



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



بررسی و شبیه‌سازی ارتقاء میدان در نانو ذرات هسته-پوسته نیتريد تیتانیوم (TiN) - اکسید روی (ZnO)

داوود عسگری، ندا امجدی، رسول ملک‌فر

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک اتمی - مولکولی، دانشگاه تربیت مدرس

davood.asgari74@gmail.com, amjadineda68@gmail.com, Malekfar@modares.ac.ir

چکیده - در این پژوهش ابتدا سطح مقطع جذب، با استفاده از نظریه می (Mie theory) برای نیتريد تیتانیوم با شعاع ۳۰ نانومتر، پوسته اکسید روی با ضخامت ۵ نانومتر و هسته-پوسته (نیتريد تیتانیوم-اکسید روی) محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهند که نانوساختار هسته-پوسته نسبت به حالت تک ذره نیتريد تیتانیوم جذب بهتری دارد و جذب آن دارای یک قله تشدید در ۵۷۵ نانومتر است. در ادامه ارتقاء میدان برای هر سه حالت محاسبه شد و مشاهده گردید که مقدار ارتقاء میدان در نانو ذرات هسته-پوسته نسبت به نانو ذره نیتريد تیتانیوم خالص کمتر است. ارتقاء میدان برای نانو ذره نیتريد تیتانیوم با شعاع ۳۰ نانومتر در طول موج ۵۳۲ نانومتر در حدود ۱۳ بدست آمد. در نهایت برای طول موج ۵۳۲ نانومتر شعاع پوسته را متغیر در نظر گرفتیم و مشاهده شد که با افزایش شعاع پوسته مقدار ارتقاء میدان کاهش می‌یابد، برای پوسته با ضخامت ۵ نانومتر میزان ارتقاء میدان در حدود ۷ محاسبه شد.

کلیدواژه: ارتقاء میدان، تشدید پلاسمون‌های سطحی (LSPR)، اکسید روی، نانو ذرات هسته-پوسته، نیتريد تیتانیوم.

Investigation and simulation of field enhancement in titanium nitride (TiN) -zinc oxide (ZnO) core-shell nanoparticles

Davood Asgari, Neda Amjadi, Rasoul Malekfar

Faculty of Science, Tarbiat Modares University

davood.asgari74@gmail.com, amjadineda68@gmail.com, Malekfar@modares.ac.ir

Abstract- In this study, first the cross-sectional area of the adsorption using Mie theory for titanium nitride with a radius of 30 nm, zinc oxide shell with a thickness of 5 nm and the core-shell (titanium nitride-zinc oxide) were calculated. The results show that the nanostructure of the core-shell has higher adsorption than the single particle state of titanium nitride and its absorption has one resonance peaks in 575 nm. Then, the field enhancement for all three samples were calculated. The results show that the amount of field enhancement in the core-shell nanoparticles is less than that of pure titanium nitride nanoparticles. The field enhancement was obtained for titanium nitride nanoparticles with a radius of 30 nm at a wavelength of 532 nm at about 13. Then, for the wavelength of 532 nm, the shell radius was varied and it was observed that with increasing the shell radius, the amount of field enhancement starts to decrease. For a shell with a thickness of 5 nm, the amount of field enhancement was calculated to be about 7.

Keywords: Core-shell nanoparticles; localized Surface Plasmon Resonance (LSPR); titanium nitride, zinc oxide; field enhancement;

مقدمه

امروزه نانوساختارهای فلزی به دلیل خواص شیمیایی و الکترومغناطیسی خاص خود کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف پژوهشی و صنعتی دارند. تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده (LSPR) در نانوساختارهای فلزی، دلیل بسیاری از پدیده‌های نوری، مانند جذب و پراکندگی نور است. LSPR به پارامترهای خاص، مانند اندازه، شکل، دما، ضریب دی‌الکتریک ماده و محیط اطراف بشدت وابسته است و با تغییر دادن این پارامترها می‌توان نانوساختارها را برای کاربردهای متنوع تنظیم کرد. در فرکانس LSPR، میدان الکترومغناطیسی بشدت افزایش می‌یابد و این امر نقش مهمی در طیف‌سنجی پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی (SERS)، افزایش انتشار فلورسانس و... دارد. در سال‌های اخیر نانوساختارهای هسته-پوسته با توجه به قابلیت‌های بالای خود، مانند افزایش پایداری شیمیایی و گرمایی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند. نانوساختارهای هسته-پوسته در انواع مختلف فلز-فلز، فلز-نیمه‌هادی، نیمه‌هادی-نیمه‌هادی و... وجود دارند و بسته به نوع آن، خواص متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. بررسی انواع نانو ذرات هسته-پوسته برای ارتقاء طیف‌سنجی رامان توسط لی و همکاران ارائه شده است [۱].

