



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



اثر تابش لیزر اگزایمر بر ساختاردهی لایه نازک طلا-نقره

الهام نارنجی^۱، سمیه پناهی بخش^{۲*}، مریم علیان نژادی^۱

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

e.narenji@semnan.ac.ir, panahi.spb@gmail.com, m_aliannezhadi@semnan.ac.ir

چکیده - در این مقاله، از تابش لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ نانومتر به منظور ساختاردهی نمونه های لایه نازک دوتایی طلا-نقره، جهت تولید زیرلایه مناسب برای طیف سنجی رامان تقویت شده سطحی استفاده شد. آزمایش ها با ۱، ۵ و ۱۰ پالس لیزری در شار انرژی ۷۵ mJ/cm² انجام شده است. نتایج نشان می دهد که قله های LSPR مربوط به نانوساختارهای ایجاد شده با ۵ پالس لیزر از سایر نمونه ها تیزتر است و شدت بالاتری دارد. همچنین، شدت طیف رامان رودامین 6G با غلظت ۱۰^{-۵} مولار در حضور این زیرلایه افزایش قابل توجهی نشان می دهد. بنابراین، نمونه تابش شده با ۵ پالس لیزری برای کاربردهای مبتنی بر SERS مناسب است.

کلید واژه - پلاسمون سطحی موضعی جایگزیده (LSPR)، لایه نازک طلا-نقره، لیزر اگزایمر، طیف سنجی رامان تقویت شده سطحی (SERS)

Effect of excimer laser pulse number On gold-silver thin film

Elham Naranji¹, Somayeh Panahi^{2*}, Maryam Aliannezhadi¹

¹Faculty of Physics, Semnan University, PO Box: 35195-363, Semnan, Iran

² Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

e.narenji@semnan.ac.ir, panahi.spb@gmail.com, m_aliannezhadi@semnan.ac.ir

Abstract- In this paper, ArF excimer laser irradiation with a wavelength of 193 nm was used to treat the gold-silver binary thin film samples for the purpose of producing a suitable substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. Experiments were performed with 1, 5 and 10 laser pulses at an energy fluence of 75 mJ/cm². The results show that the LSPR peaks of the nanostructures produced by 5 laser pulses is sharper and more intense than other samples and the intensity of the rhodamine 6G Raman spectrum with a concentration of 10⁻⁵ M in the presence of this substrate increased significantly. Therefore, the sample produced with 5 pulses of the laser is suitable for SERS-based applications.

Keywords: Gold-Silver thin film, laser excimer, Localized surface plasmon resonances (LSPR), Surface Enhanced Raman Spectroscopy

مقدمه

نانوذرات و نانوساختارهای فلزی به دلیل خواص اپتیکی منحصر به فرد و گسترده آنها در حسگرهای زیستی، درمان سرطان، انتقال دارو و تصویربرداری، فرامواد، اپتیک غیرخطی، حفاظت از محیط زیست، فناوری اطلاعات، تولید انرژی و طیف سنجی تقویت شده مورد توجه هستند [۱]. [۲]. در میان فلزات، فلزات نجیب مثل طلا و نقره پاسخ پلاسمونی مناسبی در محدوده‌ی طیف مرئی ارائه می‌دهند [۳]. فلز طلا دارای خواص نوری بسیار خوب و مقاومت بالایی در برابر اکسید شدن است و فلز نقره نیز بهترین بازدهی پلاسمونی را در بازه مرئی طیف داراست. واهلش الکترون-فونون در فلزات طلا-نقره، نسبت به فلزات دیگر کندتر انجام می‌شود و این فلزات به علت انتقال کندتر انرژی از سامانه‌ی الکترون به شبکه می‌توانند ذوب شوند و این حالت مذاب برای مدت زمان مناسبی برای تولید ساختارهای مرکب وجود خواهد داشت [۴]. با ترکیب نانوذرات این دو فلز می‌توان نانوذرات چندمنظوره برای کاربردهای مختلف مثلاً بهبود حساسیت حسگرهای زیستی و افزایش بازده تبدیل انرژی در سلول‌های خورشیدی و طیف‌سنجی تقویت شده رaman و فلورسانس ایجاد کرد [۳، ۵-۷].

