



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

سمیه پناهی‌بخش^{۱*}، فریبا منصوری^۱، 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

مقاله‌ی پژوهشی

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

چکیده

در این مقاله نانوکره‌های سطحی دوفلزی مس - طلا و مس - نقره با استفاده از تابش لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ nm و پهنای تب 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 تابش دهی 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^2 ۱۵۰ و تعداد ۵ تب لیزری به‌دست می‌آید. نانوساختارهای نقره - مس چگالی کمتر و پاسخ اپتیکی و پایداری ضعیف‌تری نشان دادند. نانوساختارهای مس - طلا به‌دست آمده برای استفاده در کاربردهای پلاسمونیک نظیر نانوحسگر زیستی و طیف‌سنجی رامان تقویت شده سطحی مناسب هستند.

کلیدواژه‌ها: پلاسمونیک، نانوساختارهای دوفلزی، لیزر اگزایمر ArF، تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده

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, AEOL, 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/cm^2 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



۱. مقدمه

پلاسمونیک حوزه پژوهشی گسترده‌ای است که در آن پدیده‌های اپتیکی در سطح نانوذرات فلزی و یا در سطح مشترک نانوساختارهای فلزی و دی‌الکتریک‌ها مطالعه می‌گردد. نانوفلزات ویژگی‌های منحصر به فرد و غیرمعمول اپتیکی را به نمایش می‌گذارند که ناشی از برانگیزش همدوس الکترون‌های آزاد فلز است که پلاسمون سطحی نامیده می‌شوند [۱].

پلاسمون‌های سطحی تابش الکترومغناطیسی را به سطح فلز جفت می‌کنند و از این طریق برهم‌کنش نور- ماده را افزایش 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 [۲]. پلاسمونیک اساس پژوهش در زمینه نانوفوتونیک را شکل می‌دهد زیرا با غلبه بر محدودیت حد پراش و دارا بودن پهنای باند وسیع اپتیکی، سرعت بالای انتقال اطلاعات اپتیکی و قابلیت تجمع در ابعاد نانو را در اختیار دارد [۳]. یکی دیگر از کاربردهای اصلی پلاسمونیک حسگری دقیق است. تغییرات بسیار کوچک در محیط اطراف نانوذره فلزی از طریق بررسی تغییرات طیف اپتیکی عبوری یا بازتابی قابل آشکارسازی و اندازه‌گیری است [۴]. نانوساختارهای پلاسمونیک علاوه بر نانوفوتونیک و حسگری، کاربردهای گسترده‌ای نیز در طیف‌سنجی رامان تقویت‌یافته [۵]، درمان سرطان [۶]، لیتوگرافی [۷]، میکروسکوپی دقیق [۸]، فیلترها و موج‌برهای پلاسمونیک [۹، ۱۰]، نانولیزرها [۱۱] و ... دارند.

نانوذرات فلزی را می‌توان به عنوان بلوک‌های سازنده پلاسمونیک در نظر 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 پلاسمونیک را بتوان از طریق روش‌های تولید کنترل کرد [۱۲].

افزارهای پلاسمونیک براساس نانوذرات کلوییدی و یا نانوساختارهای سطحی مورد بررسی و استفاده قرار می‌گیرند. نانوذرات کلوییدی بیش‌تر با روش‌های شیمیایی تهیه می‌گردند 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 می‌کند. در مقابل، نانوساختارهای سطحی در بستری از دی‌الکتریک تهیه می‌گردند. این نانوساختارها که عموماً از توزیع نانوذرات روی سطح دی‌الکتریک شفاف تشکیل می‌شوند، با توجه به ساختار

جامد نانوذره و محیط دی‌الکتریک مشکل پایداری اندازه و ترکیب را ندارند و از این‌رو در بسیاری از کاربردهای پلاسمونیک نظیر نانوحسگرهای اپتیکی گزینه مناسب‌تری 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 پلاسمونیک به روش لیزری، گزارش‌هایی در خصوص تابش‌دهی لایه‌های نازک فلزات طلا، نقره، کبالت، نیکل، کروم و ... با استفاده از لیزر KrF با طول موج ۲۴۸ nm و لیزر Nd:YAG با طول موج ۵۳۲nm و ۱۰۶۴ ارائه شده است [۱۴].

