



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



بررسی خواص نوری خطی و غیرخطی نانو ذرات طلا و نقره در اثر تابش گاما

محمدجواد آزر، علیرضا کشاورز

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز

M.Azarm@sutech.ac.ir

keshavarz@sutech.ac.ir

چکیده- با توجه به تاثیر تابش گاما روی مواد در ابعاد نانو در این مقاله نانو ذرات طلا و نقره با دو غلظت ۰,۰۰۵ و ۰,۰۵ مولار به روش کاهش شیمیایی و سنتز به کمک تابش گاما توسط چشمه Co-60 با دوز دریافتی ۴,۷۹ میلی گری تولید شد و در ادامه پارامترهای جذب خطی و غیر خطی آنها مورد بررسی قرار گرفت. در جذب خطی نواحی مرئی شاهد بی شینه جذب در محدوده ۵۳۰ نانومتر برای طلا و در محدوده ۴۰۰ نانومتر برای نقره بودیم و همچنین جا به جایی به سمت قرمز در طیف برای مواد سنتز شده با گاما مشاهده شد علاوه بر این در بررسی مواد به کمک دستگاه روبش Z ضریب شکست غیر خطی از مرتبه $10^{-8} \frac{cm^2}{W}$ و ضریب جذب غیر خطی از مرتبه $10^{-3} \frac{cm}{W}$ اندازه گیری شد و در نهایت نتیجه تاثیر مثبت تابش گاما با دوز پایین را در خواص شیمیایی و نوری نانوذرات بیان می کند.

کلید واژه- نانو ذرات طلا و نقره، پرتو دهی گاما، روبش-Z

linear and Nonlinear Optical properties of Au and Ag with Gamma radiation

Mohamadjavad Azarm , Alireza Keshavarz

Abstract- Considering the effects of low dose Gamma radiation on nanoparticles in this paper gold and silver with 0.05 and 0.005 concentration have been synthesized in two ways, chemical reduction and radiation of gamma source Co-60 with total dose 4.79 (mGy). And then Optical properties are obtained by using Visible Spectroscopy for linear characterization. for gold absorption peak is around 530(nm) and silver peaks around 400(nm) and surely red-shift was seen for nanoparticles which prepared with Gamma. Also we use z-scan for nonlinear refractive and absorption index that shows the sign and order of indexes for absorption index is in order of $10^{-3} (cm/W)$ and for refractive index is in order of $10^{-8} (cm^2/W)$. The results indicate better performance in chemical and optical features of nanoparticles with low dose Gamma radiation.

Keywords: Gold and Silver nanoparticles, Gamma radiation, z-scan

مقدمه

می‌گیریم البته دلیل انتخاب این فلزات خواص و کاربردهای بسیار آن‌ها در ساختارهای پلاسمونیک ادوات نوری است. بخش اعظم بررسی روش‌های مختلف برای تولید نانوذرات نیز برای دستیابی به نانوذرات با اندازه ذرات در محدوده ای مطلوب می‌باشد.

سنتز نانو ذرات

مواد شیمیایی مورد نیاز: نیترات نقره $AgNO_3$ ، هیدروژن تتراکلروپلا $HAuCl_4$ ، پلی وینیل پیرولیدون (وزن مولکولی ۴۰۰۰۰) سدیم بور هیدرات $NaBH_4$ و تری‌سدیم سیترات $Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ تماماً از شرکت مرک تهیه شدند. گاز نیتروژن با خلوص ۹۹٪ و منبع گاما (کبالت ۶۰) با نرخ دوز ۱۹۹،۶۸ میکروگری بر ساعت.

۱- روش کاهش شیمیایی

اولین بار ترکیب در سال ۱۹۵۱ به کمک روش کاهش شیمیایی توسط سیترات نانوذرات فلزی را سنتز کرد. در این روش سیترات به عنوان کاهنده به محلول کلوبیدی اضافه می‌شود [۳]. لازم به ذکر است که سیترات برای محلول طلا هم عامل پایدار کننده خواهد بود و هم عامل کاهنده در حالی که برای نقره از پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل پایدار استفاده خواهیم کرد، علاوه بر این می‌توان از سدیم بور هیدرات در سنتز نانو ذرات نقره به عنوان عامل کاهنده بهره برد [۴].

