



بررسی اثر زمان نوردهی در نگارش لیزری و حذف آن بر لایه فوتوکرومیک نقره-کلرید نقره

راضیه طالبی

دانشکده فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: r.talebi@sci.ui.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۵/۲۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۷/۲۲)

چکیده

در این پژوهش، اثر زمان نوردهی بر پدیده فوتوکرومیسم چندرنگی در لایه نازک نقره-کلرید نقره برسی شده است. اثر فوتوکرومیسم چندرنگی در لایه نقره-کلرید نقره با تابش پرتو لیزر پیوسته-موج در مدت زمان کوتاه، ایجاد می‌شود. تابش پرتو تکفام و قطبیده خطی لیزر در ناحیه مرئی به لایه زیر طول موجی نقره-کلرید نقره، پدیده‌های فوتوکرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی را به طور همزمان ایجاد می‌کند. ناهمسانگردی در این لایه‌ها ناشی از به خط شدن نانوذرات نقره در امتداد قطبش نور است؛ در حالی که فوتوکرومیسم چندرنگی ناشی از تغییر اندازه نانوذرات نقره، مناسب با طول موج نور فرودی است. پدیده جالب توجه در لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره امکان حذف هر دو اثر ایجاد شده، با تابش پرتو فرابنفش است. همچنین، در این پژوهش نشان داده‌ایم، اگر چه پدیده فوتوکرومیسم چندرنگی با نگارش لیزری در مدت زمان کوتاه ایجاد می‌شود، حذف کامل این اثر با تابش پرتو لامپ فرابنفش، آنی نیست و به مرور زمان انجام می‌شود. بنابراین، استفاده از لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره نه تنها برای چاپ رنگی چندباره کاربرد دارد، بلکه پتانسیل به کارگیری به منظور دزیمتری پرتو فرابنفش نیز دارد.

واژه‌های کلیدی: نقره-کلرید نقره، پرتو فرابنفش، تشدید پلاسمون سطحی، فوتوکرومیسم، بیناب جذب

۱. مقدمه

شیشه‌های عینک حساس به نور خورشید نیز کاربرد دارد.

شیشه‌های فوتوکرومیک حاوی هالیدهای نقره، تحت تابش نور تیره می‌شوند؛ اما چند رنگ نیستند [۱ و ۲].

در سال ۲۰۰۳ میلادی، پدیده دیگری به نام فوتوکرومیسم چندرنگی در لایه نقره-دی‌اکسید تیتانیوم (Ag-TiO_2) گزارش شد [۳]. در این پدیده، لایه نقره-دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش

پدیده فوتوکرومیسم یا شیدرنگی، رنگ‌پذیری مواد با تابش نور و از دست دادن رنگ به طور بازگشت‌پذیر است. موادی که ویژگی فوتوکرومیسم دارند، به مواد فوتوکرومیک موسوم هستند. استفاده از هالیدهای نقره در شیشه‌های سیلیکات منجر به ساخت مواد فوتوکرومیک شده است که در ساخت

ایجاد می‌شود. این پدیده ناشی از تداخل پرتو همدوس فروودی با پرتو منتشر شده در لایه نازک کلرید نقره است که منجر به تشکیل فریزهای روشن و تاریک در لایه کلرید نقره می‌شود. در مکان فریزهای روشن نانوذرات برانگیخته شده نقره تحت فرایند انتقال بار، در مکان فریزهای روشن محروم شوند و نهایتاً در مکان فریزهای تاریک با شکل و اندازه جدید پدیدار می‌شوند. بنابراین، نانوذرات نقره در مکان فریزهای تاریک به خط می‌شوند و ساختار توری مانند ایجاد می‌کنند [۱۰].

اثر فوتوكرومیسم چندرنگی در لایه نازک نقره-کلرید نقره ناشی از تغییر اندازه نانوذرات نقره است و به طول موج پرتو فروودی واپسی است [۳ و ۶]. در حالی که القاء ناهمسانگردی که تنها با تابش پرتوهای همدوس لیزر پدیدار می‌شود، واپسی به قطبش پرتو فروودی است [۱۱ و ۱۲]. به دلیل منشاء متفاوت این دو پدیده، تا به حال بروز همزمان اثر فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی در لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره بررسی نشده است. در این پژوهش، ضمن بررسی همزمان اثر فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی، اثر زمان نوردهی متواالی بر این پدیده‌ها بررسی می‌شود. همچنین، نشان می‌دهیم که حذف همزمان هر دو اثر با تابش پرتو فرابنفش امکان پذیر است. این موضوع از این جهت اهمیت دارد که می‌تواند به عنوان یک ابزار بسیار دقیق برای دزیمتري پرتو فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد.