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 تشدید 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 عملکرد 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 تک فلزی افزایش قابل توجهی دارد و به عنوان مثل برای کاربرد در طیف‌سنجی‌های تقویت یافته مثل طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده سطحی (SERS) مناسب‌تر است [۱۶].

در این مقاله نانوساختارهای دوفلزی مس- طلا و مس- نقره با استفاده از تابش لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ nm 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، نانوکره‌های تولید شده با داشتن



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 قیمت‌تر به منظور استفاده در کاربردهای پلاسمونیک هستند [۱۳، ۲۱].

از سوی دیگر ساخت و کاربرد نانوذرات تک‌فلزی دیگر، در حالت کلی با مشکلاتی مواجه هستند. بسیاری از این فلزات نظیر Ni، Co و Fe به دلیل میرایی و اتلاف بالا ناشی از مقدار $\epsilon_i(\omega)$ بزرگ، تشدیدهای نسبتاً ضعیفی دارند. هم‌چنین ساخت و تولید این نانوذرات با چالش‌های اساسی مواجه است [۲۲، ۲۳]. 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 دی‌الکتریک 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 ۲۰ mm، ضخامت ۲ mm و با صافی سطح $\geq \lambda/4$ 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 لایه‌نشانی Balzers مدل BA۵۱۰ با روش تبخیر حرارتی^۱ PVD در فشار 2×10^{-5} Torr انجام شد. ابتدا نمونه‌ها با فلز مس با نرخ انباشت ۱ nm/s لایه‌نشانی شدند و ضخامت لایه مس حدود ۵۰ nm به دست آمد. پس از آن نمونه‌های لایه‌نشانی شده با فلز مس به دو بخش تقسیم شدند. بخش اول برای

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

۲. تئوری

پلاسمون‌های سطحی در واقع برانگیزش‌های قطبی هستند که با نوسانات بار در فرکانس‌های اپتیکی همراه هستند و در برهم‌کنش میدان الکترومغناطیسی و نانوساختارهای فلزی مشاهده می‌گردند. جذب نمایش یافته در طیف‌های به دست آمده از این نانوذرات به دلیل پدیده اپتیکی "تشدید پلاسمون سطحی موضعی" است که به اختصار LSPR نامیده می‌شود. پلاسمون سطحی جایگزیده، نوسان جمعی الکترون‌های آزاد نانو ذره فلزی است که وابسته به توابع دی‌الکتریک فلز مورد نظر، در طول موج‌های بخصوصی قابل مشاهده است. تابع دی‌الکتریک ذاتی فلز مشخصات پلاسمونی و ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات را مشخص می‌کند. موقعیت طیفی تشدید پلاسمون فلز با بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک، $\epsilon_r(\omega)$ مشخص می‌شود در حالی که بخش موهومی تابع دی‌الکتریک، $\epsilon_i(\omega)$ پهنای خط طیفی را نشان می‌دهد. لذا فلزی، ماده پلاسمونیک مطلوب به شمار می‌رود که تابع دی‌الکتریک حقیقی منفی و بزرگ و تابع دی‌الکتریک موهومی کوچکی داشته باشد [۱، ۱۳].