نانو ذرات $Ag@TiO_2$ برای SERS سنتز و مشاهده شده است که این نانو ذرات هسته-پوسته در مقایسه با نانو ذرات خالص نقره، حساسیت بالاتری را برای SERS دارند [۲].

در طی یک مطالعه دیگر توانستند میدان نزدیک نانو ذرات را با استفاده از یک ساختار چندلایه افزایش دهند. این ساختار سه لایه از یک هسته نقره و دو پوسته سیلیکون و طلا تشکیل شده بود. در این پژوهش نشان دادند که استفاده از این ساختار چندلایه در مقایسه با ساختار کروی تک ذره

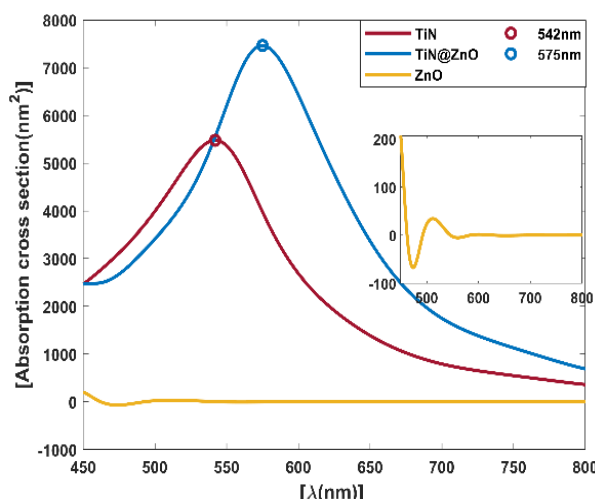
طلا یا نقره، میدان نزدیک را به مقدار بیشتری افزایش می‌دهد [۳ و ۴].

نیتريد تیتانیوم (TiN)

در سال‌های اخیر نیتريد تیتانیوم به دلیل خواص منحصر به فردی که دارد مورد توجه قرار گرفته است. رفتار فلزی نیتريد تیتانیوم همراه با سختی و پایداری شیمیایی آن در تحقیقات میکروالکترونیک مورد توجه است. نانو ذرات نیتريد تیتانیوم دارای پیک تشدید پلاسمونی پهن در پنجره شفافیت بیولوژیکی هستند. خواص پلاسمونی نانو ذرات نیتريد تیتانیوم با استفاده از استوکیومتری نیتروژن/فلز قابل تنظیم است و می‌تواند تغییر کند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این ماده این است که می‌تواند دماهای بالا را بدون ذوب شدن تحمل کند. دمای ذوب نیتريد تیتانیوم، ۲۹۳۰ درجه سانتی‌گراد است. این خاصیت مهم برای کاربردهایی که در دمای بالا به ماده با خاصیت پلاسمونی نیاز دارد مانند فوتو ولتایی حرارتی (ترمو فوتو ولتایی) مناسب است. در طی یک شبیه‌سازی فاکتور ارتقاء را برای نانولوله‌های نیتريد تیتانیوم با طول‌های متفاوت بدست آوردند [۵]. همچنین از نانو ذرات سنتز شده نیتريد تیتانیوم به عنوان زیرلایه SERS استفاده شده که فاکتور ارتقاء برای مولکول‌های متیلین آبی (Methylene Blue) و رودآمین 6G (Rhodamine 6G)، از مرتبه 10^6 به دست آمده است [۶].

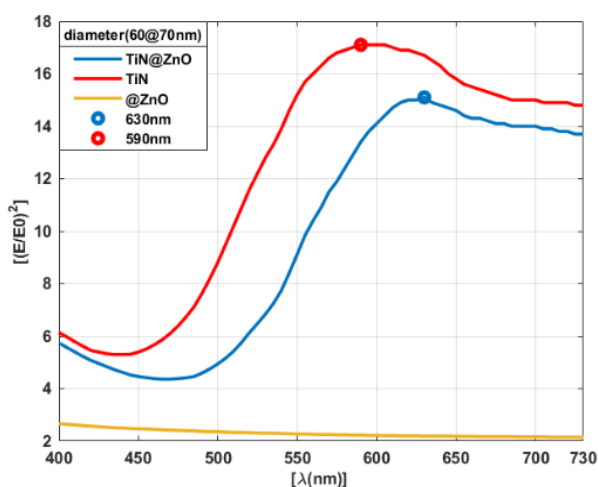
اکسید روی (ZnO)

