



سنسور بر پایه جذب پلاسمونیک فیلم های جزیره ای فلزی، متغیر با ضریب شکست محیط پیرامون آن

مصطفی قیاسی^۱، حسین مهرزاد^۲ و عزالدین مهاجرانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد پژوهشکده ی لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی تهران

۲- دانشجوی دکترای پژوهشکده ی لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی تهران

۳- هیئت علمی و رئیس پژوهشکده ی لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی تهران

چکیده - در این مقاله، ابتدا به صورت تئوری وابستگی طول موج بیشینه ی طیف پلاسمونیک جزیره های فلزی نسبت به ضریب شکست بررسی شد و سپس پاسخ پلاسمونیک طیف جذب فیلم های جزیره ای نقره (در ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر) در دو حالت مورد بحث قرار گرفت. حالت اول استفاده از حلال هایی با ضریب شکست های متفاوت به عنوان محیط دی الکتریک و حالت دوم استفاده از کریستال مایع به عنوان یک محیط دی الکتریک فعال بود که با اعمال ولتاژهای الکتریکی پایین، ضریب شکست این محیط به علت تغییر جهت گیری مولکول های کریستال مایع تغییر پیدا کرد و در نتیجه مشاهده شد که طیف جذب فیلم های جزیره ای نقره در این حالت به اندازه ۲۲ نانومتر جابجا شده است. این تحقیق و آزمایشات انجام شده نشان می دهد که میتوان از ویژگی های پلاسمونیک ساختارهای نانوفلزی/کریستال مایع، به عنوان سنسور های پلاسمونیک فعال بهره گرفت.

کلید واژه- پلاسمونیک، حلال، فیلم های جزیره ای، کریستال مایع

Sensor based on plasmonic absorption of island metal films, varying refractive index of the surrounding environment

Mostafa Ghiasi¹, Hossain Mehrzad², Azodin Mohajerani³

1- Laser and Plasma Institute Master student, Shahid Beheshti University of Tehran

2- Laser and Plasma Institute Phd student, Shahid Beheshti University of Tehran

3- Professor and Head of the Laser and Plasma Institute, Shahid Beheshti University of Tehran

Abstract-

high sensitivity of Surface plasmonic absorption on local environment have made an excellent choice of sensor. in this work, a simple, cheap and large surface metal nanoparticle is grown on glass substrate. Immersion of this sensor in various solvent and increasing refractive index make a redshift in absorption spectra. also by means of anisotropy of liquid crystal in electric field, we have recorded about 22nm red shift in absorption peak.

Keywords: island film, liquid crystal, plasmonic, solvent

۱- مقدمه

کردیم. دو نوع محیط دی الکتریک وجود دارد: غیر فعال و فعال. محیط های غیر فعال تنها یک ضریب شکست دارند و همسانگرد به شمار میروند از این رو برای کاربرد های سوئیچ و سنسور خیلی مناسب نیستند اما از آنجاییکه محیط های فعال از قبیل کریستال های مایع دارای محیطی ناهمسانگرد میباشند، می توان با اعمال یک عامل خارجی به صورت میدان الکتریکی، مغناطیسی، نوری، دما، شیمیایی و مکانیکی، جهت گیری مولکول ها و در نتیجه ضریب شکست را تغییر داد که این امر منجر به جابجایی بیشینه ی طول موج طیف جذب جزیره های نقره می شود. در این مقاله ابتدا از حلال های مختلف به عنوان محیط غیر فعال برای نمونه دارای جزیره های طلا و سپس از کریستال مایع به عنوان محیط فعال برای نمونه دارای جزیره های نقره در آزمایشات استفاده شد.

