



## مطالعه خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات پلاتین سنتز شده به روش کند و سوز لیزری

علی چهرقانی و محمد جواد ترکمنی

مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۴۶۶۵-۵۷۶

چکیده - در این تحقیق نانوذرات پلاتین به روش کند و سوز لیزری و با استفاده از لیزر پالسی  $Nd:YAG$  با طول موج  $1064 nm$  در محیط آب مقطر تولید شده است. طیف جذب مرئی-فرابخش و خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات تحت تابش لیزر  $532 nm$  با پهنهای پالس  $10 ns$  مطالعه شده است. نتایج حاصل از آزمایش روبش Z بیانگر رفتار جذب اشباعی نانوذرات سنتز شده در انرژی‌های پایین است و با افزایش انرژی تابشی لیزر این رفتار به اشباع معکوس تبدیل می‌شود. همچنین ضریب شکست غیرخطی نانوذرات پلاتین منفی بوده و با افزایش انرژی لیزر مقدار آن افزایش می‌یابد.

کلید واژه - خواص اپتیک غیرخطی، سنتز لیزری، روش روبش Z، نانوذرات پلاتین

## Investigation of nonlinear optical properties of platinum nanoparticles synthesized by laser ablation method

A. Chehrghani and M. J. Torkamany

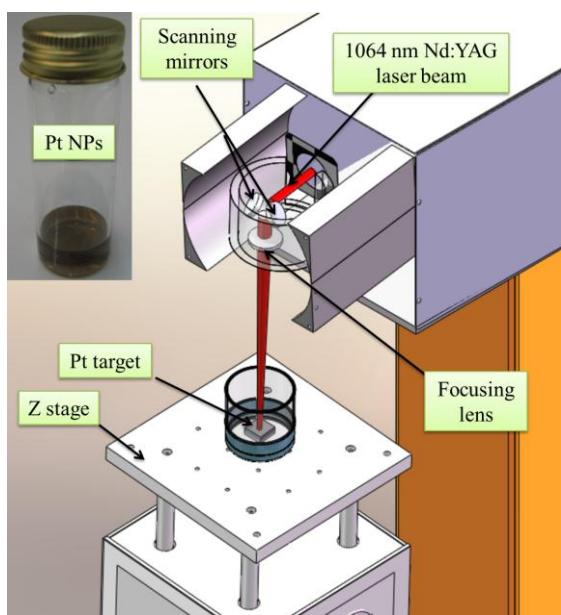
Iranian National Center for Laser Science and Technology, PO Box 14665-576, Tehran, Iran

**Abstract-** The platinum (Pt) nanoparticles were synthesized by laser ablation of Pt target in distilled water. In addition, the UV-vis absorption spectrum and nonlinear optical properties of these NPs, exposed to the 532 nm laser beam, have been investigated using Z-scan method. The results indicated the saturable absorption behavior of Pt NPs in lower laser intensities. This behavior was switched to the reverse saturation of absorption in higher laser intensities. In addition, the nonlinear refractive index has negative value and was increased with increasing of laser intensity.

**Keywords:** laser ablation, nonlinear optical properties, platinum nanoparticles, Z-scan method

## ۱- مقدمه

نانوذرات فلزات نجیب بدليل بروخورداری از اثرات اپتیکی غیرخطی سريع کاربردهای فراوانی در زمینه سیستم‌های ارتباط از راه دور، الکترونیک نوری و اسپکتروسکوپی غیرخطی دارند [۱، ۲]. در بیشتر این کاربردها عمدتاً از خاصیت جذب اشباعی و یا محدود کنندگی اپتیکی این نانوذرات استفاده می‌گردد. جذب کنندگاهای اپتیکی اشباعی با فراهم کردن فرآیند سوییچینگ اپتیکی از خاصیت غیرخطی بهره می‌گیرند در حالی که محدود کنندگاهای اپتیکی را می‌توان برای ممانعت از تخریب لیزری به کار گرفت [۲]. در سالهای اخیر مطالعات فراوانی پیرامون خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات انجام شده است. بسته به خواص ذاتی نانوذرات و همچنین شرایط آزمایش مانند طول موج، شدت و پهنه‌ای پالس پرتو لیزر ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی می‌تواند مثبت و یا منفی باشد.



