



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



مطالعه تغییرات طیف تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره‌ی نظم‌یافته واقع بر روی بستر AgCl در اثر تغییر اندازه و فاصله

سمیه کاشانی^۱، ارشمید نهال^۲

۱ آزمایشگاه پژوهشی مواد فوتونیک، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران

۲ آزمایشگاه پژوهشی اندازه‌گیری اپتیک، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران

چکیده - در این مقاله ارتباط طیف تشدید پلاسمون سطحی آرایه‌ای از نانوذرات نقره با تغییر اندازه نانوذرات و فاصله میان آن‌ها بررسی شده است. تطابق طیف اندازه‌گیری شده توری‌های خودسامانده با نتایج شبیه‌سازی با بررسی حدود استفاده از تقریب بیضی‌گون مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که می‌توان در فواصل کمتر از چهار برابر شعاع نانوذرات رفتار دو نانوذره کروی مجاور را با یک نانوذره بیضی‌گون معادل تقریب زد و در فواصل بیشتر از این مقدار استفاده از این تقریب مناسب نیست.

کلیدواژه- نانوذرات نقره، طیف پلاسمون سطحی، طول موج تشدید، نانوذرات بیضی‌گون

Study of Surface Plasmon Resonance of arranged silver nanoparticles in AgCl matrix, due to size and distance effect.

Somayeh Kashani¹, Arashmid Nahal^{1,2}

1 Photonic Material Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran

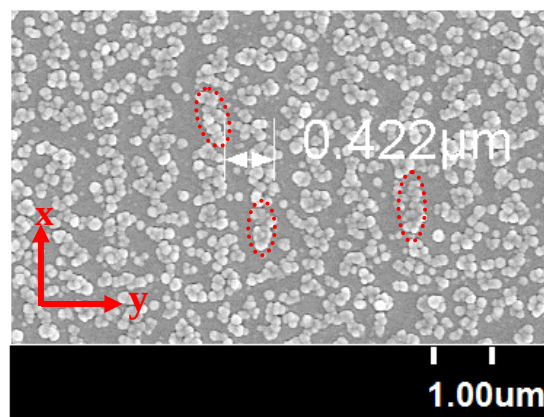
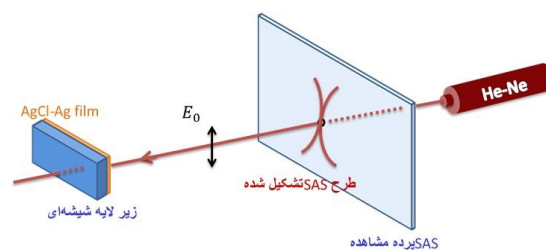
2 Optical Metrology Research Laboratory, Department of Physics, University of Tehran

Abstract- In this article the effect of size and interparticle distance of nanoparticles (NPs) on surface plasmon resonance spectrum of an array of silver NPs is studied. The conformity of measured spectrum of spontaneous periodic structures with simulation results was studied by investigation the ellipsoidal approximation limits. Our results shows that at distances less than $4r_0$ (r_0 is radius of nanoparticle) we can approximate two spherical nanoparticles by an equivalent ellipsoidal nanoparticle, and at distances greater than $4r_0$ this approximation is not appropriate.

Keywords: silver nanoparticles, surface plasmon spectrum, resonance wavelength, ellipsoidal nanoparticle.

۱- مقدمه

ساختارهای دوره‌ای خودزا (Spontaneous Periodic Structures) توری‌های متشکل از نانوذرات نقره هستند که در اثر برهم‌کنش باریکه لیزری در یک لایه حساس به نور مانند AgCl تشکیل می‌شوند [۱و۲]. در اثر تداخل باریکه فرودی و مد موجبری منتشر شده در لایه کلرید نقره فریزهای تداخلی تشکیل شده و نانوذرات نقره به جهت کمینه کردن انرژی خود به نقاط تاریک طرح تداخلی رفته و توری‌های خودزا ایجاد می‌شود. شکل (۱.a) چیدمان آزمایشگاهی ساخت این توری‌های را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱.b) فاصله نانوذرات نقره در این ساختارها در راستای x از 0 (نانوذرات بهم چسبیده) تا 100 nm متغیر است در حالی که فاصله ذرات در راستای y تقریباً 420 nm است.



شکل ۱ a. چیدمان آزمایشگاهی ساخت نمونه‌های توری خودزا [۳].
b. تصویر SEM از نمونه SPS، تهیه شده در آزمایشگاه مواد فوتونیک دانشگاه فیزیک دانشگاه تهران، تقریب بیضی‌گون برای چند نانوذره مجاور در شکل نشان داده است.