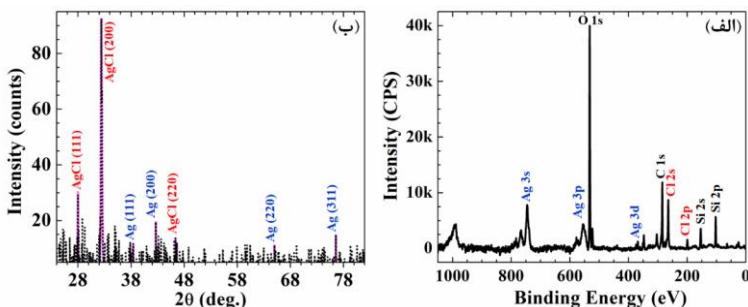
در این پژوهش، ابتدا نحوه آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه نقره-کلرید نقره بیان می‌شود. نمونه آماده شده تحت تابش پرتوهای لیزر با طول موج‌های مختلف، در بازه‌های زمانی متواالی مختلف، قرار می‌گیرد. با اندازه‌گیری بیناب جذب نمونه در هر مرحله نوردهی با لیزر، اثر زمان نوردهی بر پدیده‌های فوتوكرومیسم چندرنگی و همچنین القاء ناهمسانگردی بررسی می‌شود. در ادامه، نمونه‌های نوردهی شده با لیزر، تحت تابش پرتو لامپ فرابنفش در بازه‌های زمانی مختلف قرار می‌گیرد و مجدداً بیناب جذب در هر مرحله اندازه‌گیری می‌شود تا حذف تدریجی اثرات ایجاد شده بررسی شود.

نور مرئی تکفام، به رنگ مشابه با نور فروودی تغییر می‌یابد. تغییر رنگ ایجاد شده با تابش پرتو فرابنفش از بین می‌رود [۴ و ۵]. مواد فوتوكرومیک چندرنگی به عنوان کاغذهای کپی رنگی یا کاغذهای قابل بازنویسی و حافظه‌های اپتیکی چند طول موجی با ظرفیت بالا کاربرد دارند [۳].

اخیراً، پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی در لایه نازک کلرید نقره بارگذاری شده با نانوذرات نقره (Ag-AgCl) نیز مشاهده و گزارش شد [۶]. اساس پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی در مواد فوتوكرومیک که حاوی نانوذرات نقره هستند، تنوع در شکل و اندازه نانوذرات است. نانوذرات فلزی به سبب نوسان‌های جمعی الکترون‌های سطحی که به پلاسمون‌های سطحی موسوم است، در طول موج‌های ویژه‌ای جذب دارند که منجر به رنگی دیده شدن آنها می‌شود [۳ و ۶]. به عنوان مثال، قله جذب نانوذرات نقره که اندازه آنها بین دو تا ۷۰ نانومتر است، به طور تقریبی بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر است [۷]. افزایش ضربی شکست بستره، سبب جایه‌جایی قله جذب به سمت قرمز بیناب جذب می‌شود. به عنوان مثال، هنگامی که نانوذرات نقره بر بستره کلرید نقره با ضربی شکست بین ۲/۱ تا ۲/۰ بارگذاری می‌شوند، جایه‌جایی به سمت طول موج بلندتر (جایه‌جایی-قرمز) قله جذب نسبت به حالتی که نانوذرات در هوا هستند، تقریباً ۱۷۰ نانومتر است [۸].

هنگامی که فلزات نجیب در مجاورت یک ماده نیمرسانا قرار می‌گیرند، یک ناحیه بار فضایی در مرز فلز-نیمرسانا ایجاد می‌شود که اصطلاحاً به پیوندگاه شاتکی موسوم است [۹]. ایجاد این پیوندگاه در لایه نقره-کلرید نقره که تحت تابش نور است، سبب انتقال الکترون‌ها از نانوذرات نقره برانگیخته به کلرید نقره می‌شود. این انتقال بار در تغییر اندازه نانوذرات نقره و پدیدار شدن اثر فوتوكرومیسم چندرنگی در لایه نقره-کلرید نقره مؤثر است [۶].

هنگامی که لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره تحت تابش پرتو قطبیده خطی و تکفام لیزر قرار می‌گیرد، همزمان با پدیدار شدن اثر فوتوكرومیسم چندرنگی، نانوذرات نقره در امتداد قطبش نور به خط می‌شوند و یک ساختار ناهمسانگرد



شکل ۱، (الف) بیناب فوتوالکترون پرتو ایکس و (ب) پراش پرتو ایکس، مربوط به لایه نازک نقره-کلرید نقره بر زیرلایه شیشه‌ای.

