

تأثیر زمان ماندگاری بر خواص اپتیکی نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd ساخته شده به روش کندوسوز لیزر پالسی

زهرا شیخی فرد، مهدی رنجبر و هادی سلامتی

حسین فرخ پور

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله : ۹۳/۰۹/۱۱ - پذیرش مقاله : ۹۳/۱۲/۱۸)

چکیده

مدهای پلاسمونی فعال در نانوذرات فلز نجیب همچون طلا کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف اپتیکی برای آنها رقم زده است. از آنجا که عوامل مختلفی مانند شکل، اندازه و ثابت دی الکتریک محیط بر خواص اپتیکی آنها تأثیرگذار است مطالعه ویژگی‌های این مد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش نانوذرات هسته-پوسته به کمک فرایند کندوسوز لیزری (لیزر پالسی Nd:YAG، طول موج ۱۰۶۴ nm) در محلول PdCl₂ ساخته شدند. ساختار کریستالی نمونه‌های به دست آمده توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین گردید. همچنین از اسپکتروسکوپی فوتوالکترون‌های پرتو ایکس (XPS) برای تعیین ترکیب شیمیایی سطح نانوذرات و نوع پیوندهای تشکیل شده استفاده گردید. شکل، اندازه و ضخامت پوسته در نانوذرات هسته-پوسته توسط تصاویر TEM مشاهده شد. الگوی پراش پرتو ایکس تشکیل فازهای بلوری Au، PdCl₂ و PdO را نشان داد. اثر گذشت زمان بر طیف‌های جذب با استفاده از تحول زمانی طیف‌های جذب پلاسمونی گرفته شده با استفاده از طیف سنجی UV-Vis مطالعه شد. در نهایت برای پدیده‌های مشاهده شده توصیفات فیزیکی ارائه گردید.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd، کندوسوز لیزر پالسی، پالادیم کلراید، تشدید پلاسمون سطحی، TEM، XPS.

The effect of aging on optical properties of Au/Pd core-shell nanoparticles by pulsed laser ablation

Z. Sheykhifard, M. Ranjbar and H. Salamati

Department of Physics, Isfahan University of Technology

H. Frrokhpour

Department of Chemistry, Isfahan University of Technology

(Received 2 December 2014, accepted 9 March 2015)

Abstract

Optically active surface plasmon resonance modes in noble metals nanoparticles likes Au has figured out application potentials for them. Since various parameters such as particles shape, size and also dielectric constant of their surrounding affect the optical properties, investigations on them are of scientific importance. In this work, Au/Pd core-shell nanoparticles were synthesized by laser (Nd:YAG pulsed laser, $\lambda=1064$ nm) ablation of gold target in PdCl₂ solutions. X-ray diffraction (XRD) was used for crystals structure determination. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) determined the surface chemical composition of nanoparticles. Nanoparticles morphologies were observed on TEM. XRD showed the presence of metallic Au, PdCl₂ and PdO phases. The effect of aging on nanoparticles was studied by time variations of surface plasmon resonance peaks. Finally, a physical description was given for the observed results.

Keywords: Au/Pd core-shell nanoparticles, pulsed laser ablation, PdCl₂, surface plasmon resonance, TEM, XPS.

E-mail of corresponding author: z.sheykhifard@ph.iut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر تولید نانوذرات دوتایی به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [۱-۳]. از طرفی وجود خواص جالب الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی متفاوت نانوذرات دو فلزی، باعث اهمیت ویژه این دسته از نانوذرات در بین نانو ساختارهای مختلف شده است [۴-۱۱]. طلا به دلیل پایداری بالا در محیط‌های مختلف و قابلیت تنظیم خواص اپتیکی آن، از اهمی موثری در برهم‌کنش با نور دارد و باعث تولید تشدید پلاسمونی ویژه‌ای برخوردار است. این فلز توانایی شود که منشا بسیاری از خواص اپتیکی است [۱۲]. این دسته از خصوصیات نوری و الکترونی متفاوت، باعث استفاده از نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست‌های قوی یا سنسور حساس به نور در زمینه‌های گوناگون صنعت و پزشکی شده است. از سوی دیگر پالادیم و مواد ساخته شده بر اساس پالادیم، به دلیل فعالیت کاتالیستی بی‌نظیری که در محیط‌های مختلفی از جمله محیط‌های پیل سوختی از خود نشان می‌دهند توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱۳]. این نانوذرات در همه محیط‌ها پایدار نیستند، بلکه اکسید شده، خاصیت خود را از دست می‌دهند. از میان انواع گوناگون نانو ساختارهای توسعه یافته، ساختار هسته-پوسته بر پایه پالادیم، مخصوصاً نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd ، نه تنها فعالیت کاتالیستی بهتری را نشان می‌دهد، بلکه از پایداری و ماندگاری بالایی نیز برخوردار است و می‌تواند فعالیت الکتروشیمیایی عالی در محیط‌های پیل سوختی از خود نشان دهد [۱۳]. این کارایی عالی عموماً به تاثیر الکترونی و هندسی نانوذرات نسبت داده می‌شود که معمولاً دست خوش تغییرات خاصی قرار می‌گیرند. تغییرات به وجود آمده در رفتار الکترونی نانوذرات، ناشی از برهم‌کنش دو فلز به کار رفته است و با توجه به موقعیت نسبی دو فلز روی سطح نانوذرات ایجاد می‌شود [۱۴]. این برهم‌کنش الکترونی بین

دو سطح غنی از الکترون، بازده کاتالیستی Pd را افزایش می‌دهد و منجر می‌شود تا ساختار دوتایی Au/Pd کاربرد-های زیادی در واکنش‌هایی داشته باشد که در آن پالادیم نقش کاتالیزور را دارد [۶]. به عنوان مثال، در نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd سرعت تغییر و تبدیل اتم‌های روی سطح Pd برای برهم‌کنش بین H_2 و O_2 در تشکیل آب، می‌تواند حدود ۵۰ برابر بیشتر از کاتالیست‌های تکی Pd باشد [۱۵، ۱۶]. از طرف دیگر همین خواص کاتالیستی موثر نانوذرات Au/Pd سبب شده تا از میان نانو ساختارهای دوفلزی مختلف، نانوذرات Au/Pd برای واکنش‌های زیادی مانند هیدروژناسیون استیلن، سنتز وینیل استات و ترکیب اکسیدها به آلدئیدها مورد استفاده قرار گیرد [۷]. کاربردهای دیگری که برای این نانوذرات می‌توان در نظر گرفت، استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های مهمی مانند واکنش‌های نفتی، اکسیداسیون کربن مونواکسید، متان، اتانول و اکسیداسیون ترکیبات آلی است [۱۷].