محلول آبی از نمک‌های فلزی موجود تهیه شد. برای نقره از PVP برای پایداری محلول استفاده کرده و محلول‌ها در هنگام هم خوردن تا دمای جوش گرم شدند و محلول ۱٪ تری‌سدیم سیترات به عنوان عامل کاهنده به محلول حاوی طلا و سدیم بور هیدرات به محلول نقره اضافه شدند، در نهایت به مدت ۲۰ دقیقه محلول‌ها در دمای نزدیک دمای جوش هم خوردند. در این فرایند از هر ماده دو غلظت ۰،۰۵ مولار و ۰،۰۰۵ مولار تهیه شد رنگ محلول کلوبیدی طلا از مشکی به قرمز متمایل شد و محلول‌های حاوی نقره رنگی متمایل به قهوه‌ای به خود گرفتند.

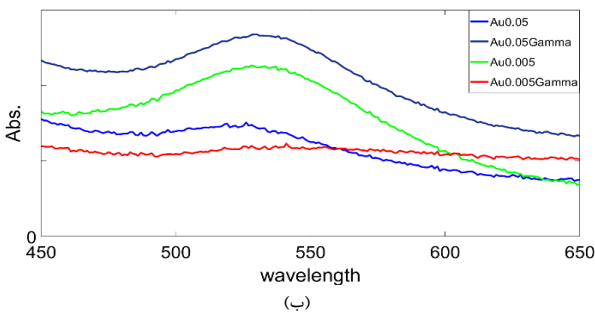
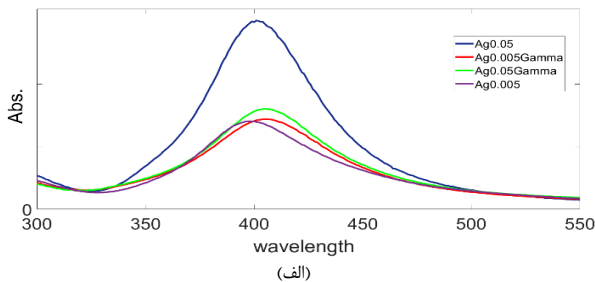
با توجه به استفاده از نانوذرات فلزی در دهه اخیر در این مقاله خواص اپتیک خطی و غیر خطی این نانوذرات در اثر تابش گاما مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات فلزی حاصل از فلزات نجیب از اهمیت بیشتری برخوردارند زیرا خواص اپتیک این نانوذرات در ساخت ادوات فوتونیک و بلاخص الکترونیک نوری بیشتر است. برای نمونه می‌توان به طیف جذبی وسیع این نانوذرات در محدوده طیف مرئی اشاره کرد. همچنین با به کارگیری این ساختارها در ادوات فوتونیک می‌توان به ایجاد نوسان پلاسمون سطحی در مدار مجتمع الکترونیک نوری دست یافت. نانوذرات فلزی متشکل از فلزات نجیب خواص نوری خطی و غیر خطی خوبی دارند که ساده ترین روش موجود برای رسیدن به خواص غیر خطی مواد روش روبش Z استفاده می‌شود [۱].

برای استفاده از نانوذرات فلزی در مدارهای فوتونیک باید ساختار شیمیایی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرند زیرا میزان پایداری مواد اهمیت بسزایی در میزان بازده ادوات فوتونیک دارد. با توجه به این که زمان متغیر خواهد بود برای دستیابی به نانوذراتی ایده‌آل دو روش مد نظر قرار گرفته است: (۱) سنتز سبز نانوذرات به طریق کاهش شیمیایی، (۲) سنتز نانوذرات به کمک تابش گاما، در روش‌های یاد شده از خواص سنتز با پرتو دهی گاما استفاده شده که سنتزی ساده، بدون آلودگی و بدون تخریب برای مواد خواهیم داشت که درصد خلوص نانوذرات پایدار بیشتر از روش‌های دیگر سنتز است [۲].