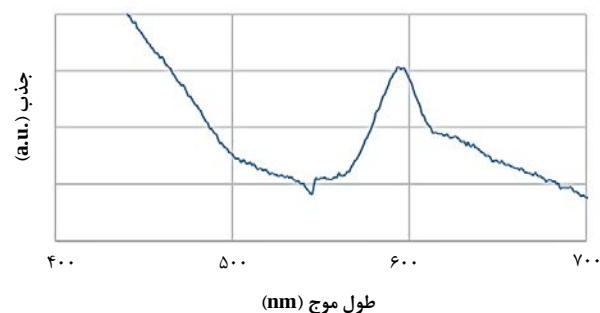
موقعیت دقیق طیفی تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی علاوه بر تابع دی‌الکتریک به عوامل متعدد دیگری نظیر اندازه، شکل و محیط پیرامون نانوذرات نیز وابسته است. لذا برای هر فلز با توجه به تابع دی‌الکتریک آن در بازه طیفی که $\epsilon_r(\omega)$ دارای مقدار منفی و $\epsilon_i(\omega)$ مقدار کوچکی داشته باشد امکان تحریک مد پلاسمون سطحی وجود دارد. اما طول‌موج دقیق آن با توجه به شکل و اندازه نانوذره و ضریب شکست محیط پیرامون آن تعیین می‌گردد [۱].

نانوذرات تک‌فلزی هم در حالت کلوییدی و هم به صورت سطحی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. درمیان نانوذرات تک‌فلزی، فلزات نجیب طلا و نقره بیش‌تر از فلزات دیگر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۷-۲۰]. فلز طلا پایداری شیمیایی بسیار خوبی دارد و در طول‌موج‌های بالاتر از ۵۸۰ نانومتر دارای مقدار دی‌الکتریک منفی است و از بازه ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر $\epsilon_r(\omega)$ مقدار نسبتاً بزرگی دارد. لذا فلز طلا در ناحیه طیفی بالاتر از ۵۰۰ نانومتر بازده پلاسمونی مناسبی دارد. فلز نقره در طول‌موج‌های بالاتر از ۳۲۰ نانومتر $\epsilon_r(\omega)$ منفی و $\epsilon_i(\omega)$ کوچکی دارد که باعث می‌شود بهترین رفتار پلاسمونی را در کل بازه طیفی مرئی

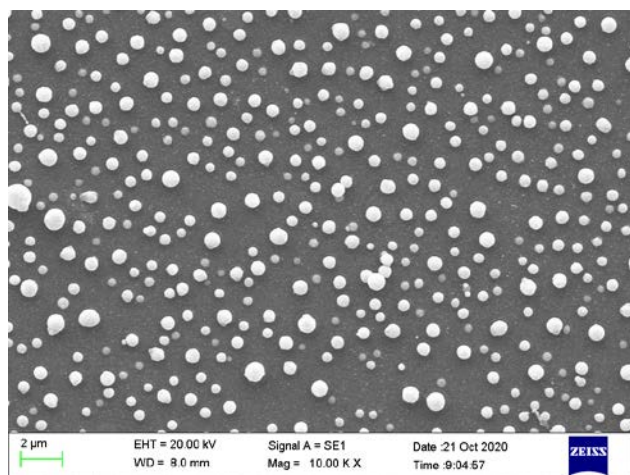


منحنی‌های مربوط به تمام نانوذرات با اندازه‌های متفاوت را در برمی‌گیرد، چنان‌چه پیش از این نیز گزارش شده است [۱] و از این‌رو قله پلاسمونی مربوطه در شکل ۱، ناشی از پراکندگی اندازه ذرات تاحدی پهن شده است. با وجود این، پاسخ پلاسمونیکی کاملاً واضح و قابل اندازه‌گیری است.

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 150 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری، قله پلاسمونیکی در طول موج ۵۹۵ نانومتر مشاهده می‌گردد.



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

لایه‌نشانی دوم با فلز طلا و بخش دوم با فلز نقره با همان شرایط مربوط به لایه‌نشانی فلز مس با ضخامت ۵۰ nm لایه‌نشانی شدند و بدین‌صورت نمونه‌های لایه نازک دو فلزی با ضخامت ۱۰۰ nm برای انجام آزمایش‌ها تهیه گردیدند.

به منظور ایجاد نانوساختارهای دوفلزی لیزر اگزایمر تجاری شرکت LAMBDA PHYSIK ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $\tau = 15 \text{ ns}$) 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 نیم‌رخ عرضی لیزر برای انجام آزمایش‌های تابش‌دهی انتخاب شد. برای کنترل شار انرژی از عدسی کروی با فاصله کانونی ۲۰ و ۳۰ cm استفاده گردید.