ویژگی‌های ذاتی اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی به طور عمده از طریق مطالعه طیف فوتولومینسانس آن حاصل می‌شود. اکسید روی نیم رسانایی شفاف است و گاف انرژی آن در دماهای پایین ۳,۴۴۳ الکترون‌ولت و در دمای اتاق ۳,۳۷ الکترون‌ولت اندازه‌گیری شده است. این ویژگی اکسید روی را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی در نواحی طیفی



شکل ۱: نمودار جذب-طول موج برای هر سه حالت

در ادامه میزان ارتقاء میدان برحسب طول موج رسم و مشاهده شد که میزان ارتقاء میدان در حالت هسته-پوسته کمتر است و جا به جایی قرمز دارد.



شکل ۲: نمودار ارتقاء میدان برای نمونه‌های مختلف.

جدول ۱: ارتقاء میدان برای نمونه‌های متفاوت

مرجع	ارتفاع میدان	قطر (nm)	نانوساختار
تحقیق حاضر	۱۷	۴۰	TiN
[3]	۴۷	۴۰	Au
[3]	۵۰	۴۰	Ag
تحقیق حاضر	۱۵	۶۰-۷۰	TiN-ZnO
[10]	۱۶	۶۰-۷۰	Ag-ZrO ₂

فرابنفش، شامل دیودهای نورگسیل، لیزر دیودها و آشکارسازهای نوری مطلوب می‌سازد. درواقع اکسید روی در طیف فرابنفش-مرئی یک بیشینه تابشی در طول موج ۳۸۰ نانومتر دارد که حاکی از عبور دهی نور مرئی و جذب در ناحیه فرابنفش است. استفاده از اکسید روی را می‌توان در مراجع [۷-۹] مشاهده کرد.

شبیه‌سازی

برای مشاهده فاکتور ارتقاء میدان در نانو ذرات از روش‌های متفاوت شبیه‌سازی مثل تقریب دوقطبی گسترده (DDA)، المان محدود در حوزه فرکانسی (FEFD)، دیفرانسیل محدود در حوزه زمانی (FDTD)، المان محدود FEM و ... استفاده می‌شود. در این پژوهش از نرم‌افزار کامسول (COMSOL Multiphysics) و متلب (MATLAB) استفاده شده است. برای انجام این شبیه‌سازی در کامسول از ماژول RF (Radio Frequency) استفاده شد، در طی این شبیه‌سازی نانوساختار در یک میدان یکنواخت $E_0 = 1 \text{ (V/m)}$ قرار گرفت و میزان ارتقاء میدان که متناسب با $[E/E_0]^2$ است محاسبه شد. محیط اطراف نانوذره هوا با ضریب شکست ۱ در نظر گرفته شد و ضریب دی الکتریک برای نیتريد تیتانیوم با استفاده از داده‌های تجربی در کتاب آقای پالیک (Palik) وارد شده است.

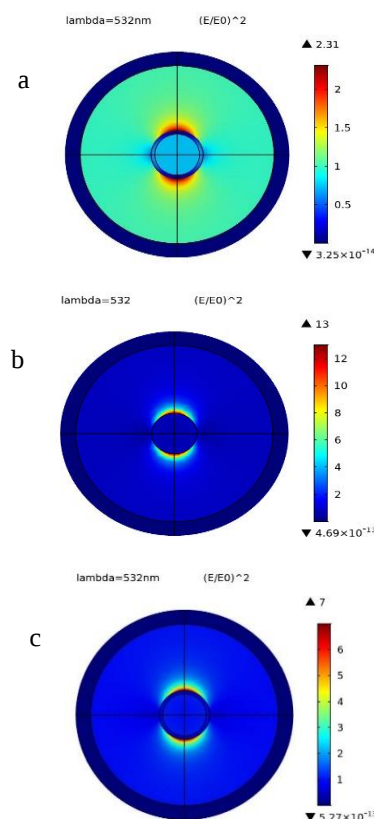
نظریه مای در سال ۱۹۰۸ توسط گوستاو مای برای نانو ذرات کلئیدی ارائه شد و این نظریه باوجود محاسبات پیچیده پاسخ دقیقی برای میدان در اطراف نانو ذرات می‌دهد. ابتدا با استفاده از نظریه مای سطح مقطع جذب با نرم‌افزار متلب و سپس فاکتور ارتقاء میدان به‌وسیله کامسول برای نانو ذرات محاسبه شد.