از دیگر ویژگی‌های ممتاز این فلزات، وجود مد پلاسمون سطحی فعال اپتیکی در ناحیه مرئی و نزدیک به ناحیه قرمز است [۱۸-۲۱]. این مد پلاسمونی در اثر نوسانات دسته جمعی الکترون‌های باند رسانش نانو ساختارهای فلزی به وجود می‌آید [۸]. فلزات نجیب مانند طلا، نقره و مس دارای یک تشدید پلاسمون سطحی بسیار قوی در ناحیه مرئی هستند. این در حالی است که بسیاری دیگر از فلزات واسطه فقط یک باند جذبی ضعیف و پهن در ناحیه فرابنفش دارند. از جمله پارامترهای مهمی که می‌تواند تغییرات عمده‌ای را در موقعیت قله تشدید پلاسمون سطحی ایجاد کند، اندازه، شکل، نوع فلز و ثابت دی الکتریک سیال است [۲۲]. به عنوان مثال اگر اندازه نانوذرات کوچک یا بزرگ باشد طول موجی که به ازای آن تشدید پلاسمون سطحی دیده می‌شود، متفاوت بوده و با تغییر اندازه، این طول موج نیز جابه‌جا می‌شود. می‌توان تاثیر این پدیده را در تغییر رنگ نانوذره مشاهده کرد. تقارن

لیزر نانوئانیه‌ای ۵-۱ mg در ساعت است و در صورتی که مقدار جرم تولید شده در زمان کوتاه اهمیت داشته باشد، این میزان جرم مقدار خیلی کمی است. هنگام استفاده از این روش در صورتی که سنتز در محلول‌های آلی انجام شود می‌تواند منجر به تولید مولکول‌های آلی که در اثر حرارت تجزیه شده‌اند شود که نتیجه‌ی آن آلودگی سطح نانوذرات است. با این حال شیمی سطح نانوذرات به دست آمده در آب و محلول‌های آلی به مقدار ناچیزی می‌تواند کنترل شود و در بعضی از نمونه‌ها هنوز کاملاً ناشناخته است [۲۱].

در این پژوهش ابتدا نانوذرات دوتایی هسته-پوسته Au/Pd به روش کندوسوز لیزر پالسی در محلول پالادیم کلراید ساخته شدند. سپس به کمک آنالیزهای گرفته شده خواص آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت و تاثیر گذشت زمان بر مکان و شدت قله پلاسمون سطحی نانوذرات طلا بررسی شده است.

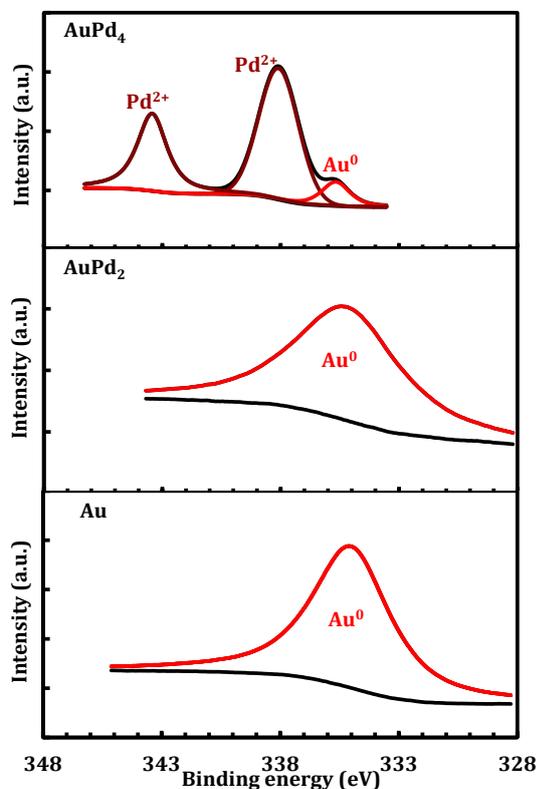
روش آزمایش

برای ساخت محلول پالادیم کلراید با غلظت ۰/۲gr/lit، ۰/۰۲gr پودر PdCl₂ (مرک آلمان) و ۰/۱ cc از محلول HCl (مرک) با ۱۰۰ cc آب دیونیزه مخلوط شده و به مدت یک ساعت در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شد. برای تهیه شش محیط مایع با غلظت‌های مختلف، حجم مشخصی از این محلول به ۸۰ cc آب دیونیزه اضافه شد. در مرحله بعد ورقه فلزی طلا با خلوص ۹۹/۹۹٪ را در این محیط قرار داده و به مدت ۴۰ min تحت تابش هارمونیک اول لیزر Nd:YAG (طول موج ۱۰۶۴ nm) با انرژی ۳۶۰ mJ قرار گرفت. نانوذرات کلئیدی به دست آمده به کمک طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) (دستگاه Specs مدل EA10 plus)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (دستگاه Philips EXPERTMPD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (دستگاه Philips مدل CM120) و طیف‌سنجی UV-Vis مورد

شکل یک نانوذره، همچنین می‌تواند تعیین کننده تعداد قله‌های مد پلاسمونی در طیف خاموشی باشد. مثلاً ذرات کوچک با تقارن کروی فقط یک قله دارند زیرا می‌توانند فقط در حالت مد دو قطبی پلاریزه شوند در حالی که ذرات مکعبی شکل در هر دو مد دو قطبی و چهار قطبی پلاریزه شده و باعث ظهور دو قله در طول موج‌های حدود ۵۳۰ nm و ۴۷۰ nm در طیف خاموشی می‌شوند [۲۳]. مطالعه مد پلاسمون سطحی در نانوذرات و بررسی چگونگی حساسیت موقعیت این قله به پارامترهای موثر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا می‌تواند شرایط لازم را برای انتخاب موقعیت مناسب پلاسمون سطحی فراهم کند. پیش از این نیز پژوهشگران به مطالعه تاثیر اندازه و شکل نانوذرات [۲۳، ۲۴] یا تغییرات ناشی از غلظت محلول کلئیدی [۲۲] روی پلاسمون سطحی نانوذرات فلزی پرداخته‌اند.