آلدگی‌های هیدروکربنی دستگاه است.

روش دیگر برای تشخیص ترکیب شیمیایی لایه انباسته شده بر سطح شیشه، استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) است. در این روش، علاوه بر تشخیص ترکیبات شیمیایی، ساختار بلوری ترکیب را نیز می‌توان تشخیص داد. برای اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس لایه نازک نقره-کلرید نقره، از دستگاه پراش پرتو ایکس ریگاکو اولتیما iv^۱ در بازه تغییرات زاویه‌ای ۹۰° تا ۱۰° درجه برای لایه نازک نقره-کلرید نقره بر زیرلایه شیشه‌ای استفاده شده است. با وجود ضخامت کم لایه کلرید نقره، در شکل ۱. ب قله مشخصه بلور مکعبی کلرید نقره در ۲۸/۰ درجه، ۳۲/۴ درجه و ۴۶/۳ درجه، به ترتیب، مربوط به صفحات (111)، (200) و (220) در نمودار پراش پرتو ایکس قابل تشخیص است. اما قله‌های مربوط به بلور نقره به خوبی دیده نمی‌شود که دلیل آن اندازه و تراکم اندک نقره در سطح نمونه است.

۲. نوردهی نمونه

به منظور نوردهی لایه نازک نقره-کلرید نقره و بررسی پدیده‌های فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی از لیزرها پیوسته-موج (cw) که پرتو آن با کمک قطبشگر گلان-تیلور (Thorlabs: GT10-A) به طور خطی قطبیده شده است، استفاده می‌شود. لیزرها مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از لیزر هلیوم-ئئون با توان ۳۰ میلی‌وات و طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر، لیزر دیودی قرمز با توان ۴/۵ میلی‌وات و طول موج ۶۳۵ نانومتر و لیزر دیودی سبز با توان ۴/۵ میلی‌وات (Thorlabs: CPS635)

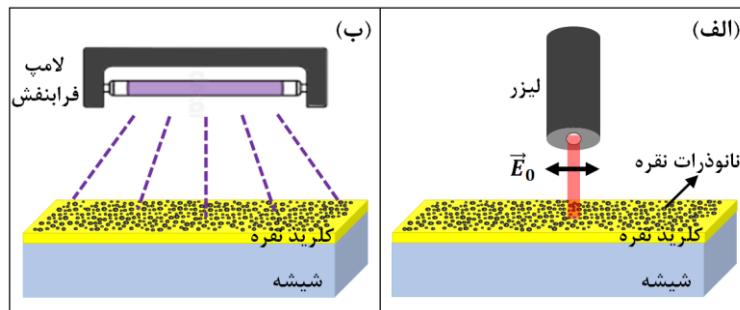
۲. جزئیات تجربی

۲.۱. آماده‌سازی نمونه اولیه

لایه نازک نقره-کلرید در دو مرحله لایه‌نشانی متوالی بر لام شیشه‌ای تمیز به روش تبخیر حرارتی در خلا^۲ با فشار 5×10^{-5} میلی‌بار انجام می‌شود. در مرحله اول، پودر سفید رنگ کلرید نقره در بوته مولیبدن تبخیر می‌شود و با آهنگ تقریبی سه آنگسترم بر ثانیه روی شیشه با ضخامت ۵۰ نانومتر انباسته می‌شود. متعاقباً، بدون شکست خلا، لایه ۱۰ نانومتری نقره بر لایه کلرید نقره با آهنگ نیم آنگسترم بر ثانیه انباسته می‌شود. لایه ۱۰ نانومتری نقره در دمای اتاق به آهستگی پیوستگی خود را از دست می‌دهد و به نانوذرات نقره با اندازه بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر تبدیل می‌شود.

برای بررسی و تحلیل ترکیب شیمیایی لایه انباسته شده بر سطح شیشه از بیناب سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده می‌شود. برای این منظور از دستگاه XPS/UVS-SPECS که مجهز به تحلیلگر PHOIBOS 150 با وضوح تشخیص زیر یک الکترون ولت است، استفاده شده است. در شکل ۱. الف بیناب فوتوالکترون پرتو ایکس لایه نازک نقره-کلرید نقره بر زیرلایه شیشه‌ای در بازه انرژی پیوند از صفر تا ۱۰۰۰ الکترون ولت نشان داده شده است. عناصر اصلی لایه نازک نقره-کلرید نقره که عبارتند از نقره (Ag) و کلر (Cl) به خوبی قابل تشخیص هستند. عناصر تشکیل دهنده زیرلایه شیشه‌ای، سیلیسیم (Si) و اکسیژن (O) نیز در بیناب فوتوالکترون پرتو ایکس مشاهده می‌شوند. وجود عنصر کربن (C) و مقداری از عنصر اکسیژن (O) در بیناب فوتوالکترون پرتو ایکس ناشی از

^۱. Rigaku ultima iv



شکل ۲. لایه نقره-کلرید نقره بر زیرلایه شیشه‌ای تحت تابش (الف) پرتو لیزر و (ب) پرتوهای لامپ فرابنفش.