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

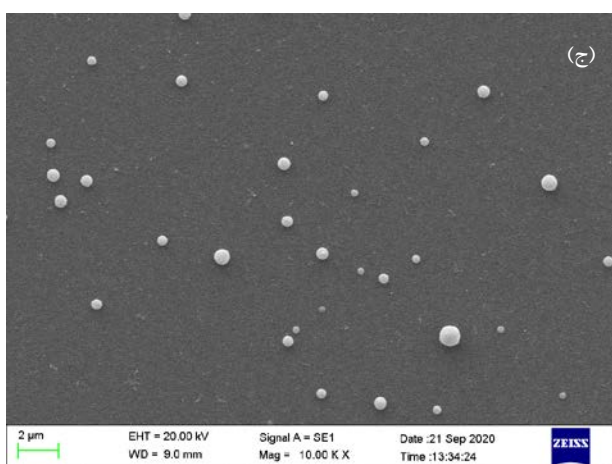
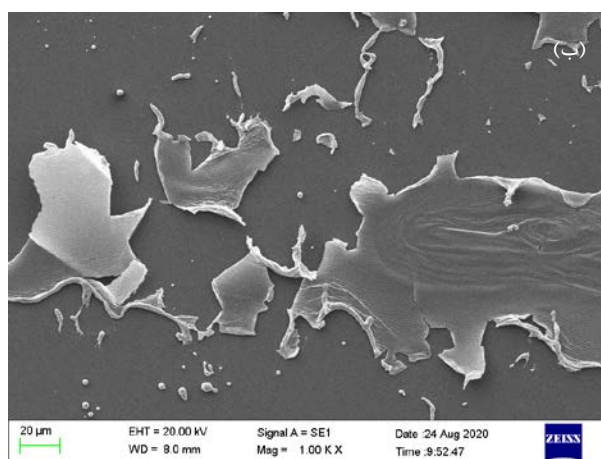
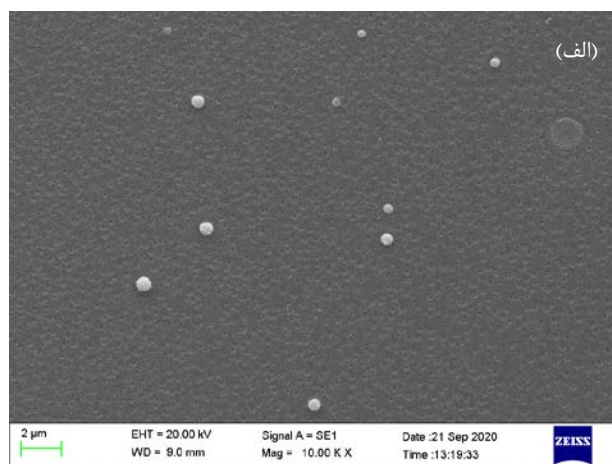
۴. نتایج و بحث

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 برای نمونه مس-طلا، در شار انرژی 150 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری به‌دست آمد. در سطح نمونه مس-طلا تابش شده با شرایط ذکر شده کندگی قابل مشاهده ایجاد گردید و از سطح کندگی آنالیزهای UV-Vis، SEM و EDS به‌دست آمد. طیف UV-Vis حاصل در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد قله پلاسمونی مربوط به ساختارها در طول موج ۵۹۵ nm مشاهده می‌گردد.