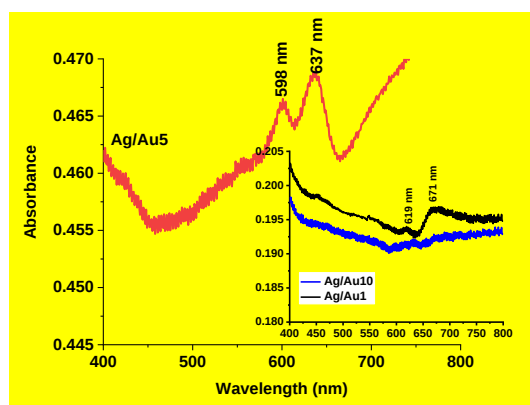
استفاده از کامپوزیت‌ها امکان تنظیم کنترل‌شده‌ی طول موج LSPR از ناحیه‌ی مرئی تا مادون قرمز نزدیک (NIR) و نیز امکان استفاده از ویژگی‌های مثبت و متمایز فلزات کامپوزیت‌شده را فراهم می‌کند. تابش لیزر یکی از روش‌های ساختاردهی لایه‌های نازک فلزی به منظور تولید نانوساختارهای پلاسمونیک می‌باشد. نانوساختارهای

ترکیبی دو فلزی میدان الکترومغناطیسی موضعی را به شدت نسبت به نانوساختارهای تک فلزی افزایش می‌دهند. لذا از این ساختارهای ترکیبی می‌توان به عنوان بستر مناسب برای طیف‌سنجی رaman تقویت‌شده سطحی (SERS) استفاده کرد. به این منظور، از لیزر اگزایمر ArF با طول موج ۱۹۳ نانومتر و پهنای پالس ۱۵ ns برای ساختاردهی نمونه‌های لایه نازک دو فلزی طلا-نقره بر روی زیر لایه شیشه استفاده شده و تأثیر تعداد پالس‌های لیزر بر نانوساختارهای ایجاد شده و پاسخ پلاسمونی بررسی شده است. در نهایت، طیف رودامین 6G 10^{-5} مولار در حضور این نانوساختارها اندازه‌گیری شده است و میزان تقویت طیف پراکندگی رaman توسط این نانوساختارها برای کاربرد در SERS مورد بررسی قرار گرفته و اهمیت این ساختارها به منظور استفاده از آنها به عنوان بستر مناسب SERS نشان داده شده است.

مواد و روش‌ها

در ابتدا لایه‌نشانی نقره با ضخامت ۵۰ نانومتر بر روی شیشه BK7 با روش انباشت بخار فیزیکی (PVD) انجام و سپس یک لایه ۵۰ نانومتری از طلا با همین روش بر روی لایه اول ایجاد شد. سپس به منظور ایجاد نانوساختارهای کامپوزیت طلا-نقره از تابش لیزر اگزایمر Lambda Physik X200 با طول موج ۱۹۳ نانومتر و شار انرژی لیزر 75 mJ/cm^2 استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر تعداد پالس لیزری، نمونه‌ها تحت تابش تعداد ۱، ۵ و ۱۰ پالس لیزر اگزایمر فوق قرار گرفتند و به ترتیب Ag/Au1، Ag/Au5 و Ag/Au10 نامگذاری شدند.

