



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



## 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  $1064\text{ nm}$  در محیط آب مقطر تولید شده است. طیف جذب مرئی-فراپیش و خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات تحت تابش لیزر  $532\text{ nm}$  با پهنای پالس  $10\text{ ns}$  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

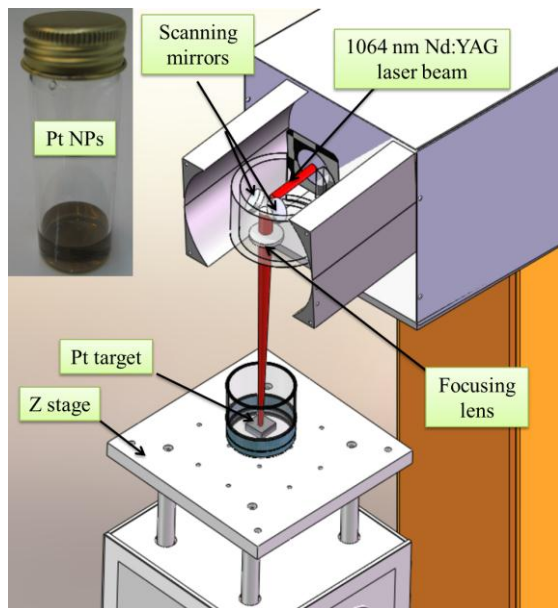
Iranian National Center for Laser Science and Technology, PO Box 14665-576, Tehran, Iran

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  $532\text{ nm}$  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

قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شود.



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-فراپاش مدل Lambda25 شرکت Perkin Elmer در محدوده 1100-190 nm و با رزولوشن 2 nm بدست آمده است. همچنین محلول نانوذرات در محیط آزمایشگاه خشک شده و از پودر حاصل آنالیز پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه X'Pert مدل Philips ( $\text{Cu } \alpha \text{ radiation } \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) گرفته شده است.

خواص اپتیکی غیرخطی نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک روبش 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 گاوسی 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 532 nm و پهنای پالس 10 ns برای تعیین رفتار جذب و شکست غیرخطی نانوذرات پلاتین استفاده شده است. فرکانس لیزر روی 200 Hz تنظیم و

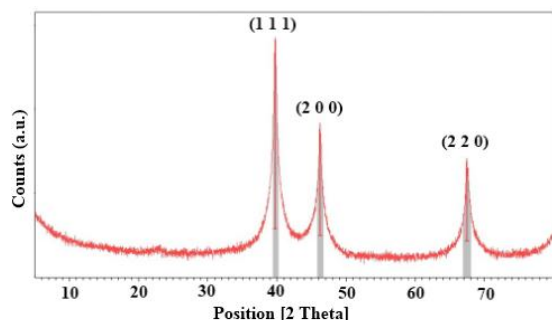
نانوذرات فلزات نجیب بدلیل برخورداری از اثرات اپتیکی غیرخطی سریع کاربردهای فراوانی در زمینه سیستم‌های ارتباط از راه دور، الکترونیک نوری و اسپکتروسکوپی غیرخطی دارند [۱، ۲]. در بیشتر این کاربردها عمدتاً از خاصیت جذب اشباعی و یا محدود کنندگی اپتیکی این نانوذرات استفاده می‌گردد. جذب کننده‌های اپتیکی اشباعی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

در این پژوهش طیف جذبی نانوذرات پلاتین سنتز شده به روش کند و سوز لیزری در محیط آب مقطر بررسی شده است. همچنین از روش روبش Z (Z-scan) برای تعیین رفتار جذب و شکست غیرخطی این نانوذرات تحت تابش لیزر 532 nm (پهنای 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 1064 nm و پهنای پالس 240 ns در محیط آب مقطر تولید شده است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود هدف فلزی پلاتین در داخل یک بشر حاوی 10 ml آب مقطر قرار دارد. به منظور سنتز نانوذرات، فرکانس لیزر روی 200 Hz تنظیم شده و پرتو لیزر کانونی شده با استفاده از دو آینه سطح هدف را اسکن می‌نماید. انرژی پرتو لیزر روی سطح هدف در حدود 3 mJ/pulse و چگالی انرژی آن نیز در حدود 78 J/cm<sup>2</sup> 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 ترازوی وجود 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.