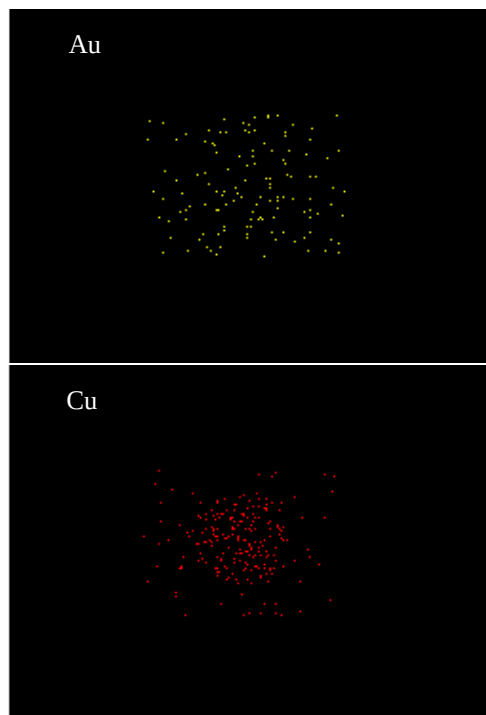
شکل ۲ تصویر SEM سطح نمونه تابش شده را با بزرگ‌نمایی ۱۰ هزار برابر نشان می‌دهد. نانوکره‌های به‌دست آمده دارای چگالی بالا و مناسبی برای بسیاری از اهداف کاربردی است. توزیع اندازه ذرات از حدود ۵۰ نانومتر تا بیش از ۵۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. با توجه به این‌که طول موج تشدید برای نانوذرات با تغییر اندازه تغییر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



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



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

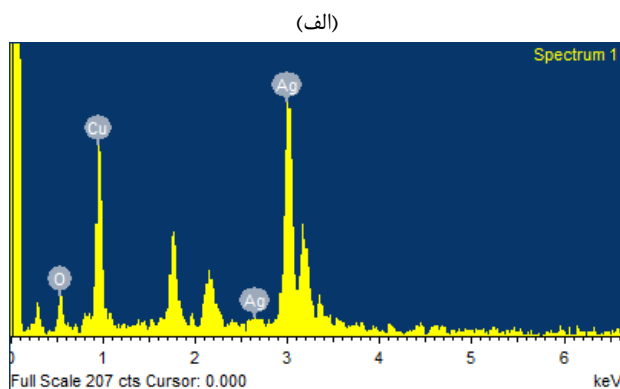


شکل ۳. EDS mapping نانوکره مس-طلا تابش شده در شار انرژی 150 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری.

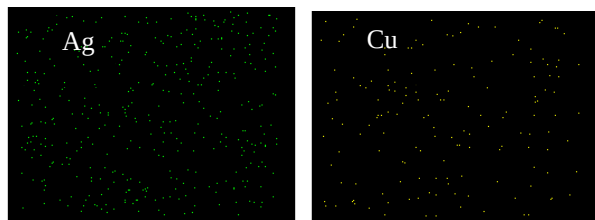
پس از انجام آزمایش‌های مربوط به نمونه مس-طلا، آزمایش‌های تابش‌دهی نمونه‌های مس-نقره با استفاده از لیزر اگزایمر ArF انجام شد. تابش‌دهی با شرایط تعداد تپ، اندازه لکه و شار انرژی متفاوت انجام گرفت و تصاویر SEM مربوط به محل تابش دیده به‌دست آمد. در نتایج SEM به‌دست آمده ساختارهای با چگالی بسیار کم‌تر از 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 150 mJ/cm^2 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 (30 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری). در بهینه شرایط تابش‌دهی نانوساختارهای شکل ۴ ج (شار انرژی 50 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری) به‌دست آمد که دارای 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 50 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری) نیز به‌دست آمد که در



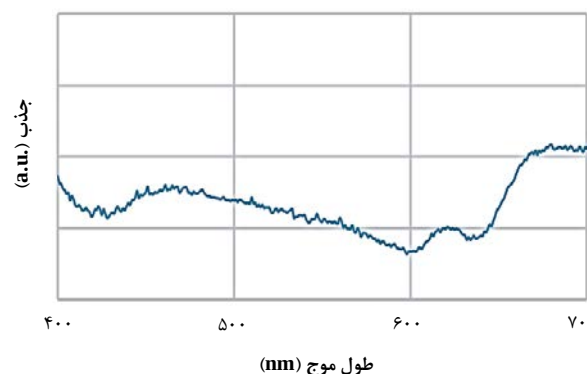


(الف)



(ب)

شکل ۵. طیف UV-Vis نمونه مس- نقره (شار انرژی 50 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری).