در مرجع [۳] طیف جذبی اندازه‌گیری شده نمونه‌های SPS و طیف حاصل از شبیه‌سازی یک آرایه منظم از نانوذرات نقره بر روی بستر کلرید نقره مقایسه شد. نتایج حاصل

از هر دو مورد رفتار کلی یکسانی برای قطبش‌های موازی و عمود بر راستای توری نشان می‌دهند. بر طبق مرجع [۳] برخی از نانوذرات نقره در SPS به یکدیگر پیوسته و تشکیل بیضی‌گون‌هایی را می‌دهند و در نتیجه تطابق کامل بین نتایج تجربی و شبیه‌سازی وجود ندارد. بدین منظور در این مقاله بررسی کرده‌ایم که تحت چه شرایطی می‌توان دو نانوذره با شعاع r_0 که در فاصله dx از یکدیگر قرار دارند، با یک بیضی‌گون معادل تقریب زد.

۲- شبیه‌سازی طیف تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره نقره مجاور

در سال‌های اخیر روش‌های عددی مختلفی برای توصیف رفتار ساختارهای پیچیده متشکل از نانوذرات در حضور میدان‌های الکترومغناطیسی توسعه یافته‌است. از جمله این روش‌ها می‌توان به تقریب دوقطبی‌های مجزا (DDA)، روش چندقطبی-چندقطبی (MMP)، FDTD و ماتریس T اشاره کرد [۴]. در این مقاله با استفاده از روش FDTD در برنامه Comsol Multiphysics (RF Module) تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره مطالعه شده است. در تمامی شبیه‌سازی‌ها از مقادیر گزارش شده توسط جانسون و کریستی برای تابع دی‌الکتریک نقره استفاده شده است [۵]. با توجه به شکل (۲) شعاع ذرات $r_0 = 30, 40, 50, 60 \text{ nm}$ و فاصله بین نانوذرات از $dx = 2r_0$ تا $dx = 10r_0$ تغییر دادیم. قطبش میدان فرودی در دو حالت موازی و عمود بر راستای قرارگیری ذرات در نظر گرفته شده است.

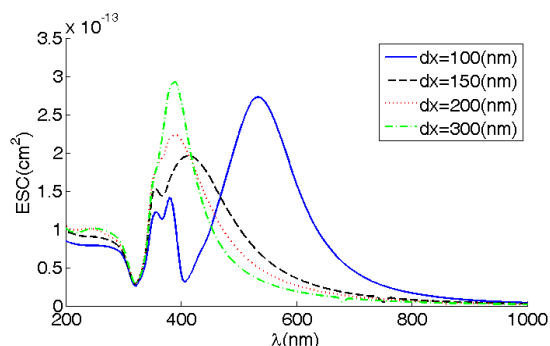


شکل ۲ پارامترهای مربوط به شعاع ذرات، فاصله بین آنها و قطبش‌های موازی و عمود میدان فرودی نسبت به راستای قرارگیری ذرات.

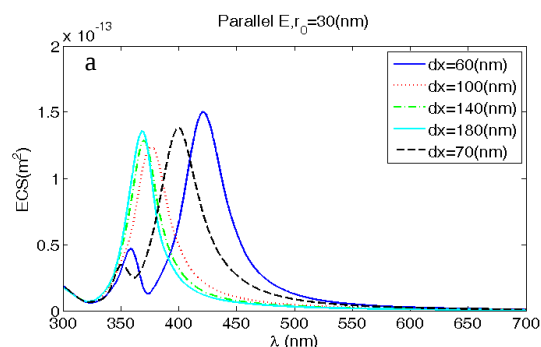
شکل‌های (۳.a) و (۳.b) به ترتیب سطح مقطع خاموشی برای دو نانوذره با شعاع ۳۰ نانومتر در فواصل مختلف برای دو قطبش موازی و عمودی را نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۳.a) در قطبش موازی با افزایش فاصله دو نانوذره از یکدیگر اثر برهم‌کنش با نانوذره همسایه کم شده و طیف تشدید دو نانوذره انتقال به آبی داشته و به

مرتبه بالاتر نیز ظاهر می شوند. در شکل (۴) طیف تشدید پلاسمونی برای ذره ای با شعاع ۵۰ نانومتر نشان داده شده است. با توجه به شکل در شعاع $r_0 = 50\text{nm}$ ، طیف از حالت تک قله ای بودن خارج شده و دارای یک شانه است. وجود این شانه مبنی بر این است که رفتار ذره از تقریب دوقطبی خارج شده و اثرات چهارقطبی نیز مشاهده می شود. با توجه به آنکه در طیف تشدید پلاسمونی بیضی گون حداقل دو قله وجود دارد [۶]، می توان نتیجه گرفت با افزایش شعاع ذرات، رفتار آن ها به رفتار یک بیضی گون نزدیک می شود.