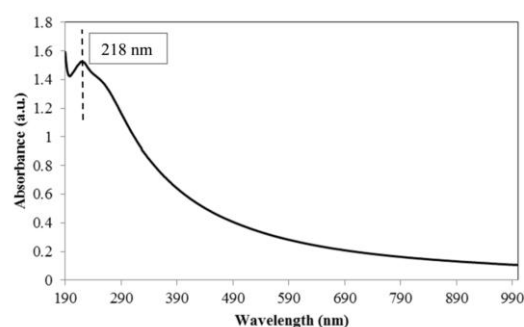
نتایج نشان‌دهنده حضور پیک‌های پراش در زوایای (20)، 39.74، 46.22 و 67.45 که بترتیب با صفحات (1 1 1)، (2 0 0) و (2 2 0) متناظر هستند [۸].

شکل‌های ۴a و ۴b نیز نتایج حاصل از بررسی خواص اپتیک غیرخطی نانوذرات پلاتین در آزمایش روزنه 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 منفی موسوم به جذب اشباعی رخ می‌دهد. با افزایش شدت تابش تا مقدار  $5.4 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  رفتار جذب اشباعی نانوذرات همچنان حفظ شده و ناحیه پاسخ روی 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. اخیراً 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  $6.2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  بدست آمده است. شکل ۵ نیز رفتار نانوذرات پلاتین در آزمایش روزنه بسته روبش Z،

شدت تابشی در محدوده  $1.5 \times 10^9 - 3.2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  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/عدم‌حضور یک روزنه 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

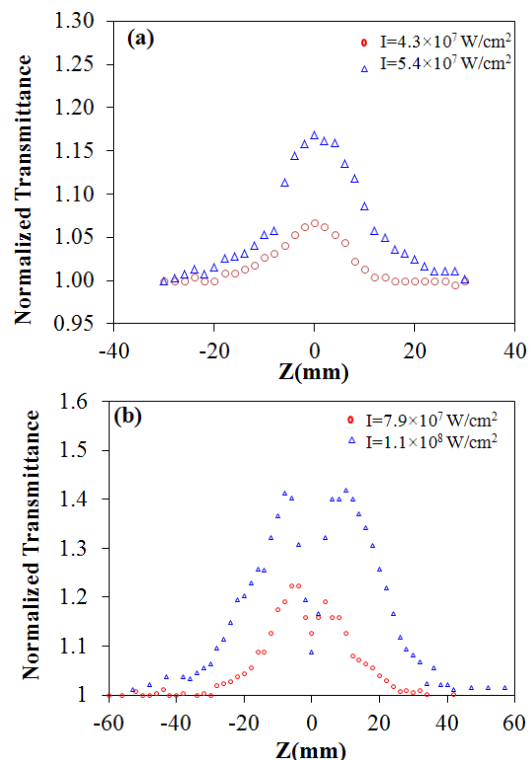
طیف جذب مرئی-فراپیش نانوذرات پلاتین، که به روش لیزری سنتز شده است، در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پیک جذب مربوط به تشدید الکترونیهای سطحی در ناحیه فراپیش و در طول موج 218 nm ظاهر شده است. در نانوذرات فلزی پیک جذب تشدیدي عمدتاً بدلیل حرکت دسته جمعی الکترونیهای مقید می‌باشد که منجر به خواص غیرخطی شدید می‌شود [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].



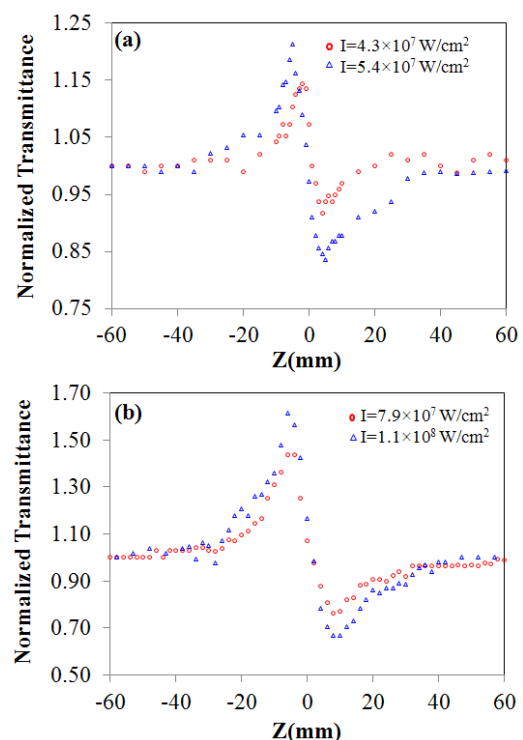
شکل ۲: طیف جذب مرئی-فراپیش حاصل از سنتز لیزری نانوذرات پلاتین در محیط آب مقطر.

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 قبلاً در

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 روبش Z



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

نتایج بدست‌آمده بیانگر رفتار قله/دره در این آزمایش هستند که بر منفی بودن ضریب شکست غیرخطی نانوذرات دلالت دارند. قابل ذکر است که این رفتار مستقل 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 روبش 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.