لایه کلرید نقره که بسیار کوچک‌تر از طول همدوسی پرتو لیزر است، پرتو منتشر شده در این لایه نیز همچنان همدوس است. پرتو منتشر شده در لایه موج‌گیری کلرید نقره و پرتو نور فرودی لیزر، که هر دو همدوس هستند و راستای قطبش یکسانی دارند، تداخل می‌کنند و فریزهای تاریک و روشن در راستای قطبش در لایه کلرید نقره ایجاد می‌کنند [۱۴]. اگر از چشممه‌های ناهمدوس برای نوردهی لایه نازک نقره-کلرید نقره استفاده شود، به دلیل طول همدوسی بسیار کوچک این چشممه‌ها، نقش تداخل با نمایانی بسیار کمی تشکیل می‌شود [۱۱].

نانوذرات نقره برانگیخته شده در فریزهای روشن نقش تداخل با بلورهای کلرید نقره تبادل یون نقره و الکترون انجام می‌دهند. بنابراین، نانوذرات نقره که در قسمت روشن نقش تداخل قرار دارند، به مرور از بین می‌روند و نانوذرات دیگری با اندازه و شکل جدید در قسمت تاریک نقش تداخل به وجود می‌آیند. گویا نانوذرات نقره در فریزهای روشن نقش تداخل حل می‌شوند و فریزهای تاریک نقش تداخل رشد می‌کنند [۱۵] و [۱۶]. در بخش بعد نشان داده می‌شود که اندازه، شکل و فاصله بین-ذره‌ای نانوذرات پدیدار شده در فریزهای تاریک نقش تداخل به گونه‌ای است که طول موج تشدید پلاسمون سطحی آنها با طول موج نور فرودی متفاوت است [۶].

۳. نتایج و بحث

۳.۱. اثر مدت زمان نوردهی بر پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی

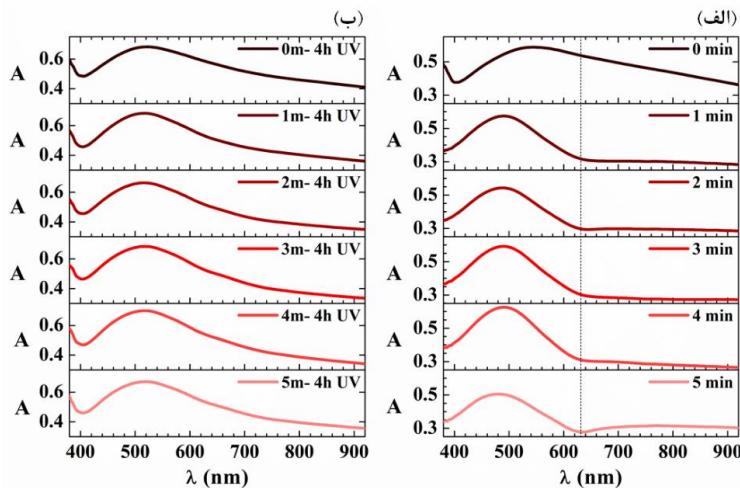
برای بررسی پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی در لایه نیمه‌شفاف

و طول موج ۵۳۲ نانومتر (Thorlabs: CPS532). پرتو لیزر به طور عمودی بر سطح نمونه تابیده می‌شود. قطر پرتو لیزر حدود دو میلی‌متر است. در شکل ۲. الف طرحواره لایه نقره-کلرید نقره بر زیرلایه شیشه‌ای که تحت تابش عمودی پرتو لیزر است، نشان داده شده است. ناحیه نوردهی شده، رنگی مشابه رنگ پرتو لیزر به خود می‌گیرد.

پس از نوردهی نمونه با طول موج‌های مختلف لیزری در مدت زمان‌های متوالی مختلف، به منظور حذف اثر نوردهی از لامپ فرابنفش با مدل B-100AP با توان ۱۰۰ وات و طول موج ۳۶۵ نانومتر استفاده می‌شود که به طرحواره آن در شکل ۲. ب نشان داده شده است. پرتوهای لامپ فرابنفش با چشم قابل مشاهده نیست.