شکل ۶. الف) نمودار EDS به دست آمده از نانوساختارهای مس- نقره به دست 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 به دست آمد. تصاویر SEM به دست 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 می‌گردد ساختارهای کروی به دست 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 ضعیف‌تر فلز نقره نسبت به طلا است. از سوی دیگر فلز مس نیز پایداری شیمیایی کم‌تر و مقاومت کم‌تری در برابر اکسید شدن دارد. اما باید توجه داشت که در ساختارهای مس- طلا فلز مس به عنوان هسته توسط فلز طلا به عنوان پوسته در نانوساختار محصور شده است و از ترکیب شدن و تغییر شیمیایی محافظت می‌گردد در حالی که برای ساختار نقره- مس چنین نیست و ترکیب دو فلز با پایداری کم‌تر در نهایت باعث تغییر ساختارها در طول زمان شده است.

نانوساختارهای به دست 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 کارآمد خواهند بود.

از سوی دیگر با توجه به نمودار EDS نانوساختارهای مس- نقره در نانوذرات به دست 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 می‌گردد 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 مربوطه به دست آمد (شکل ۶) و مشاهده گردید که هر دو عنصر نقره و مس به طور پراکنده در کل سطح نانوکره توزیع شده‌اند که نشان می‌دهد نانوذرات به دست آمده دارای ساختار همگن هستند و جدایی فاز مشاهده نمی‌گردد. به عبارت دیگر نانوکره‌های به دست آمده به صورت آلیاژ درآمده‌اند و خواص ترکیب فلزات نقره و مس را دارند.

تفاوت نتایج برهم‌کنش نمونه‌های لایه نازک 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 برهم‌کنش ذوب می‌شود و بخش‌هایی از قسمت‌های مذاب از سطح جدا می‌شود و بخش‌های باقی‌مانده به شکل نانوکره‌ها تشکیل می‌شود و ناشی از رسانندگی کم‌تر جدایی فاز و ساختار هسته- پوسته در ساختارها مشاهده می‌گردد.

از سوی دیگر فلز نقره سبک‌تر است و در برهم‌کنش 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 هر دو فلز مذاب و درهم آمیخته می‌گردند و جدایی فاز مشاهده نمی‌گردد.



تشدید پلاسمون سطحی موضعی در چند ساله اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پیشرفت مشاهده شده در این حوزه فن‌آوری نه فقط به دلیل امکان ساخت نانوساختارها بلکه به دلیل توسعه و افزایش روزافزون کاربردهای این حسگرها می‌باشد. امتیازاتی که حسگرهای LSPR نسبت به حسگرهای دیگر دارند کوچک شدن اندازه حسگر، امکان اندازه‌گیری 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.

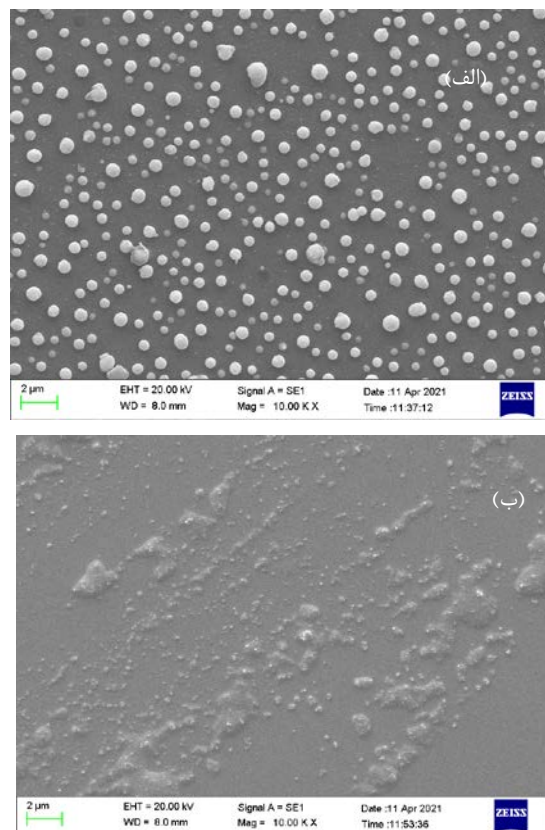
هم‌چنین با توجه به این که افزایش میدان در مجاورت نانوفلزات ترکیبی بیش‌تر است این ساختارها نسبت به ساختارهای تک فلزی برای استفاده به عنوان زیرلایه در طیف‌سنجی SERS مناسب و قابل کاربرد هستند.