با استفاده از نرم‌افزار متلب طیف جذب را برای هسته-پوسته (نیتريد تیتانیوم-اکسید روی)، هسته (نیتريد تیتانیوم) با شعاع ۳۰ نانومتر و پوسته (اکسید روی) با ضخامت ۵ نانومتر محاسبه شد. شکل (۱).

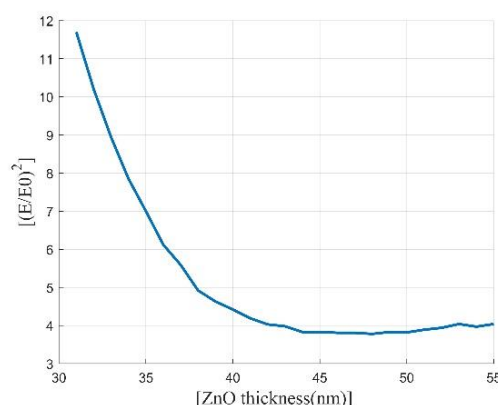
موجب افزایش مقدار جذب (شکل ۱) و درعین حال موجب کاهش مقدار ارتقاء میدان شده است (شکل ۲). به طور کلی استفاده از اکسید روی موجب جابه جایی به سمت طول موج های قرمز در طیف جذب و ارتقاء میدان شده است. همچنین نشان دادیم که با افزایش ضخامت پوسته از ۱ تا ۲۰ نانومتر ارتقاء میدان کاهش می یابد (شکل ۴).

مرجع ها

- [1] Li, Jian-Feng, et al. "Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy." *Chemical reviews* 117.7 (2017): 5002-5069.
- [2] Yang, Jie, et al. "Highly sensitively detecting tetramethylthiuram disulfide based on synergistic contribution of metal and semiconductor in stable Ag/TiO₂ core-shell SERS substrates." *Applied Surface Science* 539 (2021): 147744.
- [3] Paria, Debadrita, Chi Zhang, and Ishan Barman. "Towards rational design and optimization of near-field enhancement and spectral tunability of hybrid core-shell plasmonic nanoprobe." *Scientific reports* 9.1 (2019): 1-9.
- [4] Zhang, Hua, et al. "Core-shell nanostructure-enhanced Raman spectroscopy for surface catalysis." *Accounts of chemical research* 53.4 (2020): 729-739.
- [5] Zhao, Fengtong, et al. "TiN nanorods as effective substrate for surface-enhanced Raman scattering." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.48 (2019): 29353-29359.
- [۶] م. اسماعیل زاده، "تولید نانو ذرات نیتريد تیتانیوم به روش کندگی لیزری و استفاده از آن به عنوان زیرلایه"، پایان نامه مقطع ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۶.
- [7] Barbillon, Grégory. "Fabrication and SERS performances of metal/Si and metal/ZnO nanosensors: A review." *Coatings* 9.2 (2019): 86..
- [8] Liu, Huguang, et al. "Surface enhanced Raman scattering (SERS) effect using flexible and self-closing ZnO nanowire-Au nanoparticle heterostructures." *Applied Surface Science* 496 (2019): 143681.
- [9] Yang, Lili, et al. "Fabrication of semiconductor ZnO nanostructures for versatile SERS application." *Nanomaterials* 7.11 (2017): 398.
- [10] Yongfeng Zhou, et al. "A facile seed growth method to prepare stable Ag@ZrO₂ core-shell SERS substrate" *Journal Pre-proof* (2019)



شکل ۳: ارتقاء میدان در طول موج ۵۳۲ نانومتر برای (a) اکسید روی، (b) نیتريد تیتانیوم، (c) هسته-پوسته. با افزایش ضخامت پوسته ارتقاء میدان کاهش می یابد.



شکل ۴: ارتقاء میدان با تغییر ضخامت پوسته

نتیجه گیری

نانوذره نیتريد تیتانیوم در ناحیه مرئی دارای یک قله جذبی در ۵۴۲ نانومتر است. مزیت این ساختار تحمل دمایی بالا و ارزان بودن آن است با اینکه میزان ارتقاء میدان توسط نانوذره نیتريد تیتانیوم در مقایسه با فلزات نجیب مثل طلا و نقره کمتر است. استفاده از اکسید روی به عنوان پوسته