۲- وابستگی ضریب شکست

برای پیدا کردن شکل تابع وابستگی طول موج بیشینه ی LSPR به تابع دی الکتریک محیط، از مدل درود ساختار الکترونیکی فلزات استفاده می کنیم که تابع دی الکتریک فلز به صورت زیر است [۳]:

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1)$$

که در معادله ی بالا ω_p فرکانس پلاسما و γ پارامتر میرایی فلز حجمی است. (مدل درود یک مدل کاملاً کلاسیکی از انتقال الکترونیک در رساناها است. این مدل برخورد آزادانه بین الکترون های در حال حرکت و هسته های یونی ثابت را توصیف میکند و یک تقریب خیلی خوب از رسانایی فلزات خالص فراهم می کند). برای فرکانس های مرئی و مادون قرمز نزدیک، $\gamma \ll \omega_p$ است به طوریکه معادله ی بالا را میتوان به صورت زیر نوشت:

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2)$$

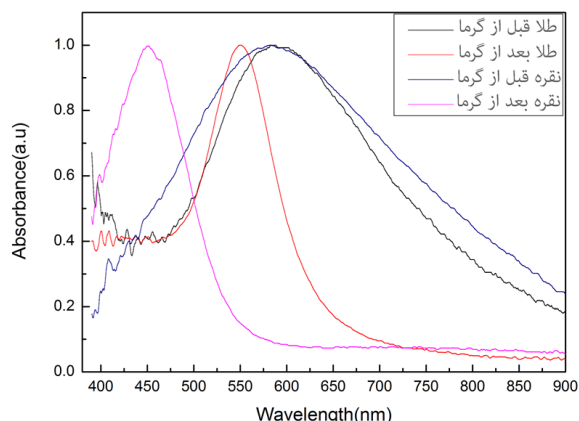
با استفاده از این عبارت و با قرار دادن $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ (شرط تشدید در پلاسمون سطحی جابگزیده)، عبارت زیر بدست می آید:

$$\omega_{\max} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_d + 1}} \quad (3)$$

تحقیق بر روی پلاسمون های سطحی در سال ۱۹۵۷ آغاز و از همان زمان مطالعه ی اساسی درباره ی ویژگی های پلاسمون ها و کاربردهای آن ها صورت گرفت تا طیف وسیعی از سنسورهای نوری را تولید کند. یک پلاسمون سطحی می تواند به وسیله ی برهمکنش یک سطح سرشار از الکترون، مثلاً یک فلز، با یک ذره ی باردار یا یک فوتون تولید شود. [۱]

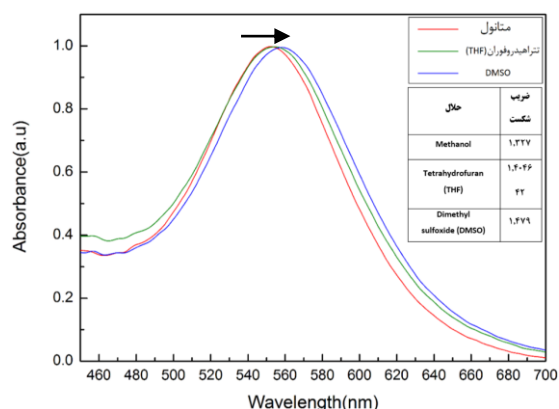
پلاسمون های سطحی می توانند در فیلم های نازک پیوسته (که به اندازه ی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر ضخامت دارند) به وسیله ی ساختارهایی که در آنها نور از یک محیط با ضریب شکست بزرگتر از ۱ روی فیلم فرود می آید، تولید شوند. یک ساختار معروف، کرشمن است. در این ساختار نور از طریق یک منشور و در یک زاویه ی بزرگتر از زاویه ی حد روی فیلم فرود می آید. پلاسمون سطحی توسط تنظیم دقیق زاویه ی فرود نور آشکار میشود. هنگامی که زاویه ی پلاسمون سطحی بدست می آید، شدت بازتابی به طور چشمگیری کاهش میابد چراکه انرژی نور فرودی به فیلم منتقل شده است.