از بین روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف، روش فیزیکی کندوسوز لیزر پالسی به دلیل حفظ استوکیومتری مواد و تولید نانوذرات با خلوص بالا یک گزینه مناسب برای فرآیند تولید نانوذرات محسوب می‌شود [۲۵]. تا کنون محققان توانستند نانوذرات فلزی مختلفی را با این روش در محیط‌هایی مثل آب [۲۶]، اتانول، استون [۲۷] یا محیط‌های آلی [۲۸] بسازند و به نانوذرات تکی فلزی دست پیدا کنند. نانوذرات فلز طلا ساخته شده بلافاصله پس از ساخت توانایی بالایی برای برهم‌کنش با اتم‌ها و یون‌های مجاور از خود نشان می‌دهد، از طرفی استفاده از محلول پالادیم کلراید به عنوان یک محیط مایع واکنش‌دهنده برای فرآیند کندوسوز لیزری می‌تواند نوید دهنده برهم‌کنش بین نانوذرات طلا با پالادیم موجود در محلول باشد و شرایط لازم را برای تولید نانوذرات دوفلزی فراهم کند. روش لیزر پالسی علاوه بر امتیازهای منحصر به فرد برای تولید نانوذره محدودیت‌هایی هم دارد. کنترل اندازه میانگین و توزیع اندازه نانوذرات در این روش کار راحتی نیست. همچنین سرعت تولید نانوذرات برای یک

۳۲۸-۳۴۸ eV ترازهای هسته Pd3d و Au4d با هم همپوشانی دارند. طبق شکل ۲ مشاهده می‌شود در نمونه Au خالص و نمونه AuPd₂ فقط تراز هسته Au4d_{5/2} در انرژی پیوندی ۳۳۵/۵ eV وجود دارد و اتم‌های طلا را در حالت فلزی نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزایش غلظت پالادیم کلراید در محیط شدت این قله کم شده، در عوض تراز هسته Pd3d_{5/2} و Pd3d_{3/2} رشد می‌کند و پالادیم را در حالت اکسیدی نشان می‌دهد (نمونه AuPd₄). در واقع با افزایش پالادیم روی سطح شدت تراز هسته Au4d_{5/2} کمتر می‌شود که به دلیل دسترسی کمتر اتم‌های طلا به روی سطح نسبت به نمونه‌های اول با غلظت کم پالادیم است [۲۹]. انرژی پیوندی تراز هسته Au4d نیز در نمونه‌های پالادیم دار بیشتر از نمونه Au خالص است و ناشی از برهم‌کنش بین اتم‌های طلا و پالادیم در ساختار نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd می‌باشد [۱۴].



شکل ۲. طیف XPS تراز هسته Au4d و Pd3d برای نانوذرات Au خالص و Au/Pd

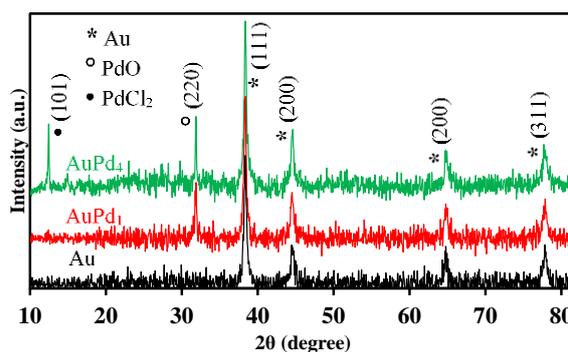
ارزیابی قرار گرفته است. غلظت‌های مختلف پالادیم کلراید به کار رفته برای نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd و نام نمونه‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است.

بحث و نتایج

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از نانوذرات Au خالص و نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd نوع فازهای تشکیل شده و ساختار بلوری آن‌ها مشخص شدند. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس را برای سه نمونه Au, AuPd₁ و AuPd₄ نشان می‌دهد. طبق این شکل مشاهده می‌شود، فاز کریستالی Au در تمام نمونه‌ها و فاز کریستالی PdO در نمونه‌های پالادیم‌دار با ساختار شبکه fcc تشکیل شده است. در نمونه AuPd₄ با غلظت بالای پالادیم کلراید وجود فاز PdCl₂ با ساختار شبکه رومبهدرال مشاهده می‌شود. (شماره کارت استاندارد ۱۸۸۸-۰۸۶-۰۱) قله‌ای که مربوط به تشکیل فاز فلزی Pd باشد در هیچ نمونه‌ای دیده نشده است. این امر، شاید به دلیل مقدار کم پالادیم است [۱۷].

جدول ۱. غلظت‌های مختلف محلول پالادیم کلراید و نام نمونه‌ها.

نمونه	Au	AuPd ₁	AuPd ₂	AuPd ₃	AuPd ₄	AuPd ₅
PdCl ₂ (mM)	۰	۰/۰۰۷	۰/۰۱۸	۰/۰۳۷	۰/۰۷۴	۰/۱۵۰



