensing TiO_2 thin films are used as sensing layers with $Au/Co/Au$ transducers. In this work we used TiO_2 nanoparticles, as sensing layers with $Au@Co@Au$ magnetoplasmonic system. Subsequently, we have a comparison between SPR and MOSPR performances.

Keywords: Magnetoplasmonics, Gas Sensor, LSPR, Core-Shell NPs.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

پلاسمون پلاریتون‌های سطحی ($SPPs^1$)، انتشار برانگیختگی‌های الکترومغناطیسی در مرز بین فلز-دی‌الکتریک هستند که در جهت عمود به صورت میرا محدود شده‌اند. این امواج سطحی الکترومغناطیسی ناشی از جفت شدگی میدان‌های الکترومغناطیسی با نوسانات پلاسمای الکترون رساناست. در دو دهه گذشته، تشدید پلاسمون سطحی (SPR^2) از یک پدیده فیزیکی به یک ابزار اپتیکی تکامل یافته و به عنوان یک روش آنالیز حساس به سطح در حسگرهای زیستی و شیمیایی گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته است [۱، ۲].

اگرچه آشکارسازی بر پایه SPR حساسیت بالایی را از خود نشان می‌دهد، اما برای آشکارسازی غلظت‌های پایین و مولکول‌های کوچک به اندازه کافی حساس نیست. بنابراین استفاده از تکنیک‌های مدولاسیون جهت بهبود عملکرد حسگری مطرح می‌شود. مدولاسیون بکاررفته در این مقاله بر پایه ترکیب اثرات مگنتوپتیکی و SPR می‌باشد که تحت عنوان حسگرهای مبتنی بر تشدید پلاسمون سطحی مگنتوپتیکی ($MOSPR^3$) شناخته می‌شوند [۳]. بنابراین عامل خارجی کنترل کننده خواص پلاسمون پلاریتون‌های سطحی، میدان مغناطیسی می‌باشد. این اثر با عناصر غیر قطری تانسور دی‌الکتریک که مسئول خواص مگنتوپتیکی هستند و مقدارشان توسط میدان مغناطیسی اعمالی تعیین می‌شود، سروکار دارد. در فلزات نجیب مانند طلا که خواص پلاسمونی خوبی را از خود نشان می‌دهند، برای اینکه این عناصر به مقدار قابل توجهی برسند، میدان مغناطیسی فوق العاده زیادی (ده‌ها تسلا) باید اعمال شود. از طرف دیگر فلزات فرومغناطیس، فعالیت مگنتوپتیکی قوی دارند که در علم پلاسمونیک فعال، عناصر مناسبی به حساب می‌آیند. اما این فلزات جذب بالایی دارند که موجب می‌شود تشدید پلاسمونی در آن‌ها پهن بوده و افت انتشاری بالایی داشته باشند. ترکیب فلزات نجیب و فرومغناطیس روش مناسبی

برای کاهش میرایی بدون از دست رفتن فعالیت مگنتوپتیکی است که سیستم‌های مگنتوپلاسمونی را معرفی می‌کند. نمونه‌ای از این سیستم‌ها چندلایه‌های $Au/Co/Au$ [۴] و $Au/Fe/Au$ [۵] هستند که در حسگری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله برای اولین بار از ساختارهای هسته-پوسته‌ای $Au@Co@Au$ به عنوان سیستم‌های مگنتوپلاسمونی استفاده شد. این سیستم با همراه شدن با نانوذرات TiO_2 در جهت حسگری بخارهای اتانول مورد استفاده قرار گرفت.