در شکل ۲ طیف جذب نمونه‌های Ag/Au5، Ag/Au1 و Ag/Au10 نشان داده شده است. با توجه به اینکه جذب نانوساختار Ag/Au1 و Ag/Au10 بسیار کمتر از ساختار Ag/Au5 است، طیف جذب این دو ساختار در داخل شکل ۲ نمایش داده شده است تا تغییرات و قله جذب LSPR بهتر مشاهده شود. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌کنید، قله‌های جذبی مربوط به نمونه Ag/Au5 تیزتر و متمایزتر از نمونه Ag/Au1 است و مکان قله‌ها نسبت به نمونه Ag/Au1 دارای انتقال به آبی است این امر ناشی از ایجاد ساختارهای با کیفیت بهتر و با ابعاد کوچکتر نسبت به نمونه Ag/Au1 است که این پدیده در تصاویر FESEM شکل ۱-الف و ب مشاهده می‌شود. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که بیشترین جذب در ساختار ایجاد شده با ۵ پالس لیزر به دست آمده است (خط پیوسته قرمز)، کاهش جذب ساختار در نمونه Ag/Au10 و از بین رفتن قله‌های جذبی پلاسمونیک به دلیل از بین رفتن نانوساختارهای سطحی در اثر تابش ۱۰ پالس لیزری است. این نتایج با نتایج FESEM در تطابق است.



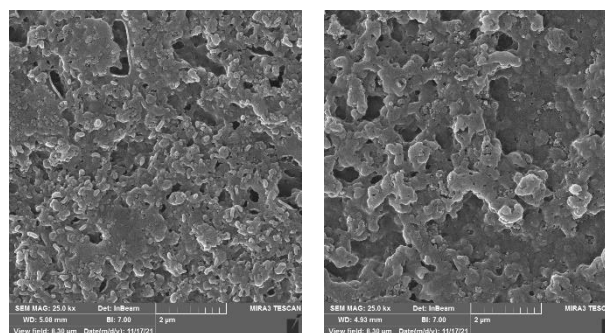
شکل ۲: طیف جذب نمونه‌های Ag/Au5، Ag/Au1 و Ag/Au10. طیف جذب نمونه‌های Ag/Au1 و Ag/Au10 در داخل شکل ۲ نشان داده شده است.

در شکل ۳ طیف رامان رودامین 6G با غلظت 10^{-5} مولار در حضور سه ساختار Ag/Au5، Ag/Au1 و Ag/Au10 نشان داده شده است. به منظور مقایسه طیف رامان رودامین بدون حضور نانوساختارها نیز در شکل ۳ با رنگ

نمونه‌های ایجاد شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) TESCAN مدل MIRA3 و طیف‌سنج UV-Vis-NIR مدل CARY500 مورد بررسی قرار گرفتند تا اطلاعات لازم در مورد مورفولوژی و مشخصه‌های نوری نانوساختارها فراهم شود. همچنین، اندازه‌گیری طیف رامان رودامین 6G در حضور نانوساختارها با استفاده از طیف‌سنج رامان Takram مدل N1-541 با طول موج عملکرد لیزر ۵۳۲nm انجام شد.

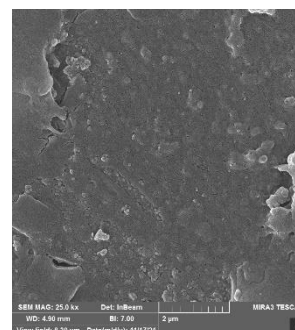
نتایج و بحث

در شکل ۱، تصاویر FESEM نمونه‌های Ag/Au ایجاد شده با تعداد مختلف پالس (۱، ۵ و ۱۰ پالس) لیزر اگزایمر نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوساختارها با ۱ پالس و ۵ پالس لیزر اگزایمر ۱۹۳ نانومتر ایجاد شده است اما تابش ۱۰ پالس لیزر اگزایمر (شکل ۱-ج) تا حدودی باعث از بین رفتن نانوساختارها شده است.



(ب)

(الف)



(ج)

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه‌های (الف) Ag/Au1، (ب) Ag/Au5 و (پ) Ag/Au10.