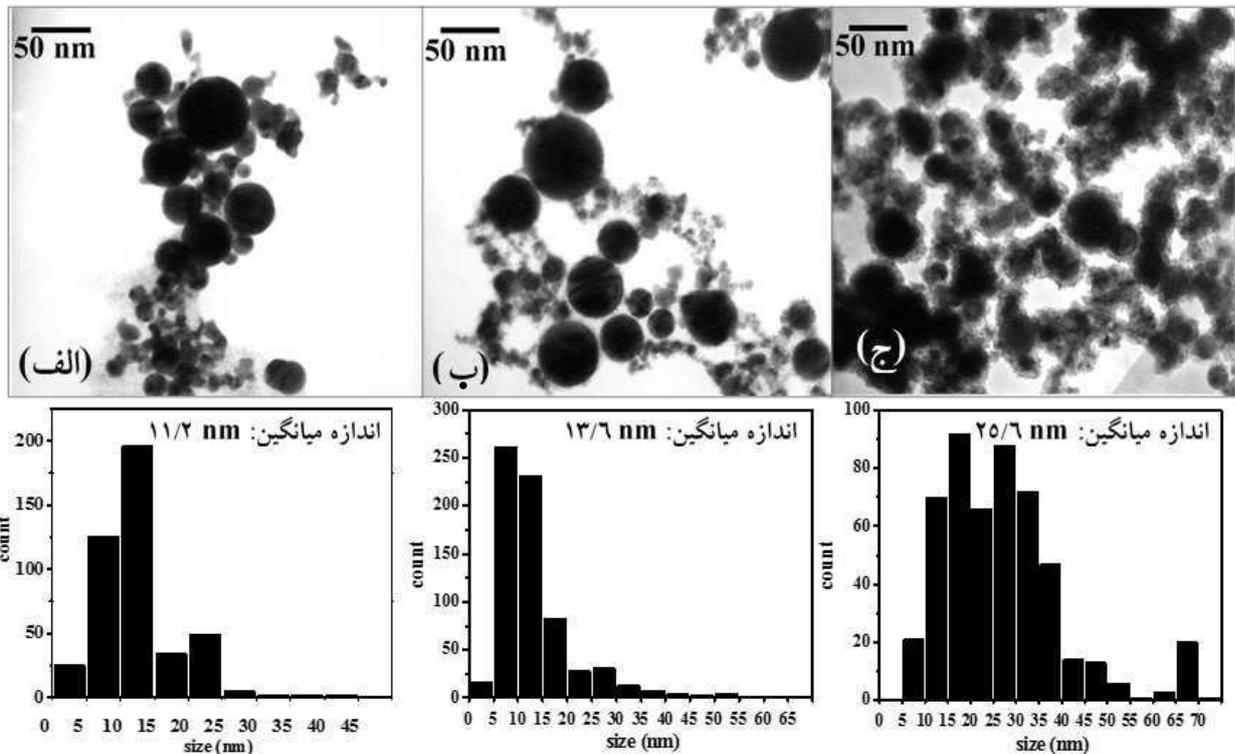
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات Au خالص و نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd

برای بررسی نوع پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در نمونه‌ها، از تحلیل XPS استفاده شده است. در بازه

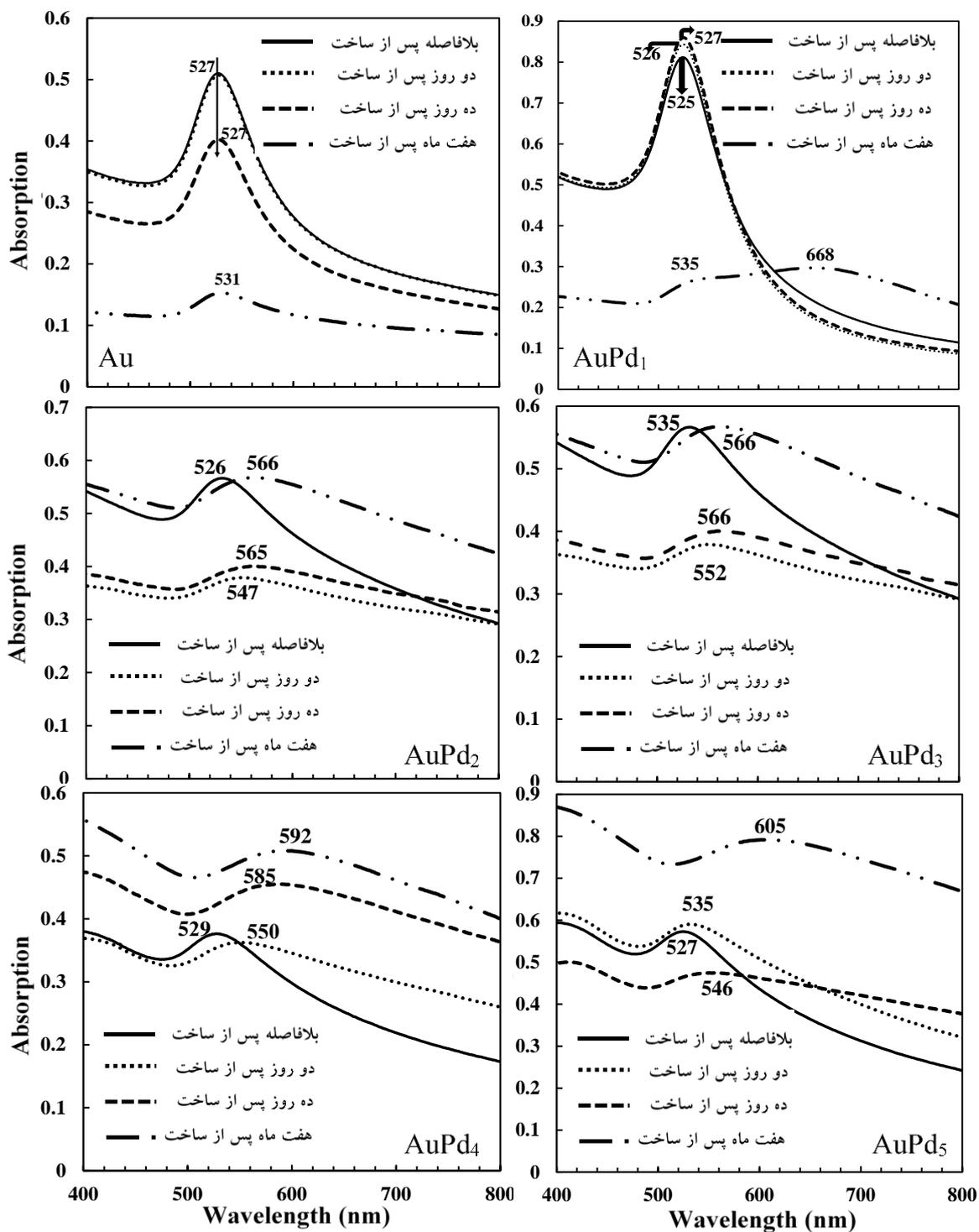
افزایش ضخامت پوسته، اندازه میانگین به دست آمده برای نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd نیز در حال افزایش است. در نتیجه غلظت محلول پالادیم کلراید نقش مهمی در تعیین تعداد نانوذرات دوتایی و ضخامت پوسته‌ای از جنس پالادیم اطراف نانوذرات کروی طلا بر عهده دارد.