۲- تئوری

وقتی که پلاسمون سطحی به یک ذره با اندازه قابل مقایسه با طول موج نور، یک نانوذره، جفت می‌شود، الکترون‌های آزاد ذره در نوسانات جمعی شرکت می‌کنند که پلاسمون سطحی موضعی (LSP) نامیده می‌شوند. حسگری بر پایه $LSPR$ اولین بار به منظور مطالعه سیستم‌های زیستی مورد استفاده قرار گرفت [۱، ۶]. $LSPR$ به شدت به اتفاقاتی که روی سطح ذرات می‌افتد حساس است و حتی توانایی آشکارسازی غلظت‌های کمتر از یک تک-لایه را هم دارد. اکسیدهای فلزی در کنار نانوذرات پلاسمونی در مقابل گازها و بخارها، پاسخ نشان می‌دهند. در این حسگرهای پلاسمونی، انتقال الکترون بین نانوذرات فلزی و اکسید فلزی که آنالیت روی آن نشسته است، با تغییر چگالی الکترون‌های آزاد باعث تغییر $LSPR$ می‌شود. SPP ها به میدان مغناطیسی حساس نیستند و فقط به خواص هندسی و اپتیکی سیستم وابسته می‌باشند. از آن‌جا که برای کنترل SPP ها از میدان مغناطیسی خارجی استفاده شده است، جفت‌شدگی میدان مغناطیسی به بردار موج پلاسمون به دلیل وجود لایه فرومغناطیس افزایش می‌یابد. تاثیر میدان مغناطیسی بر روی خواص مدهای SPP به جهت نسبی میدان مغناطیسی اعمالی و بردار موج SPP وابسته است. با اعمال میدان مغناطیسی تانسور دی‌الکتریک ماده همسانگرد غیر قطری شده و به صورت رابطه (۱) در می‌آید [۷]:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon & a\Pi_x & a\Pi_y \\ -a\Pi_x & \epsilon & -a\Pi_z \\ -a\Pi_y & a\Pi_z & \epsilon \end{pmatrix} \quad (1)$$

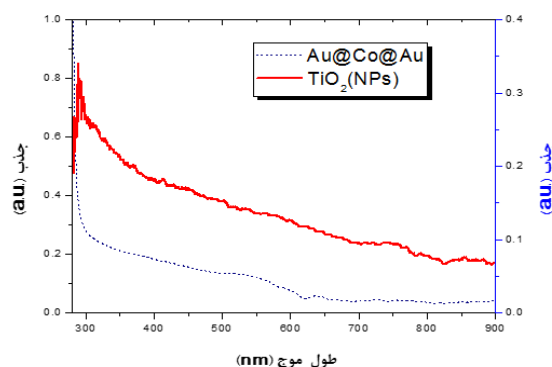
که ϵ نشان دهنده مولفه‌های قطری تانسور است و $a\Pi_i$

¹ Surface Plasmon Polaritons

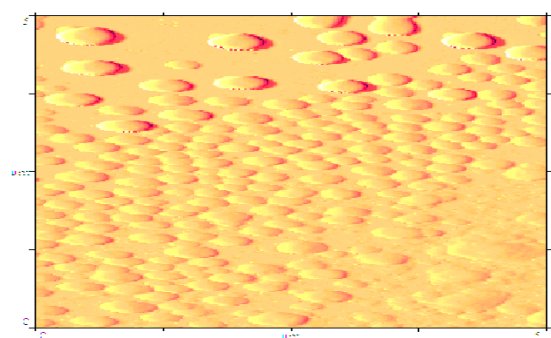
² Surface Plasmon Resonance

³ Magneto-Optic Surface Plasmon Resonance

Nd:YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر، زمان ۲ دقیقه و فرکانس ۱۰ هرتز تولید شده و توسط روش ذکر شده بر روی ساختار مگنتوپلاسمونی لایه نشانی شدند. طیف جذبی این نانوذرات به وسیله طیف سنج و تحریک با نور خروجی از لامپ هالوژن ثبت شده است (شکل ۱).



شکل ۱: طیف جذبی نانوذرات هسته-پوسته Au@Co@Au و نانوذرات TiO₂ تصویر AFM نمونه نهایی در شکل ۲ قابل مشاهده است که تقریباً یک دست بودن نمونه ها را نشان می دهد.



شکل ۲: تصویر AFM از نمونه نهایی که شامل نانوذرات TiO₂ و هسته-پوسته های Au@Co@Au است.