شکل ۱: چیدمان آزمایشگاهی برای سنتز نانوذرات پلاتین به روش کند و سوز لیزری در محیط آب مقطر

پس از اتمام تابشده‌ی مقداری از نانوذرات سنتز شده در داخل ظرف شیشه‌ای از جنس کوارتز ریخته شده و طیف جذبی آن با اسپکترومتر مرئی-فرابخش مدل Lambada25 شرکت Perkin Elmer در محدوده ۱۹۰-۱۱۰۰ nm و با رزولوشن ۲ nm بدست آمده است. همچنین محلول نانوذرات در محیط ازماشگاه خشک شده و از پودر حاصل آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه X'Pert Philips (Cu  $\text{k}\alpha$  radiation  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}^{\circ}$ ) گرفته شده است.

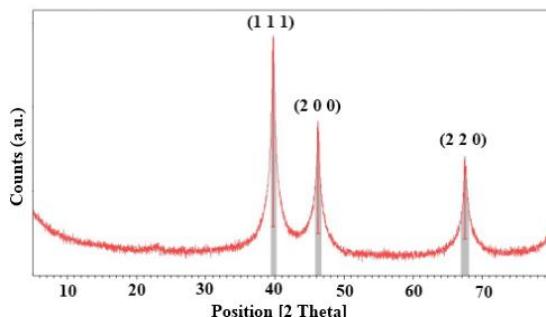
خواص اپتیکی غیرخطی نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک رویش Z مطالعه شده است. در این روش که توسط Sheikh Bahae و همکارانش معرفی شده [۳، ۴]، با بررسی رفتار خود-واگرایی و یا خود-همگرایی ماده تحت تابش یک لیزر پر شدت، ضریب جذب و شکست اپتیکی غیرخطی ماده تعیین می‌شود. در این روش یک پرتو لیزر گاوی روی ماده با خاصیت غیرخطی کانونی شده و میزان عبور پرتو به صورت تابعی از مکان نمونه ثبت می‌شود. در این تحقیق لیزر پالسی EKSPLA مدل NL640 با طول موج ۵۳۲ nm و پهنه‌ای پالس ۱۰ ns ۱۰ mJ/pulse تابش نهایی نانوذرات سنتز شده  $5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  محاسبه شده است. فرکانس لیزر روی ۲۰۰ Hz تنظیم و

در این پژوهش طیف جذبی نانوذرات پلاتین سنتز شده به روش کند و سوز لیزری در محیط آب مقطر بررسی شده است. همچنین از رویش Z (Z-scan) برای تعیین رفتار جذب و شکست غیرخطی این نانوذرات تحت تابش لیزر ۵۳۲ nm (پهنه‌ای پالس 10 ns) استفاده خواهد شد. نتایج بدست آمده رفتار اشباعی این نانوذرات را در چگالی انرژی‌های پایین نشان می‌دهد که با افزایش چگالی انرژی به حالت اشباع معکوس تبدیل می‌شود.

## ۲- روش انجام آزمایش

نانوذرات پلاتین با بکارگیری لیزر Nd:YAG پالسی با طول موج ۱۰۶۴ nm و پهنه‌ای پالس ۲۴۰ ns در محیط آب مقطر تولید شده است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود هدف فلزی پلاتین در داخل یک بشر حاوی ۱۰ ml آب مقطر قرار دارد. به منظور سنتز نانوذرات، فرکانس پرتو لیزر روی سطح هدف در حدود ۳ mJ/pulse و چگالی انرژی آن نیز در حدود  $78 \text{ J/cm}^2$  تنظیم شده است. مدت زمان تابش لیزر روی هدف حدود ۱۵ دقیقه بوده است. غلظت نهایی نانوذرات سنتز شده  $5.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  محاسبه شده است. در حین سنتز، رنگ محلول نانوذرات از زرد به

مورد نانوذرات کادمیوم و تالیوم نیز گزارش شده است [۶]. در واقع بدلیل نزدیک بودن نوار انرژی  $d$  به نوار انرژی sp (در مقایسه با نانوذرات طلا و نقره) در نانوذرات پلاتین جذب بدلیل انتقال‌های بین ترازی بوجود می‌آید. طیف پراش اشعه ایکس پودر حاصل از نانوذرات خشک شده در محیط آزمایشگاه در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳: طیف پراش اشعه ایکس که از پودر حاصل از نانوذرات پلاتین گرفته شده است.

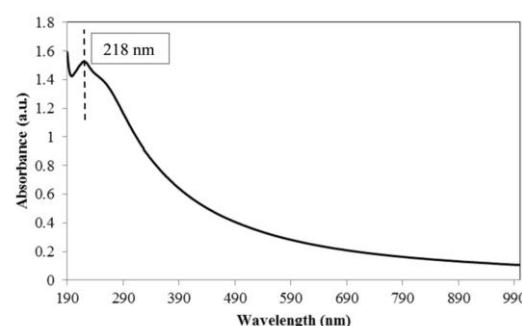
نتایج نشان‌دهنده حضور پیک‌های پراش در زوایای (20)، 39.74، 46.22 و 67.45 که بترتیب با صفحات (1 1 1)، (2 0 0) و (2 2 0) متناظر هستند [۸].