به منظور بررسی خواص اپتیکی نانوذرات فلزی ساخته شده و مطالعه اثر گذشت زمان بر روی آن‌ها از طیفسنجی UV-Vis استفاده شده است. شکل ۴ طیف جذب تمام نمونه‌ها را در چهار فاصله زمانی مختلف، بلافاصله پس از ساخت، دو روز پس از ساخت، ده روز پس از ساخت و هفت ماه پس از ساخت نشان می‌دهد. در طیف جذبی که بلافاصله پس از ساخت گرفته شده است برای همه نمونه‌ها در طول موج حدود 530 nm یک پیک جذب پلاسمونی دیده می‌شود. این پیک به تشدید دسته جمعی الکترون‌های آزاد باند هدایت فلز طلا وقتی در معرض یک میدان موضعی قرار بگیرند نسبت داده می‌شود [۳۰].

شکل، اندازه و ضخامت پوسته نانوذرات از روی تصاویر TEM گرفته شده از نمونه‌ها قابل مشاهده است. شکل ۳ تصاویر TEM به همراه تابع توزیع اندازه آن را برای نمونه‌های Au خالص و نانوذرات هسته-پوسته AuPd_3 و AuPd_5 نشان می‌دهد. نانوذرات طلا غالباً کروی شکل بوده و در نمونه‌های پالادیم دار ساختار هسته-پوسته Au/Pd مشاهده می‌شود. با مقایسه این تصاویر می‌توان گفت در غلظت‌های پایین‌تر محلول پالادیم کلراید (نمونه AuPd_3) ضخامت این پوسته کم بوده و هنوز نانوذرات تکی طلا وجود دارند. در حالی که با افزایش غلظت این محلول تعداد نانوذرات دوتایی هسته-پوسته Au/Pd بیشتر شده و ضخامت پوسته اطراف هسته طلا نیز افزایش یافته است (نمونه AuPd_5). ضخامت پوسته پالادیم برای نمونه‌های AuPd_1 ، AuPd_2 ، AuPd_3 ، AuPd_4 و AuPd_5 به ترتیب برابر با 0.9 nm ، 2.5 nm ، 3.7 nm و 5 nm به دست آمده است. تابع توزیع اندازه نشان می‌دهد با افزایش غلظت پالادیم کلراید و به دنبال آن



شکل ۳: تصاویر TEM و تابع توزیع اندازه نانوذرات (الف): Au ، (ب): AuPd_3 ، (ج): AuPd_5 .



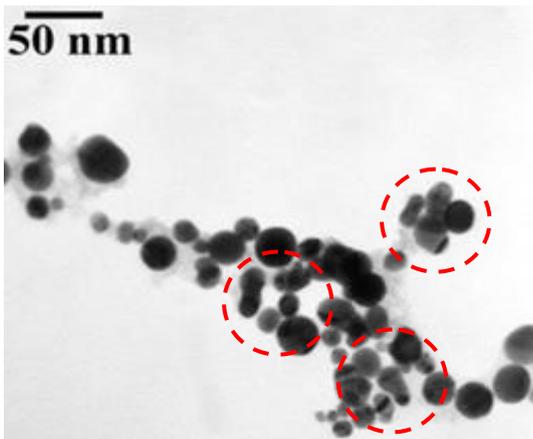
شکل ۴. طیف جذب نانوذرات Au خالص و نانوذرات هسته-پوسته AuPd.

می‌شود، با گذشت زمان میزان جذب تغییر کرده و محل پیک پلاسمونی به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا می‌شود. میزان این جابجایی برای پیک پلاسمونی در هر

مطالعه اثر گذشت زمان بر مکان قله پلاسمون سطحی نانوذرات طلا با مقایسه منحنی‌ها در چهار بازه زمانی متفاوت مشاهده

ظهور پیک پلاسمونی طولی در نمونه AuPd_1

منحنی جذب مربوط به نمونه AuPd_1 نشان می‌دهد علاوه بر جابه‌جایی پیک پلاسمونی به سمت طول موج‌های بزرگتر و همچنین پهن شدن پیک پلاسمونی با گذشت زمان، بعد از گذشت ۷ ماه از ساخت نمونه، یک پیک پلاسمونی در طول موج حدود 668 nm به وجود آمده است. اگر نانوذرات طلا شکل کشیده باشند یا به صورت یک زنجیره در بیابند علاوه بر پیک پلاسمون عرضی در طول موج حدود 530 nm ، یک پیک پلاسمونی طولی نیز در طول موج‌های بزرگتر پیدا خواهند کرد [۲۷] که ناشی از برهم‌کنش دوقطبی بین تک تک ذرات است [۲۶]. با بررسی تصاویر TEM مربوط به این نمونه و مقایسه با سایر نمونه‌ها مشاهده می‌شود در بعضی از نقاط ذرات به هم متصل شده‌اند به گونه‌ای که شکل آن‌ها از حالت کروی خارج شده و به صورت کشیده درآمده است (شکل ۵).



شکل ۵. تصویر TEM نمونه AuPd_1

در حالی که در سایر نمونه‌ها این مساله به این وضوح قابل مشاهده نیست. پس احتمالاً ظهور پیک پلاسمونی دوم در این طول موج برای نمونه AuPd_1 ، به دلیل این تغییر شکل است.

نمونه متفاوت است. به عنوان مثال منحنی‌های جذب برای نمونه Au خالص نشان می‌دهد پس از گذشت مدت زمان طولانی پیک پلاسمونی کمی به سمت طول موج‌های بیشتر جابه‌جا شده است در حالی که در نمونه‌های پالادیم دار میزان این جابه‌جایی بسیار بیشتر است. به همین دلیل می‌توان نتیجه گرفت ماندگاری نانوذرات طلا در آب خالص بیشتر از نانوذرات طلا در محلول پالادیم کلراید است به گونه‌ای که با گذشت حدود ۷ ماه این جابه‌جایی برای مکان پیک پلاسمونی فقط 5 nm به سمت طول موج‌های بزرگتر (شیفت قرمز) بوده است. از طرفی مشاهده می‌شود رنگ نانوذرات طلا در آب خالص نیز در این مدت تغییر محسوسی نداشته است.