هنگامی که لایه نازک نقره-کلرید نقره تحت تابش پرتو قطبیله خطی لیزر قرار می‌گیرد، بخشی از پرتو نور فرودی که به طور عمود بر سطح تابیده شده است، توسط نانوذرات نقره پراکنده می‌شود. با توجه به این که ابعاد نانوذرات از طول موج نور فرودی بسیار کوچک‌تر است، پراکنده‌گی از نوع ریلی است و قطبش پرتو پراکنده شده در راستای قطبش پرتو فرودی باقی می‌ماند. پرتوهای پراکنده شده که شرط بازتاب کلی در سطح مرزی کلرید نقره-هوا را برآورده می‌کنند، در لایه کلرید نقره منتشر می‌شوند. راستای انتشار پرتو نور در لایه کلرید نقره عمود بر راستای قطبش و راستای انتشار پرتو لیزر فرودی است [۱۳].

لایه کلرید نقره با ضخامت ۵۰ نانومتر یک موج‌گیر نامتقارن است که تنها مد الکتریکی عرضی مرتبه صفرم (TE₀) از پرتوهای مرئی می‌تواند در آن منتشر شود. به دلیل ضخامت کم



شکل ۳. مقایسه بیناب جذب نمونه نقره-کلرید نقره (الف) قبل و بعد از نوردهی توسط لیزر در مدت زمان ۱-۵ دقیقه، سپس (ب) تمام نمونه‌های قسمت (الف) چهار ساعت تحت تابش لامپ فرابنفش قرار گرفته‌اند.

نمونه جذب کمتری دارد؛ به همین دلیل نمونه به رنگ قرمز دیده می‌شود. با افزایش زمان نوردهی، قله جذب در طول موج ۵۰۰ نانومتر بلندتر می‌شود و نمونه قرمزتر به نظر می‌رسد. بعد از پنج دقیقه نوردهی، فرورفتگی بیناب جذب در طول موج پرتو لیزر $632/8$ نانومتر) متوجه‌تر و رنگ نمونه به رنگ پرتو لیزر نزدیک‌تر می‌شود.

پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی، تنها رنگ‌پذیری مواد فوتوكرومیک نیست، بلکه باید ویژگی بازگشت‌پذیری رنگ نیز در نمونه وجود داشته باشد. به همین منظور، نمونه‌های نوردهی شده با لیزر هلیوم-نئون، به مدت چهار ساعت تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفتند و نتایج آن در شکل ۳. ب نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها بعد از نوردهی با پرتو فرابنفش، بیناب جذب یکسانی دارند و فرورفتگی در طول موج $632/8$ نانومتر کاملاً از بین رفته است. پس از تابش پرتو فرابنفش، بیناب جذب نمونه‌ها تقریباً مشابه نمونه اولیه قبل از هر گونه نوردهی است، با این تفاوت که قله جذب آن اندکی جابه‌جا شده و تقریباً در ۵۲۰ نانومتر قرار گرفته است. پنهانی بیناب جذب نمونه‌ها بعد از تابش پرتو فرابنفش نسبت به حالت نورخورده اندکی کاهش یافته است. همچنین، ارتفاع قله جذب نمونه‌های نوردهی شده با پرتو فرابنفش در شکل ۳. ب نسبت به نمونه‌های شکل ۳. الف افزایش یافته است.

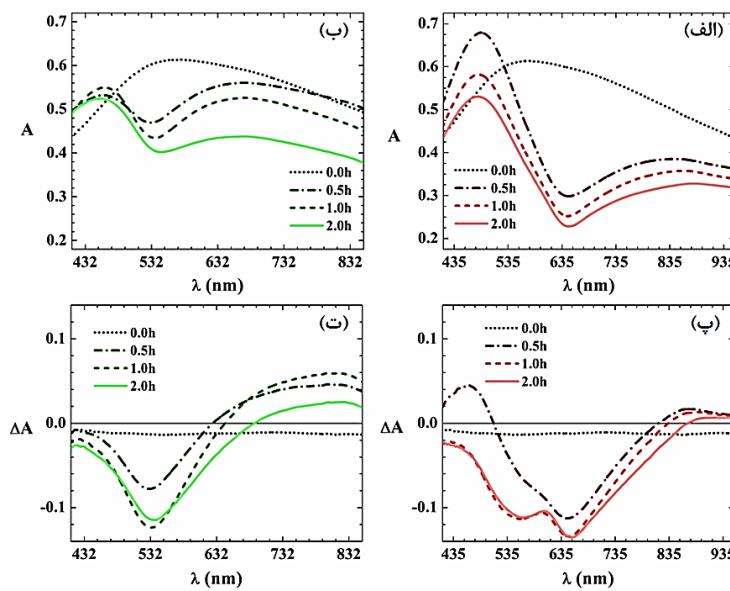
نقره-کلرید نقره، بیناب جذب نمونه قبل و بعد از تابش لیزر اندازه‌گیری و مقایسه می‌شود. بیناب جذب نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفوتومتر مدل زیس^۱ MMS1 مجهز به لامپ هالوژن با تفکیک طیفی سه نانومتر اندازه‌گیری شده است. شدت نور جذب شده یا اصطلاحاً چگالی اپتیکی از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۷]:

$$A = -\ln(T/T_0), \quad (1)$$

که T شدت نور عبوری از نمونه مورد بررسی و T_0 شدت نور عبوری از نمونه مرجع است که در این پژوهش شیشه لام تمیز در نظر گرفته شده است.

نمونه در مدت زمان‌های یک تا پنج دقیقه با فاصله زمانی یک دقیقه تحت تابش لیزر هلیوم-نئون قرار می‌گیرد. طبق شکل ۳. الف، نمونه قبل از نوردهی بیناب جذب پهنی در ناحیه مرئی دارد و قله آن در نزدیکی ۵۰۰ نانومتر است. در دقیقه اول تابش لیزر، قله جذب جایه‌جایی به سمت طول موج کمتر (جایه‌جایی-آبی) دارد و در نزدیکی ۵۲۰ نانومتر قرار می‌گیرد. همچنین، در طول موج $632/8$ نانومتر که با خطچین مشخص شده است و طول موج‌های بالاتر از آن، با تابش نور لیزر هلیوم-نئون فرورفتگی در بیناب جذب ایجاد شده است. در محل فرورفتگی که ناحیه قرمز بیناب نور مرئی است،

^۱. Zeiss



شکل ۴. منحنی‌های جذب لایه نقره-کلرید نقره پیش و پس از نوردهی در بازه‌های زمانی نیم ساعت، یک ساعت و دو ساعت توسط (الف) لیزر دیودی قرمز با طول موج ۶۳۵ نانومتر و (ب) لیزر دیودی سبز با طول موج ۵۳۲ نانومتر. بیناب دوفامی خطی نمونه‌های نوردهی شده در بازه‌های زمانی مختلف توسط (پ) لیزر دیودی قرمز و (ت) لیزر دیودی سبز.

فرورفتگی در طول موج مشخصهٔ پرتو لیزر در بیناب جذب سبب شفاف شدن نمونه در آن ناحیهٔ بینایی و در نتیجهٔ تغییر رنگ نمونه به رنگی مشابه پرتو لیزر می‌شود. چنین رفتاری در نمونه، پدیدهٔ فوتوكرومیسم چندرنگی است. با افزایش زمان نوردهی، فرورفتگی منحنی جذب عمیق‌تر می‌شود. ارتفاع منحنی جذب نمونه‌هایی که به مدت دو ساعت نوردهی شده‌اند، در کل بیناب جذب کاهش یافته است که سبب گرایش رنگ نمونه به سفیدی می‌شود.

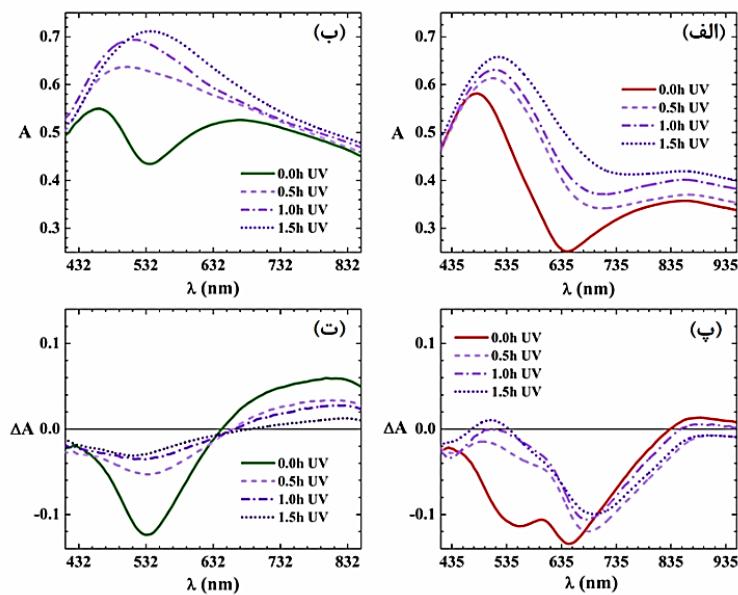
در شکل‌های ۴. پ و ۴. ت، به ترتیب، بیناب دوفامی خطی برای نمونه‌های تحت تابش لیزرهای قرمز و سبز در بازه‌های زمانی مختلف نشان داده شده‌اند. منحنی دوفامی خطی نمونه نور نخورده که با نقطه‌چین مشکی نشان داده شده است، یک خط ثابت با مقدار ناچیز $0^{\circ}/0^{\circ}$ و از مرتبهٔ خطای اندازه‌گیری است. در نمونه‌های تحت تابش پرتو قطبیده لیزر، منحنی دوفامی خطی در نزدیکی طول موج لیزر غیرصفر است که نشان دهندهٔ القاء ناهمسانگردی در نمونه است. با افزایش زمان نوردهی از نیم ساعت به یک ساعت، اندازهٔ دوفامی خطی به ویژه در طول موج مشخصهٔ لیزر افزایش می‌یابد. اما، با