نتایج ارائه شده در این مقاله از جهت ترکیبات دوفلزی و مقایسه آن‌ها، تولید نانوکره‌های هسته-پوسته و آلیاژی تحت شرایط مختلف و استفاده از لیزر ArF و به‌دست آوردن پاسخ پلاسمونیک 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 طول‌موج 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 پلاسمونیک مناسب به‌دست آمدند.

در نهایت با توجه به خواص فوتوکاتالیستی فلز مس و ویژگی‌های پایداری و پلاسمونیک قوی نانوذرات طلا نانوساختارهای دو فلزی مس-طلا برای کاربرد در نانوحسگرهای LSPR و طیف‌سنجی‌های تقویت‌یافته نظیر SERS پیشنهاد می‌شوند.



شکل ۷. تصویر SEM: (الف) سطح نمونه مس-طلا (شار انرژی 150 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری)، (ب) نمونه مس-نقره (شار انرژی 50 mJ/cm^2 و تعداد ۵ تپ لیزری) با بزرگ‌نمایی ۱۰ هزار برابر پس از گذشت بیش از ۶ ماه.

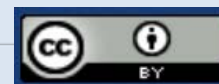
در نهایت با توجه به خواص فوتوکاتالیستی فلز مس و ویژگی‌های پایداری و پلاسمونیک قوی نانوذرات طلا نانوساختارهای دو فلزی مس-طلا برای کاربرد در فوتوکاتالیست‌ها، نانوحسگرها و طیف‌سنجی‌های تقویت یافته پیشنهاد می‌شوند. پلاسمونیک باعث رشد و توسعه در بسیاری کاربردهای پزشکی، صنعتی و حوزه‌های پژوهشی شده است. در 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، تکرارپذیری و حساسیت بسیار بالا را برای ما فراهم می‌کنند. زیست حسگرهای اپتیکی بر اساس نانوپلاسمونیک پتانسیل ویژه‌ای برای ساخت تجهیزات بسیار دقیق کوچک، در اندازه یک تراشه و با قابلیت اندازه‌گیری چندگانه را برای ما فراهم می‌کنند. 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



1. M.A. García, *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, 283001 (2011).
2. 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).
4. 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).
8. 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).
14. F. Ruffino, M.G. Grimaldi, *Nanostructuring 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).
16. G. Barbillon, *Latest novelties on plasmonic and non-plasmonic nanomaterials for SERS sensing*, *Nanomaterials*, **10**, 1200 (2020).
17. S.-G. Park, et al, *3D-assembled Ag nanowires for use in plasmon-enhanced spectroscopic sensors*, *Applied Spectroscopy Reviews*, **54**, 325-347 (2019).
18. 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).
21. C. Lin, et al, *Plasmon-induced broad spectrum photocatalytic overall water splitting: Through non-noble bimetal nanoparticles hybrid with reduced graphene oxide*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **646**, 128962 (2022).
22. U. Guler, et al, *Colloidal plasmonic titanium nitride nanoparticles: properties and applications*, *Nanophotonics*, **4**, 269-276 (2015).
23. 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).
24. 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).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

سمیه پناهی‌بخش، فریبا منصوری، محمود نیکوفرد (۱۴۰۲)، مقایسه ویژگی‌های اپتیکی، ساختاری و پایداری نانوساختارهای سطحی مس- نقره و مس- طلا ایجاد شده به روش لیزری، ۱۰۶، ۱۳۷-۱۳۰

DOI: 10.24200/nst.2022.1157.1760

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1489.html