پلاسمون های سطحی میتوانند هنگامی که ابعاد هندسی ذرات فلزی یا نیمرسانا کوچکتر از نصف طول موج نور فرودی باشد، به طور موثری در ذرات فلزی یا نیمرسانا تولید شوند که در این حالت به آنها تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده گفته می شود (LSPR). برای فیلم هایی با ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر، فلزات بخار شده روی زیرلایه بعد از اینکه در دمای مشخصی قرار گرفتند، به صورت جزیره های ایزوله شده تولید می شوند. پلاسمون های سطحی برای فیلم های جزیره ای می توانند به وسیله ی برهمکنش مستقیم با نور فرودی تولید شوند و نیازی به ساختار منشور فیلم های نازک پیوسته ندارند و نیز می توانند با اندازه گیری ساده ی طیف جذب نوری یک فیلم جزیره ای، آشکار شوند. برای هر دو ساختار فیلم های نازک پیوسته و یا جزیره ای، شرط تشدید که پلاسمون سطحی تولید می کند، خیلی حساس به ویژگی های نوری محیط دی الکتریکی است که با فیلم در تماس است. در حالت جزیره های فلزی، طول موج LSPR به عوامل مختلفی از قبیل محیط دی الکتریک، اندازه و شکل جزیره ها و نوع ماده بستگی دارد [۲]. در این مقاله وابستگی طول موج LSPR را به محیط دی الکتریک بررسی



شکل ۲: طیف جذب نمونه‌ی دارای جزیره‌های طلا، قبل و بعد از گرما دادن

اکنون نمونه‌ی دارای جزیره‌های طلا درون یک استوانه قرار داده شد و سه نوع حلال درون این استوانه ریخته و طیف جذب نمونه درون این حلال‌ها ثبت شد. مشاهده شد که با افزایش ضریب شکست حلال‌ها، بیشینه‌ی طول موج جذب به سمت طول موج قرمز جابجا شد.



شکل ۴: طیف جذب نمونه‌ی طلا در حلال‌هایی با ضرایب شکست متفاوت

حال نوبت به ساخت سل رسیده است که بتوانیم با تزریق کریستال مایع درون سل، یک محیط دی‌الکتریک فعال برای جزیره‌های نقره فراهم کنیم. فرایند ساخت به این صورت بود که کریستال مایع E7 بین دو تا ITO که روی یکی از آنها جزیره‌های نقره و روی دیگری پلیمر PVA لایه نشانی شده بود، ساندویچ شد. علت لایه نشانی PVA بر روی ITO این بود که عمل رابینگ اتفاق بیفتد و مولکول‌های کریستال مایع در هنگام تزریق در راستای مولکول‌های جهت‌دهی شده PVA، جهت‌گیری کنند. برای اینکه تزریق صورت گیرد، کریستال مایع باید در فاز همسانگرد باشد به همین دلیل فرایند تزریق در دمای ۷۵ درجه انجام شد.

که در رابطه‌ی بالا $\omega_{\max}$ فرکانس بیشینه‌ی LSPR است. با توجه به رابطه‌ی طول موج و فرکانس و اینکه $\epsilon_d = n^2$ بنابراین:

$$\lambda_{\max} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1} \quad (4)$$

که در رابطه‌ی بالا $\lambda_{\max}$ طول موج بیشینه‌ی LSPR و λ_p طول موج مربوط به فرکانس پلاسما فلز حجمی است. بنابراین مشاهده می‌کنیم که وابستگی طول موج بیشینه‌ی LSPR به ضریب شکست در فرکانس‌های نوری باید به صورت تقریباً خطی باشد. این امر در آزمایشات ما نیز برآورده شده است.

در صورتی که جزیره‌های شکل گرفته شباهت زیادی به نانوذرات کروی داشته باشند، در این صورت می‌توان از رابطه‌ی زیر که به عنوان طیف جذب نانوذرات فلزی بیان می‌شود، برای جزیره‌های فلزی نیز استفاده کرد:

۳- مواد و چیدمان آزمایشگاهی

فلزات طلا و نقره به ضخامت کمتر از ۱۰ نانومتر به ترتیب روی زیرلایه‌هایی از جنس SiO₂ و ITO (مقاوت تقریباً ۱۵۰ اهم) به صورت تبخیری لایه‌نشانی شدند. در ادامه نمونه‌های نقره را در محفظه‌ی گاز آرگون (برای جلوگیری از اکسید شدن) و در دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۱ دقیقه حرارت دادیم تا نقره‌ی لایه‌نشانی شده روی ITO به صورت جزیره‌هایی با اندازه‌های تقریباً کمتر از ۱۰۰ نانومتر شکل بگیرد و سپس نمونه‌های طلا را در کوره و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار دادیم تا همان فرایند ذکر شده برای نقره، اینبار برای طلا رخ دهد.