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده برای تحریک SPP از چیدمان کرشمن استفاده شده است. ترکیب منشور، نمونه و محفظه ای که برای حسگری تعبیه شده است، روی یک چرخاننده قرار می گیرد. پلاسمون های سطحی توسط تاباندن باریکه نور یک لیزر دیودی با قطبش P، توان ۵ میلی وات و طول موج ۶۳۵ نانومتر به مرز نمونه/منشور برانگیخته می شوند. نور بازتاب شده توسط آشکارساز جمع آوری می گردد. برای اعمال مدولاسیون و بررسی خواص مگنتوپلاسمونی در حضور میدان مغناطیسی خارجی، یک جفت آهنربا از جنس نئودیم با میدان ۱۱/۵ میلی تسلا به صورت عرضی یعنی عمود بر صفحه برخورد قرار داده شده اند. برای ورود

ثابت های مگنتوایپتیکی ماده (ϵ_{∞}) را نشان می دهد. Π مولفه های میدان مغناطیسی اعمالی برای ماده فرومغناطیس هستند (فقط عبارت های خطی Π در نظر گرفته می شوند). اگر میدان مغناطیسی در جهت موازی با صفحه نمونه (XY) و عمود بر صفحه برخورد نور باشد (XZ)، تانسور دی الکتریک مطابق با رابطه (۲) خواهد بود:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & a\Pi \\ 0 & \epsilon & 0 \\ -a\Pi & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (2)$$

در این چیدمان که کر عرضی نامیده می شود، المان مگنتوایپتیکی با مولفه ای از میدان الکترومغناطیسی جفت می شود که در صفحه برخورد قرار داشته باشد، به این معنی که فقط مولفه P نور تحت تاثیر میدان مغناطیسی خارجی قرار می گیرد، این در حالی است که مولفه S هیچ تغییری نمی کند. بنابراین، این چیدمان تغییری در قطبش ایجاد نمی کند ولی شدت نور بازتابی قطبش P را طبق رابطه (۳) تغییر می دهد.

$$\frac{\Delta R_{pp}}{R_{pp}} = \frac{R_{pp}(M) - R_{pp}(-M)}{2R_{pp}(0)} \quad (3)$$

که در آن، $R_{pp}(\pm M)$ بازتاب نور با قطبش P را برای دو حالتی که میدان مغناطیسی اعمالی در جهت و خلاف جهت مغناطش نمونه است، نشان می دهد و $R_{pp}(0)$ بیان کننده بازتاب در غیاب میدان می باشد.

۳- روش انجام کار و نتایج

نانوذرات هسته-پوسته Au@Co@Au با استفاده از روش کندگی لیزر پالسی در فاز مایع (LP-PLA) به صورت هم محلول آماده شده اند. در این روش، ابتدا نانو ذرات طلا که به عنوان هسته مورد نظر بوده اند، توسط لیزر نئودیمیم-یاگ (Nd:YAG) با طول موج ۵۳۲ نانومتر، زمان ۲ دقیقه و فرکانس ۵ هرتز تولید شده اند. پس از آن پوسته کبالتی با همان شرایط ولی با فرکانس ۲ هرتز تولید شد و در آخر هم پوسته طلا با شرایط مشابه هسته طلا بر روی آن ها قرار گرفت. ۱۰ μ L از نانو ذرات بر روی زیرلایه ای از جنس شیشه ریخته شده و به مدت ۹ دقیقه درون محفظه خلا با سرعت ۲۵ دور بر دقیقه چرخیدند. نانوذرات TiO₂ هم به روش LP-PLA با استفاده از لیزر

بر تاثیر عناصر غیر قطری تانسور دی الکتریک ماده فرومغناطیس، در زمان تحریک SPP و اعمال میدان، عامل دیگری هم باعث تغییرات بازتاب می شود. در حقیقت اعمال میدان مغناطیسی در جهت عمود بر انتشار SPP ها، بردار موج SPP را مدوله می کند و این مدولاسیون نقش مهمی را در تغییرات بازتاب بازی می کند. مقایسه نتایج بدست آمده نشان می دهد که شیب سیگنال $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ نسبت به R بیشتر بوده و پهنای منحنی آن کمتر است و در نهایت با قرار گرفتن در معرض گاز جابجایی زاویه ای بیشتری ($\Delta\theta \approx 0.74^\circ$) را تجربه می کند.

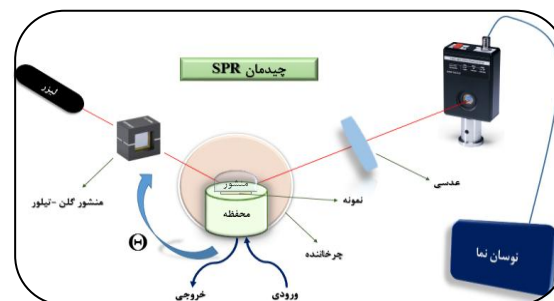
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پاسخ های حسگری بر پایه SPR و MOSPR ثبت شد که مقایسه نتایج آن ها نشان می دهد استفاده از ساختارهای مگنتوپلاسمونی و کنترل خواص آن ها با استفاده از اعمال میدان مغناطیسی باعث افزایش حساسیت حسگر می شود.