استفاده از نانوذرات در مدارهای فوتونیک مستلزم آن است که مواد سنتز شده از لحاظ اپتیک بازده مطلوبی داشته باشند فلذا با آزمودن مواد با روش‌های آزمایشگاهی از جمله طیف سنجی UV-Visible به دنبال یافتن مطلوب ترین روش سنتز و پایدارترین حالت نانوذراتی هستیم که دارای طیف جذبی مناسبی باشند. در بین ساختارهای فلزات در این تحقیق نانو ذرات طلا و نقره را در نظر

۲- روش سنتز با تابش گاما

یکی از قابل اهمیت ترین خواص نانوذرات فلزی طلا و نقره خواص نوری است که متناسب با شکل و اندازه ذرات متغیر خواهد بود. در این نانو ذرات شاهد طیف تشدید پلاسمون سطحی خواهیم بود که متناسب با شکل ذرات، اندازه‌ی آن‌ها، فاصله‌ی ذرات و ضریب شکست محیط متغیر است. بازه‌ی جذبی نانو ذرات نقره بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر است که این بازه برای فلز طلا در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر خواهد بود. در این فرایند با تابش گاما به نانو ذرات متوجه شدیم نانوذرات حاصل از تاباندن گاما، دارای قله‌ای متمایل به طول موج‌های بالا تر هستند که نشان دهنده کوچک شدن اندازه ذرات می‌باشد. که در شکل (۱) طیف جذبی در ناحیه مرئی (الف) نانوذرات نقره و (ب) نانوذرات طلا را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. طیف جذبی در محدوده‌ی طیف مرئی برای دو غلظت ۰,۰۰۵ و ۰,۰۵ مولار (الف) نانوذرات نقره، (ب) نانوذرات طلا بررسی شده‌اند.

برای بررسی خواص غیر خطی از دستگاه روبش Z در طول موج ۵۳۲ نانومتر استفاده شد و به کمک این آزمایش ضریب شکست و ضریب جذب غیر خطی مواد به دست آمد. به عنوان نمونه داده های خروجی از دستگاه روبش Z برای نقره در شکل (۲) رسم شد و به طور جامع نتایج

همچون روش قبل نمک فلزات را در آب حل شد از PVP به عنوان عوا مل پایداری در محلول نقره بهره بردیم و جریان نیتروژن در محلول‌های مورد نظر به مدت ۲۰ دقیقه دمیده شد تا اکسیژن از محلول‌ها حذف شود سپس توسط منبع CO-60 با متوسط دوز دریافتی ۱۹۹,۶۸ (میکروگری بر ساعت) به مدت ۲۴ ساعت پرتو دهی گاما به محلول انجام شد. در این فرایند محلول نقره به رنگ قهوه‌ای تیره و محلول طلا به رنگ قرمز در آمدند و تفاوت غلظت باعث ایجاد تفاوت در رنگ محلول‌ها می‌شود.

انجام آزمایشات فیزیکی و مشخصه یابی نانوذرات فلزی ساخته شده شامل دو بخش خطی و غیر خطی می‌باشد که برای بررسی خواص خطی مواد حاصل از دستگاه طیف سنج ماورای بنفش UV-Visible استفاده شد تا طیف جذبی خطی مواد سنتز شده در محدوده مرئی به دست آید. برای بررسی خواص غیر خطی مواد از دستگاه روبش Z استفاده شد و برای محاسبه‌ی ضریب شکست غیر خطی از دریچه‌ی بسته استفاده شد، اختلاف فاز به وجود آمده در منبع و این دریچه محاسبه شد در این حالت در داده‌های نهایی یک بیشینه و یک کمینه در دو طرف کانون خواهیم داشت که ترتیب بیشینه و کمینه، علامت ضریب شکست غیر خطی را معلوم می‌کند بدین صورت که کمینه و سپس بیشینه، علامت ضریب شکست غیر خطی را مثبت می‌کند. ضریب جذب غیر خطی نیز با کمک دریچه‌ی باز به دست می‌آید که با توجه به فعالیت‌های شیخ بهایی و همکارانش [۵] دو حالت خواهیم داشت: ۱- جذب دو فوتونی (two photon absorption) با یک کمینه در داده‌ها مشخص می‌شود، ۲- جذب اشباع (saturation absorption) با یک بیشینه مشخص می‌شود.