جابه‌جایی در مکان قله پلاسمون سطحی، ناشی از بزرگ شدن اندازه نانوذرات در طول زمان است [۳۱]. نانوذرات فلزی تولید شده وقتی وارد محیط هستند دارای بار منفی روی سطح خود هستند [۳۲]. این توزیع بار روی سطح مدام در حال تغییر است. در یک لحظه از زمان، توزیع بار به هم خورده به گونه‌ای که در یک سمت تجمع بار منفی بیشتر شده و در سمت دیگر فقدان بار منفی را داریم و نانوذره یک دوقطبی را تشکیل می‌دهد در این لحظه نانوذره دیگری که شرایطی مشابه با این نانوذره دارد از سمتی با بار مخالف جذب آن می‌شود. این روند با گذشت زمان ادامه پیدا کرده و یک زنجیره‌ای از نانوذرات به هم چسبیده را ایجاد می‌کند و همین امر باعث جابه‌جایی قله پلاسمونی به سمت طول موج‌های بزرگتر شده است [۳۲]. این جابه‌جایی، در رنگ نانوذرات هم تاثیر داشته و باعث شده رنگ نمونه‌های حاوی پالادیم کلراید که در ابتدا قرمز رنگ بودند به مرور زمان بنفش شود. مشاهده شده است ذرات کروی شکل طلا که به رنگ بنفش دیده می‌شوند اندازه بزرگتری نسبت به ذرات کروی شکل طلا که به رنگ قرمز هستند دارند.

منظور مشاهده دقیق‌تر این تغییرات، نمودار بیشینه جذب نرمال شده بر حسب زمان‌های مختلف رسم شده است. رفتار هر نمونه با تغییر زمان به خوبی در شکل ۶ قابل مشاهده است.

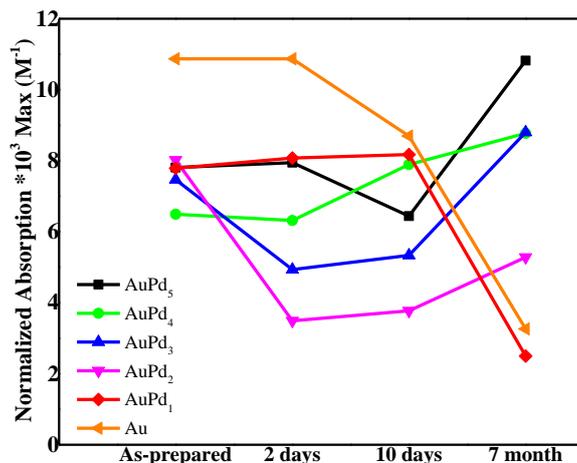
نکته مهم دیگری که قابل توجه است ضعیف شدن پهنای جذب با گذشت زمان می‌باشد. در پژوهش‌هایی که در این زمینه صورت گرفته [۳۳ و ۳۴] نیز این اثر مشاهده می‌شود و به تشکیل پوسته اطراف هسته فلزی نسبت داده شده است. زیرا با تشکیل پوسته باند پلاسمونی پهن شده و تضعیف می‌شود. این پدیده به دلیل حضور فلز گروه ۱۰ (مثل پالادیم) در نانوذرات دوفلزی است که می‌تواند باند تشدید پلاسمونی فلزات گروه ۱۱ (مثل طلا) را خنثی کند [۱۴]. همچنین می‌توان گفت با شکل‌گیری پوسته پالادیم و افزایش ضخامت این پوسته نوسان پلاسمونی دوقطبی‌های مربوط به هسته طلا به طرز پیشرونده‌ای تضعیف می‌شود که به دلیل رسانایی پایین‌تر پالادیم نسبت به طلا در فرکانس نور است [۷]. در این جا نیز با توجه به نتایج حاصل از این گزارش‌ها می‌توان دلیل تضعیف پیک پلاسمونی طلا را با گذشت زمان به قرار گرفتن پوسته پالادیم بر روی سطح نانوذرات طلا و تشکیل ساختار هسته-پوسته Au/Pd نسبت داد.

همان گونه که ذکر شد موقعیت قله تشدید پلاسمون سطحی در طیف‌های جذب با اندازه نانوذرات رابطه دارد. به منظور بررسی دقیق چگونگی این ارتباط، اندازه میانگین نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd را از روی تابع توزیع اندازه و با توجه به تصاویر TEM به دست آورده، سپس با طول موج قله تشدید پلاسمون سطحی در منحنی جذب گرفته شده بعد از هفت ماه مقایسه شده است. نتایج حاصل از این مقایسه، حاکی از آن است که رابطه موجود مستقیم بوده و به ازای اندازه‌های بزرگتر قله پلاسمون سطحی در طول موج‌های بیشتر دیده می‌شود. شکل ۷ نمودار اندازه میانگین بر حسب طول موج قله تشدید پلاسمون سطحی را نشان می‌دهد.

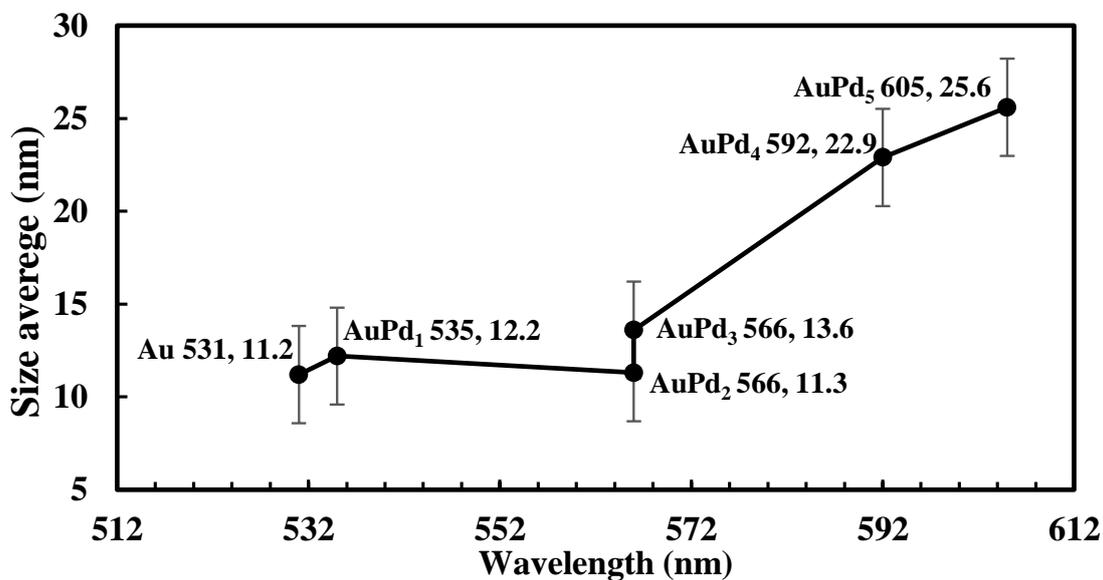
تاثیر گذشت زمان بر میزان جذب در نمونه‌های