مراجع

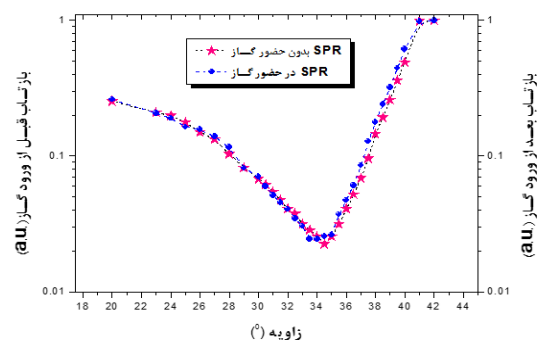
- [1] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 442-453, 06/print 2008.
- [2] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species," *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 462-493, 2008/02/01 2008.
- [3] S. Hamidi, H. Goudarzi, and S. Sadeghi, "Surface Plasmon Resonance Magneto-Optical Kerr Effect in Au/Co/Au Magneto-Plasmonic Multilayer," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp. 1565-1569, 2015.
- [4] M. G. Manera, G. Montagna, E. Ferreiro-Vila, L. Gonzalez-Garcia, J. R. Sanchez-Valencia, A. R. Gonzalez-Eliphe, *et al.*, "Enhanced gas sensing performance of TiO2 functionalized magneto-optical SPR sensors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 16049-16056, 2011.
- [5] D. Regatos, D. Fariña, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepúlveda, G. Armelles, *et al.*, "Au/Fe/Au multilayer transducers for magneto-optic surface plasmon resonance sensing," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 054502, 2010.
- [6] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga, and L. M. Liz-Marzán, "LSPR-based nanobiosensors," *Nano Today*, vol. 4, pp. 244-251, 6// 2009.
- [7] A. K. Zvezdin and V. a. c. A. Kotov, *Modern magneto-optics and magneto-optical materials* vol. Chapter 3. CRC Press, 1997.

بخارات اتانول به محفظه از روش حباب دهی استفاده شده است. در این روش هوای خشک با شار ۱/۵ لیتر بر دقیقه به مدت ۱ دقیقه وارد ۲۵۰ میلی لیتر اتانول می شود.

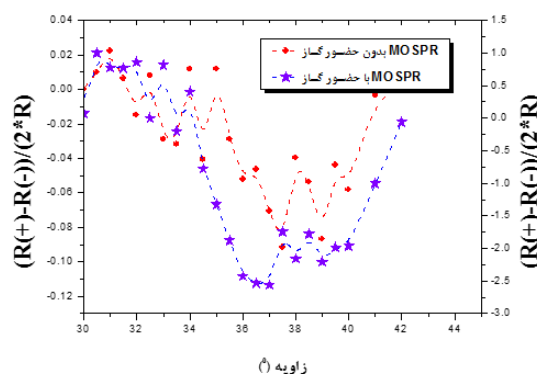


شکل ۳: چیدمان تشدید پلاسمون سطحی

پاسخ حسگری SPR و MOSPR نمونه، قبل و بعد از ورود بخارهای اتانول به محفظه ثبت شده است (شکل ۴ و ۵).



شکل ۴: پاسخ SPR نمونه در حضور و عدم حضور بخارهای اتانول



شکل ۵: پاسخ MOSPR نمونه در حضور و عدم حضور بخارهای اتانول

با بررسی وابستگی زاویه ای $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ مشاهده می شود که اگر SPP تحریک نشود، $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ به دلیل تغییرات میدان الکترومغناطیس که ناشی از عناصر غیر قطری تانسور دی الکتریک ماده فرومغناطیس است، وابستگی زاویه ای آرامی دارد. اما زمانی که SPP ها تحریک می شوند، افزایش شدیدی را در $\Delta R_{pp}/R_{pp}$ خواهیم داشت. شکل منحنی ایجاد شده، نشان می دهد که علاوه