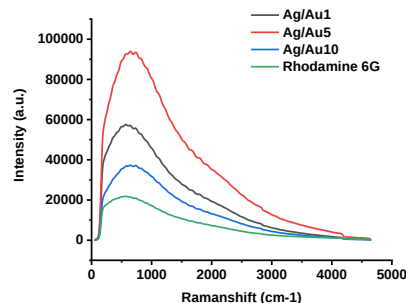
نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های فلزی در تقویت حساسیت حسگرهای زیستی، دارورسانی، طیف‌سنجی رامان تقویت‌شده سطحی، افزایش بازده تبدیل انرژی در سلول‌های خورشیدی، فناوری اطلاعات و فرامواد بسیار مورد توجه قرار دارند. در این مقاله تأثیر تابش تعداد پالس‌های مختلف لیزر اگزایمر (ArF) بر لایه‌های متوالی طلا-نقره به منظور ایجاد نانوساختارهای کامپوزیت طلا-نقره و استفاده از ویژگی‌های مثبت هر دو فلز پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفت و نتایج موید مناسب بودن تعداد ۵ پالس لیزر برای کاربرد SERS و سایر کاربردهای پلاسمونیک می‌باشد.

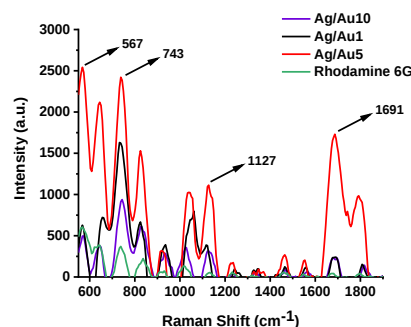
مرجع‌ها

- [1] M. A. García, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [2] G. V. Naik, V. M. Shalae, and A. Boltasseva, "Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 24, pp. 3264-3294, 2013.
- [3] S. Kim, J. M. Kim, J. E. Park, and J. M. Nam, "Noble-Metal-Based Plasmonic Nanomaterials: Recent Advances and Future Perspectives," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 42, p. 1704528, 2018.
- [4] F. Ruffino and M. G. Grimaldi, "Nanostructuring of thin metal films by pulsed laser irradiations: A review," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 8, p. 1133, 2019.
- [5] S. Henley, J. Carey, and S. Silva, "Laser-nanostructured Ag films as substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 8, p. 081904, 2006.
- [6] Y. Shen, L. Xu, and Y. Li, "Biosensors for rapid detection of Salmonella in food: A review," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 20, no. 1, pp. 149-197, 2021.
- [7] F. Ruffino, E. Carria, S. Kimiagar, I. Crupi, F. Simone, and M. Grimaldi, "Formation and evolution of nanoscale metal structures on ITO surface by nanosecond laser irradiations of thin Au and Ag films," *Science of Advanced Materials*, vol. 4, no. 7, pp. 708-718, 2012.

سبز نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید، شدت طیف رودامین 6G در حضور نمونه‌ها افزایش یافته و رامان آن متمایزتر شده است. همچنین Ag/Au5 که مربوط به تابش ۵ پالس لیزر است و بهترین نتایج پلاسمونیک و ساختاردهی برای این نمونه بدست آمد، دارای بیشترین شدت است که نشان می‌دهد بیشترین تقویت میدان الکتریکی در مجاورت این نانوساختارهای Ag/Au5 اتفاق افتاده است. علاوه‌براین، طیف رامان رودامین 6G به صورت قله‌های متمایزتر و پرشدت‌تری در حضور این نمونه ظاهر شده است. طیف زمینه با نرم افزار Origin pro حذف و نتایج در شکل ۳-ب نشان داده شده است تا درک بهتری از شرایط قله رامان رودامین به دست آید. مقایسه نمودار قرمز و سبز در شکل ۳-ب آشکار می‌کند که نمونه Ag/Au2 می‌تواند به عنوان بستر یا زیرلایه مناسب برای بررسی پراکندگی رامان تقویت‌شده سطحی (SERS) مورد استفاده قرار گیرد.



(الف)



(ب)

شکل ۳: طیف رامان رودامین 6G در حضور نمونه‌های Ag/Au1، Ag/Au2 و Ag/Au3