در شکل (۵.۵.a) و (۵.۵.b) طیف تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره با شعاع ۵۰ نانومتر در فواصل مختلف برای دو قطبش موازی و عمودی را نشان می دهند. در قطبش موازی با افزایش فاصله دو نانوذره از یکدیگر اثر برهم کنش با نانوذره همسایه کم شده و طیف تشدید دو نانوذره انتقال به آبی داشته و به طیف یک ذره منفرد نزدیک می شود. هنگامی که نانوذرات در فواصل نزدیک به یکدیگر قرار دارند ($dx \leq 105\text{nm}$) طیف تشدید دارای سه قله متناظر با مدهای دوقطبی، چهارقطبی و هشت قطبی



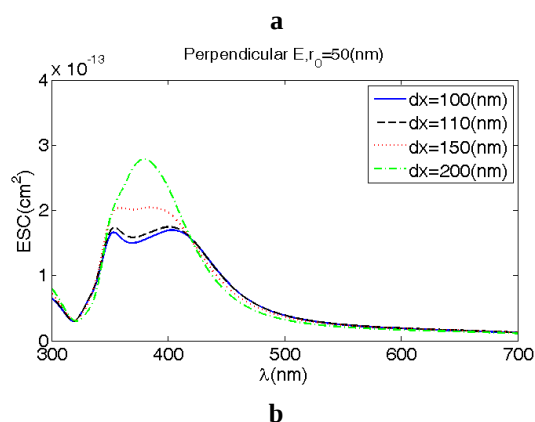
طیف یک ذره نزدیک می شود. هنگامی که نانوذرات در فواصل نزدیک به یکدیگر قرار دارند ($dx \leq 70\text{nm}$) طیف تشدید دارای دو قله متناظر با مدهای دوقطبی و چهارقطبی است. در قطبش عمودی (شکل (۳.b)) تغییرات در طول موج تشدید تقریباً ناچیز است اما با افزایش فاصله اندازه سطح مقطع خاموش در طول موج



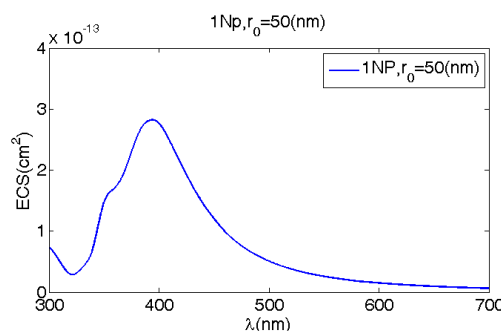
شکل ۳ طیف تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره با شعاع ۳۰ نانومتر و dx مختلف. برای دو حالت (a) قطبش موازی (b) قطبش عمودی.

تشدید افزایش یافته است. این اثر را می توان به دلیل جفت شدگی بیشتر هر یک از دوقطبی ها با میدان اعمالی و کاهش اثر همسایه دانست [۴].

با افزایش شعاع نانوذره، طول موج تشدید انتقال به سرخ داشته و در طیف تشدید پلاسمون سطحی مدهای

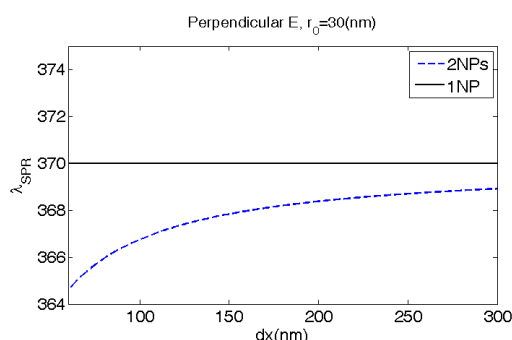


شکل ۵ طیف تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره با شعاع ۵۰ نانومتر و dx مختلف. برای دو حالت (a) قطبش موازی (b) اقطبش عمودی.



شکل ۴ طیف تشدید پلاسمونی یک نانوذره منفرد با شعاع ۵۰ نانومتر.

چهارقطبی تحریک نشده است. در این حالت نیز با افزایش فاصله میان ذرات طول موج تشدید به مقدار $369.8nm$ برای تک نانوذره منفرد میل می‌کند.



شکل ۷ طول موج تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره نقره به شعاع 30 نانومتر برحسب فاصله ذرات.