۳.۲. اثر مدت زمان نوردهی بر پدیدهٔ القاء ناهمسانگردی

به منظور ایجاد ناهمسانگردی در لایهٔ نازک نقره-کلرید نقره، نمونه تحت تابش پرتو قطبیده خطی لیزرهای دیودی قرمز و سبز، به طور جداگانه، قرار داده می‌شود. پس از نوردهی نمونه در مدت زمان‌های نیم ساعت، یک ساعت و دو ساعت، بیناب جذب با کمک نور قطبیده خطی در دو راستا، موازی با قطبش نور فرودی (A_{\parallel}) و عمود بر راستای قطبش نور فرودی (A_{\perp})، اندازه‌گیری می‌شود. در محیط‌های ناهمسانگرد، بیناب‌های جذب در دو راستای مختلف، متفاوت هستند. اختلاف بیناب جذب در دو راستای متعامد اصطلاحاً به دوفامی خطی موسوم است و به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۴]:

$$\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}, \quad (2)$$

بیناب جذب نمونه‌های تحت تابش لیزرهای دیودی قرمز با طول موج ۶۳۵ و لیزر دیودی سبز با طول موج ۵۳۲ نانومتر، به ترتیب، در شکل‌های ۴. الف و ۴. ب نشان داده شده‌اند. منحنی جذب نمونه نور نخورده با نقطه‌چین مشکی نیز رسم شده است که با نمودارهای جذب نمونه‌های تحت تابش لیزر مقایسه شود.



شکل ۵. منحنی‌های جذب و دوفامی خطی نمونه نقره-کلرید نقره که یک ساعت با لیزر نوردهی شده است و سپس با پرتو فرابنفش در بازه‌های زمانی نیم ساعت، یک ساعت و یک و نیم ساعت. (الف) منحنی‌های جذب نمونه تحت تابش لیزر دیودی قرمز، (ب) منحنی‌های جذب نمونه تحت تابش لیزر دیودی سبز، (پ) منحنی‌های دوفامی خطی نمونه تحت تابش لیزر دیودی قرمز و (ت) منحنی‌های دوفامی خطی نمونه تحت تابش لیزر دیودی سبز.

تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفته است، فرورفتگی در طول-موج ۵۳۲ نانومتر کاملاً از بین رفته است؛ در حالی که در شکل ۵. الف نمونه نوردهی شده با لیزر قرمز، پس از تابش پرتو فرابنفش، فرورفتگی در طول موج ۶۳۵ نانومتر به سمت طول-موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است و با افزایش زمان نوردهی فرورفتگی به آهستگی از بین می‌رود. برای حذف کامل فرورفتگی باید نوردهی به مدت طولانی‌تری ادامه داشته باشد.

برای این مورد، نوردهی را چهار ساعت ادامه داده‌ایم.

برای برآورد کردن میزان بازگشت‌پذیری اثر فوتوكرومیسم چند رنگی در لایه نقره-کلرید نقره، نمودارهای جذب نمونه‌های تحت تابش لیزرهای دیودی قرمز و سبز که در بازه‌های زمانی مختلف تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفته‌اند، تحلیل شده اند و نتایج آن در جدول ۱ با نمونه نوردهی نشده با لیزر (نمونه خام) مقایسه شده است.

در جدول ۱ نشان داده است که نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی قرمز، پس از این که تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفت، ارتفاع فرورفتگی ایجاد شده با تابش لیزر افزایش

افزایش زمان نوردهی به دو ساعت، دوفامی خطی و ناهمسانگردی ساختار بهبود پیدا نمی‌کند.