شکل‌های ۴a و ۴b نیز نتایج حاصل از بررسی خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات پلاتین در آزمایش روزنے باز روبش Z را نمایش می‌دهند. همانطور که مشاهده می‌شود، در شدت‌های لیزری پایین ( $4.3 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ ) رفتار جذب افزایش شدت تابش تا مقدار  $5.4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  رفتار جذب اشباعی نانوذرات همچنان حفظ شده و ناحیه پاسخ روى محور Z پهن‌تر می‌شود. با افزایش بیشتر شدت لیزر تابشی، رفتار اشباعی نانوذرات پیرامون نقطه کانون تغییر می‌کند و جذب منفی نمونه به جذب مثبت تبدیل می‌شود. اخیرا نتایج مشابهی در مورد نانوذرات طلا [۹] و همچنین در رابطه با نانوذرات پلاتین در محیط حاوی پلیمر polyvinyl pyrrolidone منتشر شده است [۱۰، ۱۱]. جذب مثبت نانوذرات پلاتین در شدت‌های تابشی بالاتر را می‌توان با دو پدیده اشباع معکوس و جذب دوفوتونی مرتبط دانست. مقدار شدت آستانه در آزمایش برای تبدیل رفتار جذب اشباعی به اشباع معکوس در حدود  $6.2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  بوده است. شکل ۵ نیز رفتار نانوذرات پلاتین در آزمایش روزنے بسته روبش Z

شدت تابشی در محدوده  $3.2 \times 10^7$ - $1.5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  قابل تغییر است. مقداری از نمونه در ظرف شیشه‌ای از جنس کوارتز به ضخامت 1 mm ریخته شده و نمونه در دو طرف کانون و در فاصله 120 mm با استپ‌های 2 mm جابجا می‌شود. میزان عبور پرتو لیزر، در حضور/عدم حضور یک روزنہ کوچک، برای تعیین رفتار شکست/جذب غیرخطی ماده، با استفاده از یک دیود نوری دریافت و روی یک اسیلوسکوپ ضبط می‌شود. با مقایسه مقادیر دریافتی با مقادیر پرتو اصلی لیزر که توسط دیود دیگری دریافت می‌گردد، می‌توان رفتار غیرخطی نمونه را مطالعه کرد.

### ۳- نتایج و بحث

طیف جذب مرئی-فراپخش نانوذرات پلاتین، که به روش لیزری سنتز شده است، در شکل ۲ مشاهده می‌شود. یک جذب مربوط به تشید الکترونهای سطحی در ناحیه فراپخش و در طول موج 218 nm ظاهر شده است. در نانوذرات فلزی پیک جذب تشیدی عمدتاً بدلیل حرکت دسته جمعی الکترونهای مقید می‌باشد که منجر به خواص غیرخطی شدید می‌شود [۱]. نتایج مشابهی از سنتز لیزری نانوذرات پلاتین توسط Mafune و همکارانش منتشر شده است [۵]. طیف گزارش شده شامل یک پیک در طول موج 220 nm است که با افزایش طول موج میزان جذب بشدت کاهش می‌یابد. مطالعات دیگر عمدتاً پیک جذبی در ناحیه 215 nm را گزارش کرده‌اند [۶، ۷].



شکل ۲: طیف جذب مرئی-فراپخش حاصل از سنتز لیزری نانوذرات پلاتین در محیط آب مقطر.

طبق نتایج بالا، انتقال پیک جذبی به سمت ناحیه قرمز (218 nm) را می‌توان به تشکیل خوشه‌های متراکم شده نانوذرات مرتبط دانست. این اثر ناشی از برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی ذرات متراکم شده می‌باشد که قبل از

نتایج بدست آمده بیانگر رفتار قله/دره در این آزمایش هستند که بر منفی بودن ضریب شکست غیرخطی نانوذرات دلالت دارند. قابل ذکر است که این رفتار مسقل از شدت پرتو تابشی بوده و تنها با افزایش شدت پرتو لیزر مقدار ضریب شکست افزایش می‌یابد.