Au/Pd

نکته دیگری که با مقایسه این شکل‌ها حایز اهمیت است، تغییر میزان جذب با گذشت زمان است. این تغییرات برای هر نمونه به شکل خاصی است و نمی‌توان گفت روندی مشخص در تغییر میزان جذب برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. به گونه‌ای که در نمونه AuPd₅ میزان جذب ابتدا کاهش یافته و سپس با گذشت زمان طولانی ۷ ماه افزایش چشمگیری داشته است، یا میزان جذب نمونه‌های AuPd₃ و AuPd₂ در دو روز اول کم شده و سپس با گذشت زمان این مقدار افزایش پیدا می‌کند. در نمونه AuPd₄ نیز با گذشت زمان میزان جذب بدون هیچ کاهش چشمگیری در حال افزایش است. همچنین برای نمونه AuPd₁ با گذشت زمان میزان جذب افزایش یافته ولی با طولانی شدن این مدت یعنی پس از گذشت ۷ ماه میزان جذب به گونه قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند. میزان جذب نمونه Au خالص نیز با گذشت مدت زمان طولانی مقدار زیادی کاهش پیدا می‌کند. می‌توان علت این تغییرات را تفاوت در غلظت پالادیم کلراید موجود در نمونه‌های مختلف دانست. اما چیزی که واضح است افزایش میزان جذب در نمونه‌هایی که حاوی بیشترین مقدار پالادیم بوده‌اند یعنی نمونه‌های AuPd₅، AuPd₄ و AuPd₃ بعد از گذشت ۷ ماه می‌باشد که احتمالاً به دلیل وجود پالادیم زیاد در محیط و به دنبال آن افزایش ضخامت پوسته پالادیم و تاثیر آن بر نوسان پلاسمونی دوقطبی‌های مربوط به هسته طلا و در نتیجه تغییر در میزان جذب نانوذرات طلا است. در گزارش‌های قبلی [۳۳] نیز مشاهده شده است که با گذشت زمان میزان جذب نانوذرات دوتایی هسته-پوسته افزایش یافته است. در نمونه‌هایی که میزان پالادیم موجود در محیط کم بوده یا هیچ پالادیومی وجود ندارد و در نتیجه ضخامت پوسته پالادیم کم است، بعد از گذشت ۷ ماه جذب به طرز چشمگیری کاهش پیدا می‌کند. نمونه‌های AuPd₁، AuPd₂ و Au خالص چنین رفتاری دارند. به



شکل ۶. تاثیر گذر زمان بر جذب نمونه‌ها در طول موج ۸۰۰-۴۰۰ nm.



شکل ۷. نمودار اندازه میانگین نانوذرات بر حسب طول موج قله تشدید پلاسمون سطحی.

پوسته‌ای از جنس پالادیم اطراف هسته طلا است. با مطالعه اثر گذشت زمان روی طیف‌های جذب گرفته شده به کمک طیف‌سنجی UV-Vis مشاهده شده است، گذشت زمان در تشکیل ساختار هسته-پوسته موثر بوده است و همچنین باعث افزایش اندازه نانوذرات می‌شود. در نتیجه با کنترل غلظت محلول پالادیم کلراید موجود در محیط و تغییرات ناشی از آن، می‌توان شرایط لازم را برای دستیابی به نانوذراتی با حالت بهینه به منظور کاربردهای مختلف اپتیکی فراهم کرد.

نتیجه‌گیری

ما در این پژوهش توانستیم با استفاده از یک روش سریع و تحت شرایطی جدید، یعنی بدون استفاده از پایدارکننده‌ها و در محلول پالادیم کلراید که خود خاصیت واکنش‌دهندگی دارد نانوذرات هسته-پوسته Au/Pd را با استفاده از لیزر Nd:YAG تولید کنیم. تنها پارامتر متغییر در آزمایش صورت گرفته، غلظت این محلول است. نتایج حاصل از تصاویر TEM، حاکی از نقش کلیدی غلظت پالادیم کلراید در تعیین ضخامت