شکل ۱: به ترتیب از چپ به راست: نمونه‌ی طلا قبل از گرما، نمونه‌ی طلا بعد از گرما، نمونه‌ی نقره قبل از گرما، نمونه‌ی نقره بعد از گرما.

در ادامه طیف جذب نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج Ocean Optic pro2000 اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌کنید، طیف جذب نمونه‌ها بعد از گرما دیدن به سمت طول موج آبی جابجا شده است و پهنای طیف نیز کمتر شده است که این امر نشان‌دهنده درست شکل گرفتن جزیره‌های طلا و نقره می‌باشد.

محیط دی الکتریک فعال مناسب در حوزه ی مطالعات سنسورهای پلاسمونیک مورد استفاده قرار بگیرد.

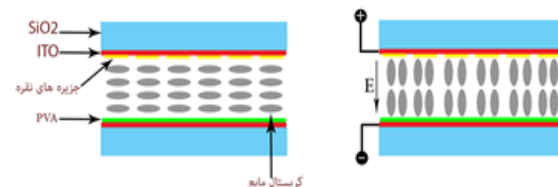
مراجع

[1] P. Orfanides, T. F. Buckner, M. C. Buncick, *Demonstration of surface plasmons in metal island films and the effect of the surrounding medium—An undergraduate experiment*, American Association of Physics Teachers, 1999

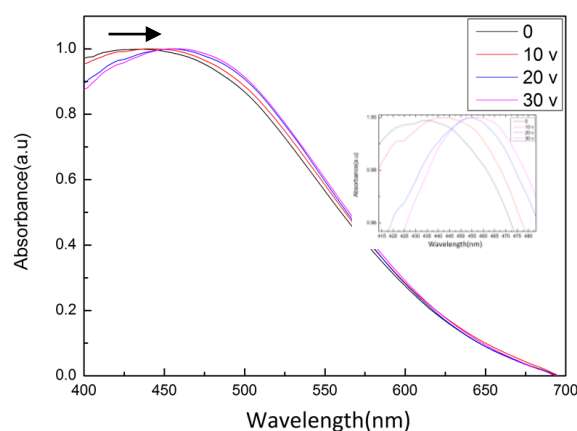
[2] Eleonora Petryayeva, Ulrich J. Krull, *Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and Biosensing*, Elsevier, 2011

[3] Kathryn M. Mayer, Jason H. Hafner, *Localized Surface Plasmon Resonance Sensors*, American Chemical Society, 2011

ضخامت سل ساخته شده ۵ میکرومتر بود. در ادامه با استفاده از یک منبع تغذیه ی DC ولتاژهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت به نمونه اعمال شد و مشاهده شد که بیشینه ی طول موج جذب به سمت طول موج قرمز جابجا شده است. طرح واره ای از سل ساخته شده در زیر آمده است.



شکل ۵: طرح واره ی سل ساخته شده و اعمال میدان الکتریکی به آن



شکل ۶: طیف جذب نمونه ی نقره. بیشینه ی طول موجی در اثر افزایش ولتاژهای اعمال شده، نهایتاً به اندازه ی ۲۲ نانومتر جابجا شده است.

توصیف این پدیده ی جابجایی بیشینه ی طول موجی به سمت طول موج قرمز را می توان به گونه ای دیگر بیان کرد. به طور مثال چگالی محلی مولکول های کریستال مایع نزدیک به سطح جزیره های نقره می تواند با اعمال میدان الکتریکی تغییر کند. از این رو ما علت جابجایی به سمت طول موج قرمز را با استفاده از نتایج بدست آمده از تقویت چگالی محلی میدان القایی توجیه می کنیم.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، تاثیر محیط های دی الکتریک غیر فعال و فعال بر روی فیلم های جزیره ای طلا و نقره مورد بررسی قرار گرفت. طبق آزمایشات انجام گرفته مشخص شد که تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون جزیره های نقره و طلا می تواند به عنوان یک عامل تاثیر گذار در جابجایی بیشینه ی طول موج LSPR باشد. پاسخ ۲۰ نانومتری کریستال مایع E7 نسبت به اعمال ولتاژهای پایین این نکته را یادآور می شود که کریستال مایع می تواند به عنوان یک