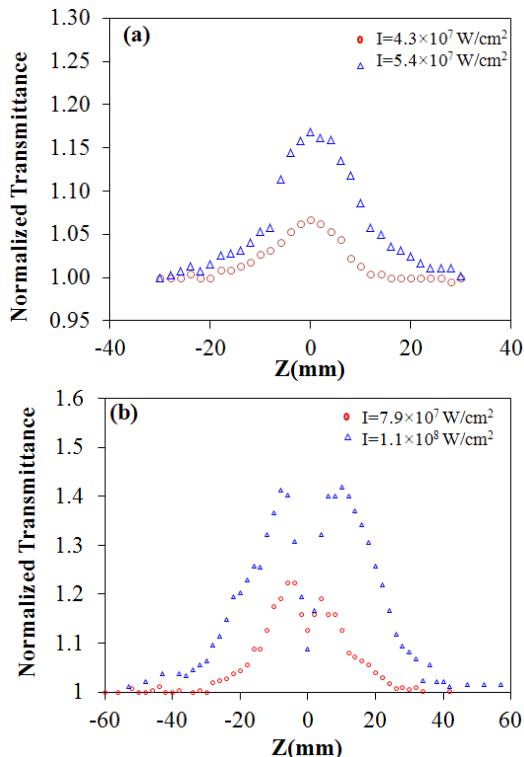
#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی طیف جذب نانوذرات پلاتین سنتز شده به روش لیزری بیانگر حضور پیک پلاسمونی در ناحیه 218 nm است. همچنین مطالعه رفتار اپتیک غیرخطی این نانوذرات با روش روپیش Z، جذب اشباعی آنها را در انرژی‌های تابشی پایین نشان می‌دهد. با افزایش انرژی پرتو لیزر در نمودار روزنه باز جذب اشباع معکوس غالب می‌شود. علاوه بر این علامت ضریب شکست نانوذرات پلاتین مستقل از انرژی پرتو لیزر و منفی خواهد بود.

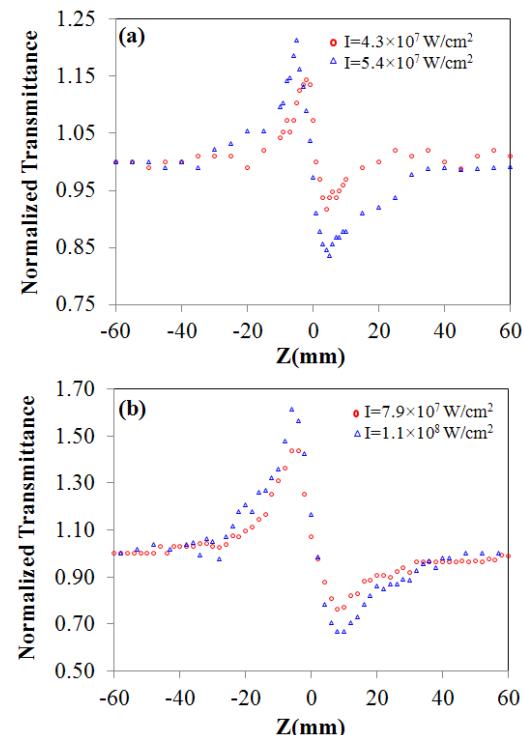
#### ۵- مراجع

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Berlin: Springer, 1995.
- [2] O. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, N. Kishimoto, S. Plaksin, J. Appl. Phys., 103, (2008), 114302.
- [3] M. S. Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagen, E. W. V. Stryland, IEEE J. Quantum Elect., 26, (1990), 760-769.
- [4] M. S. Bahae, A. A. Said, E. W. v. Stryland, Opt. Lett., 14, (1989), 955-957.
- [5] F. Mafune, T. Kondow, Chem. Phys. Lett., 383, (2004), 343-347.
- [6] A. Henglein, B. G. Ershov, M. Marlow, J. Phys. Chem., 99, (1995), 14129-14136.
- [7] A. Siani, K. R. Wigal, O. S. Alexeev, M. D. Amiridis, J. Catal., 257, (2008), 5-15.
- [8] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 1999.
- [9] H. I. Elim, J. Yang, J. Y. Lee, J. Mi, W. Ji, Appl. Phys. Lett., 88, (2006), 083107.
- [10] Y. C. Gao, X. R. Zhang, Y. L. Li, H. F. Liu, Y. X. Wang, Q. Chang, Y. X. W, Y. L. Song, Opt. Commun., 251, (2005), 429-433.
- [11] R. A. Ganeev, R. I. Tugushev, T. Usmanov, Appl. Phys. B, 94, (2009), 647-651.

برای شدت‌های تابشی مختلف با لیزر 532 nm، را نمایش می‌دهد.



شکل ۴: نتایج حاصل از تابشده‌ی نانوذرات پلاتین با شدت‌های تابشی مختلف در آزمایش روزنه باز روپیش Z



شکل ۵: نتایج حاصل از تابشده‌ی نانوذرات پلاتین با شدت‌های تابشی مختلف در آزمایش روزنه بسته روپیش Z