۳- نتیجه‌گیری

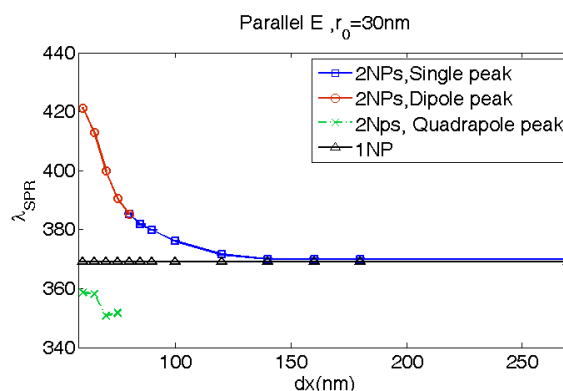
با توجه به شبیه‌سازی‌های انجام شده برای نانوذرات نقره با شعاع 30 تا 60 نانومتر در فواصل مختلف و برای قطبش‌های عمودی و موازی میدان الکتریکی فرودی، می‌توان نتیجه گرفت که با بزرگ‌تر شدن شعاع ذرات به علت تحریک شدن مدهای چهار قطبی و هشت‌قطبی رفتار آن‌ها را می‌توان با یک بیضی‌گون معادل تقریب زد. همچنین در حالتی که فاصله ذرات از حدود چهار برابر شعاع آن‌ها بیشتر شود، رفتار آن‌ها با رفتار یک تک ذره منفرد منطبق شده و استفاده از تقریب بیضی‌گون معادل نتایج درست منطبق با داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده را ندارد.

۴- مراجع

- [1] L. A. Ageev, V. K. Miloslavsky, *Photoinduced effects in light sensitive films*, Optical Engineering, 34, No. 4, (1995) 960-972.
- [2] A. Nahal, R. Talebi, *Ellipticity-dependent laser-induced optical gyrotropy in AgCl thin films doped by silver nanoparticles*, J Nanopart Res (2014) 16:2442
- [۳] سمیه کاشانی، ارشمید نهال، یاسر عبدی، بررسی تأثیر زمان نوردهی بر روی طیف جذبی توری‌های خودساماندهی تشکیل شده در لایه‌های نازک $AgCl$ /لایه‌پایه به نانوذرات نقره، مقاله‌نامه بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران، ۱۳۹۲، دانشگاه شیراز.
- [4] L. Zhao, K. L. Kelly, G. C. Schatz, The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Array: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width, J. Phys. Chem. B, 107 (1995) 7343-7350.
- [5] P. B. Johnson, and R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 6 (1972) 4370.
- [6] U. Kreiberg, and M. Vollmer, *Optical Properties of metal clusters*, Springer, (1995).

نزدیک طیف دارای دو قله متناظر با مدهای دوقطبی و چهارقطبی است. با افزایش فاصله میان ذرات به علت کم شدن اثر برهم‌کنش با همسایه، طیف تشدید پلاسمون سطحی به طیف یک ذره منفرد میل کرده و هم چنین شدت آن نیز افزایش می‌یابد.

در شکل (۶) طول موج تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره به شعاع 30 نانومتر برحسب فاصله دو ذره برای قطبش موازی رسم شده است. نمودار قرمز با علامت دایره و نمودار سبز با علامت ضربدر به ترتیب مربوط به مدهای دوقطبی و چهارقطبی در حالتی است که طیف تشدید دارای دو قله است. نمودار آبی با علامت مربع مربوط به طیف‌های تشدید تک قله می‌باشد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که قله مربوط به مد چهار قطبی در فاصله $dx = 70nm$ از بین می‌رود، در حالی که نمودار مربوط به قله دوقطبی به نمودار تشدید تک قله می‌رسد و هم چنان روند کوچک شدن طول موج تشدید ادامه می‌یابد. با افزایش فاصله دو ذره نمودار آبی-دایره به صورت مجانبی به نمودار سیاه-مثلاث که طول موج تشدید یک نانوذره نقره به شعاع 30 نانومتر ($369.8nm$) میل می‌کند. با توجه به نمودار می‌توان از برهم‌کنش میان نانوذرات در فاصله $dx = 120nm = 4r_0$ صرف نظر کرد.



شکل ۶ طول موج تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره نقره به شعاع 30 نانومتر برحسب فاصله ذرات.

در شکل (۷) طول موج تشدید پلاسمون سطحی برای دو نانوذره به شعاع 30 نانومتر برحسب فاصله دو ذره برای قطبش عمودی رسم شده است. نمودار آبی خط‌چین مربوط به طول موج تشدید دو نانوذره و نمودار سیاه-مربع توپر مربوط به طول موج تشدید یک نانوذره به شعاع 30 نانومتر است. مشاهده می‌شود در قطبش عمودی مد