مراجع

- M. Jose-Yacamán, *Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles*, Nano letters, 7 (2007) 1701-1705.
10. S. Devarajan, P. Bera, S. Sampath, *Bimetallic nanoparticles: a single step synthesis, stabilization, and characterization of Au-Ag, Au-Pd, and Au-Pt in sol-gel derived silicates*, colloid and interface science, 290 (2005) 117-129.
 11. Y.-H. Chen, Y.-H. Tseng, C.-S. Yeh, *Laser-induced alloying Au-Pd and Ag-Pd colloidal mixtures: the formation of dispersed Au/Pd and Ag/Pd nanoparticles*, Materials Chemistry, 12 (2002) 1419-1422.
 12. V. Rivera, F. Ferri, E. Marega Jr, *Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions*, (2012).
 13. C. Hsu, C. Huang, Y. Hao, F. Liu, *Au/Pd core-shell nanoparticles with varied hollow Au cores for enhanced formic acid oxidation*, Nanoscale research letters, 8 (2013) 1-7.
 14. F. Liu, D. Wechsler, P. Zhang, *Alloy-structure-dependent electronic behavior and surface properties of Au-Pd nanoparticles*, Chemical Physics Letters, 461 (2008) 254-259.
 15. T. Akita, T. Hiroki, S. Tanaka, T. Kojima, M. Kohyama, A. Iwase, F. Hori, *Analytical TEM observation of Au-Pd nanoparticles prepared by sonochemical method*, Catalysis Today, 131 (2008) 90-97.
 16. H. Remita, A. Etcheberry, J. Belloni, *Dose rate effect on bimetallic gold-palladium cluster structure*, Physical Chemistry B, 107 (2003) 31-36.
 17. Z. Suo, C. Ma, M. Jin, T. He, L. An, *The active phase of Au-Pd/Al₂O₃ for CO oxidation*, Catalysis Communications, 9 (2008) 2187-2190.
 18. V. Amendola, S. Scaramuzza, S. Agnoli, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Strong dependence of surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering on the composition of Au-Fe nanoalloys*, Nanoscale, 6 (2014) 1423-1433.
 1. G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, M. Muniz-Miranda, *Production of palladium nanoparticles by pulsed laser ablation in water and their characterization*, Physical Chemistry C, 115 (2010) 5073-5083.
 2. M. Mandal, S. Kundu, S.K. Ghosh, T. Pal, *Micelle-mediated UV-photoactivation route for the evolution of Pdcore-Aushell and Pdcore-Agshell bimetallics from photogenerated Pdnanoparticles*, photochemistry and photobiology. A, Chemistry, 167 (2004) 17-22.
 3. N. Toshima, *Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible-light-induced electron transfer*, Pure and applied chemistry, 72 (2000) 317-325.
 4. E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorrnian, *Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation*, Applied Physics A, 112 (2013) 689-694.
 5. M. Mirdamadi-Esfahani, M. Mostafavi, B. Keita, L. Nadjo, P. Kooyman, H. Remita, *Bimetallic Au-Pt nanoparticles synthesized by radiolysis: Application in electrocatalysis*, Gold Bulletin, 43 (2010) 49-56.
 6. W. Annan, P. Qing, L. Yadong, *Rod-Shaped Au-Pd Core-Shell Nanostructures*, Chemistry of Materials, 23 (2011) 3217-3222.
 7. Y.W. Lee, M. Kim, Z.H. Kim, S.W. Han, *One-step synthesis of Au@ Pd core-shell nanooctahedron*, American Chemical Society, 131 (2009) 17036-17037.
 8. V. Abdelsayed, G. Glaspell, M. Nguyen, J.M. Howe, M.S. El-Shall, *Laser synthesis of bimetallic nanoalloys in the vapor and liquid phases and the magnetic properties of PdM and PtM nanoparticles (M= Fe, Co and Ni)*, Faraday discussions, 138 (2008) 163-180.
 9. D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepulveda-Guzman, U. Ortiz-Mendez,

- Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment*, Chemical physics letters, 348 (2001) 182-186.
27. S. Dolgaev, A. Simakin, V. Voronov, G. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*, Applied Surface Science, 186 (2002) 546-551.
 28. G. Compagnini, A. Scalisi, O. Puglisi, *Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes*, applied physics, 94 (2003) 7874-7877.
 29. M. Hosseini, T. Barakat, R. Cousin, A. Aboukaïs, B.-L. Su, G. De Weireld, S. Siffert, *Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition*, Applied Catalysis B: Environmental, 111 (2012) 218-224.
 30. M. Maciulevičius, A. Vinčiūnas, M. Brikas, A. Butsen, N. Tarasenko, N. Tarasenko, G. Račiukaitis, *Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection*, Applied Physics A, 111 (2013) 289-295.
 31. N. Mirghasemzadeh, M. Ghamkhari, D. Dorrani, *Dependence of Laser Ablation Produced Gold Nanoparticles Characteristics on the Fluence of Laser Pulse*, Soft Nanoscience Letters, 3 (2013) 101.
 32. J. Liao, Y. Zhang, W. Yu, L. Xu, C. Ge, J. Liu, N. Gu, *Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 223 (2003) 177-183.
 33. J.-H. Kim, H.-W. Chung, T.R. Lee, *Preparation and characterization of palladium shells with gold and silica cores*, Chemistry of materials, 18 (2006) 4115-4120.
 34. S. Mandal, A.B. Mandale, M. Sastry, *Keggin ion-mediated synthesis of aqueous phase-pure Au@ Pd and Au@ Pt core-shell nanoparticles*, Materials Chemistry, 14 (2004) 2868-2871.
 19. V. Amendola, M. Meneghetti, O.M. Bakr, P. Riello, S. Polizzi, D.H. Anjum, S. Fiameni, P. Arosio, T. Orlando, C. de Julian Fernandez, *Coexistence of plasmonic and magnetic properties in Au 89 Fe 11 nanoalloys*, Nanoscale, 5 (2013) 5611-5619.
 20. M. L. Tseng, Y.-W. Huang, M.-K. Hsiao, H.W. Huang, H.M. Chen, Y.L. Chen, C.H. Chu, N.-N. Chu, Y.J. He, C.M. Chang, *Fast fabrication of a Ag nanostructure substrate using the femtosecond laser for broad-band and tunable plasmonic enhancement*, ACS nano, 6 (2012) 5190-5197.
 21. V. Amendola, M. Meneghetti, *Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles*, Physical chemistry chemical physics, 11 (2009) 3805-3821.
 22. C. H. Bae, S.H. Nam, S.M. Park, *Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution*, Applied Surface Science, 197 (2002) 628-634.
 23. A. A. Ashkarran, A. Bayat, *Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement*, International Nano Letters, 3 (2013) 50.
 24. E. Ringe, J. Zhang, M.R. Langille, K. Sohn, C. Cobley, L. Au, Y. Xia, C.A. Mirkin, J. Huang, L.D. Marks, *Effect of Size, Shape, Composition, and Support Film on Localized Surface Plasmon Resonance Frequency: A Single Particle Approach Applied to Silver Bipyramids and Gold and Silver Nanocubes*, in: MRS Proceedings, Cambridge Univ Press, 2009, pp. 1208-O1210-1202.
 25. M. Darroudi, M. Ahmad, R. Zamiri, A. Abdullah, N. Ibrahim, A. Sadrolhosseini, *Time-dependent preparation of gelatin-stabilized silver nanoparticles by pulsed Nd: YAG laser*, Solid State Sciences, 13 (2011) 520-524.
 26. A. Simakin, V. Voronov, G. Shafeev, R. Brayner, F. Bozon-Verduraz,