نتایج و بحث

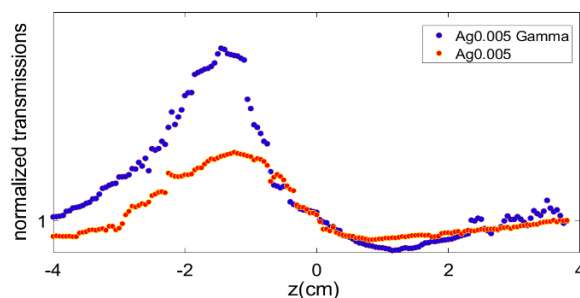
برای نقره در محدوده ۴۰۰ نانومتر بود که برای هر دو حالت جابه‌جایی به سمت قرمز مشاهده شد که نمایانگر کوچکتر شدن ذرات سنتز شده با تابش گاما بود. سپس برای بررسی خواص غیر خطی از دستگاه روبش Z استفاده شد که به کمک آن ضریب شکست و جذب غیر خطی مواد که به ترتیب از مرتبه $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ تا $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ به دست آمد. در فرایند این پژوهش با توجه نتایج به دست آمده متوجه شدیم نانو ذرات نقره تابش داده شده با گاما انتخاب مناسبی برای ادوات فوتونیکی می‌باشند این در حالی است که داده‌های بدست آمده نشان می‌دهند نانو ذرات طلا بدون تابش گاما خواص نوری مطلوب تری نسبت به نانو ذرات تابش داده شده دارند.

مرجع‌ها

- [1] Kometani, Noritsugu, et al. "Preparation and optical absorption spectra of dye-coated Au, Ag, and Au/Ag colloidal nanoparticles in aqueous solutions and in alternate assemblies." *Langmuir* 17.3 (2001): 578-580.
- [2] Li, Taihua, Hyun Gyu Park, and Seong-Ho Choi. " γ -Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations." *Materials Chemistry and Physics* 105.2-3 (2007): 325-330
- [3] Billot, Laurent, et al. "Surface enhanced Raman scattering on gold nanowire arrays: evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement." *Chemical physics letters* 422.4-6 (2006): 303-307.
- [4] Firouzi, Mojtaba, et al. "Effect of low dose gamma ray on the plasmonic behavior of gold nanoparticle." *Radiation Physics and Chemistry* 159 (2019): 190-194.
- [5] Sheik-Bahae, Mansoor, et al. "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam." *IEEE journal of quantum electronics* 26.4 (1990): 760-76

به دست آمده از آزمایش‌های خطی و غیر خطی در جدول (۱) برای نقره و جدول (۲) برای طلا آورده شده.

شکل ۲. داده‌های خروجی حاصل از دهانه‌ی بسته‌ی دستگاه روبش Z برای نانو ذرات نقره با غلظت ۰,۰۰۵ مولار (آبی) سنتز به روش کاهش شیمیایی، (قرمز) سنتز با کمک تابش گاما



(گاما)				
0.005 مولار	397	0.70	1.336	-3.626
0.005 مولار (گاما)	406	0.718	1.923	-1.505

جدول ۱: خواص نوری غیر خطی نقره

جدول ۲: خواص نوری غیر خطی طلا

غلظت	بیشینه جذب در طول موج λ (nm)	ضریب جذب (α) Absorbance	β (cm/w) $\times 10^{-3}$	n_2 (cm ² /w) $\times 10^{-8}$
0.05 مولار	526	0.070	0.038	-1.134
0.05 مولار (گاما)	530	0.134	0.563	-3.685
0.005 مولار	533	0.113	0.860	-2.656
0.005 مولار (گاما)	528	0.060	0.679	-3.285

نتیجه‌گیری

در ابتدا نانو ذرات نقره و طلا با دو غلظت ۰,۰۰۵ و ۰,۰۵ مولار به دو روش کاهش شیمیایی و استفاده از تابش گاما سنتز شد و با توجه به مشخصه‌های اپتیکی در طیف مرئی تست گرفته شد که شاهد پیک جذبی در طیف مرئی بودیم که برای نانوذرات طلا در محدوده ۵۳۰ نانومتر و