نمودارهای شکل ۴ نشان می‌دهند، پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی به طور همزمان در لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره رخ می‌دهند. نوردهی طولانی‌تر نمونه با لیزر، این پدیده‌ها را بهبود نمی‌بخشد. مدت زمان بهینه نوردهی نمونه با لیزرهای دیودی کم-توان (۴/۵ میلی‌وات) تقریباً یک ساعت است. برای حذف هر دو اثر ایجاد شده در نمونه‌ها، آنها را تحت تابش پرتو لامپ فرابنفش در بازه‌های زمانی مختلف قرار می‌دهیم.

در شکل ۵. الف و ۵. ب، به ترتیب، بیناب جذب نمونه‌ای که یک ساعت با لیزر دیودی قرمز و لیزر دیودی سبز نوردهی شده بودند نشان داده شده است. سپس، این نمونه‌ها با پرتو فرابنفش در بازه‌های زمانی نیم ساعت، یک ساعت و یک و نیم ساعت نوردهی شده‌اند. تابش پرتو فرابنفش سبب پرشدن فرورفتگی در بیناب جذب نمونه‌ها شده است. طبق شکل ۵. ب نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی سبز، پس از این که

جدول ۱. تحلیل نمودار جذب نمونه‌های نقره-کلرید نقره که یک ساعت با لیزر نوردهی شده‌اند، سپس تحت تابش پرتو پرتو فرابینفشن در بازه‌های زمانی مختلف قرار گرفته‌اند. جهت مقایسه، منحنی جذب نمونه خام نقره-کلرید نقره، قبل از نوردهی با پرتو لیزر نیز تحلیل شده است.

| نمونه تحت تابش لیزر دیودی قرمز | نمونه تحت تابش | مدت نوردهی با پرتو فرابینفشن (ساعت) |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| ارتفاع قله طول موج قله (نانومتر) | ارتفاع فرورفتگی فرورفتگی (نانومتر) | ارتفاع قله طول موج قله (نانومتر) |
| ۰/۵۵ | ۴۶۴ | ۰/۲۵ |
| ۰/۶۴ | ۵۰۲ | ۰/۳۴ |
| ۰/۶۹ | ۵۰۹ | ۰/۳۷ |
| ۰/۷۱ | ۵۳۸ | ۰/۴۱ |
| - | - | ۰/۴۲ |
| ۰/۶۷ | ۵۷۵ | - |
| | | نمونه خام |

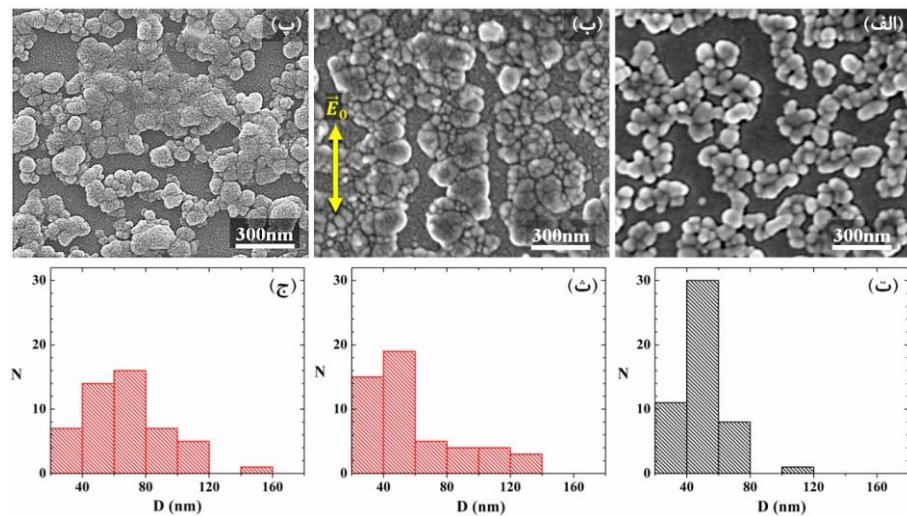
شده با لیزر سبز با طول موج ۵۳۲ نانومتر نشان داده شده است. این نمونه نیز در بازه‌های زمانی نیم ساعت، یک ساعت و یک و نیم ساعت تحت تابش پرتو فرابینفشن قرار گرفته است. در این نمونه، بعد از نوردهی با پرتو فرابینفشن، دوفامی خطی به شدت کاهش می‌یابد. با افزایش زمان نوردهی، مقدار دوفامی خطی در طول موج مشخصه لیزر کاهش می‌یابد.

رفتار فوتوكرومیسم چندرنگی و ناهمسانگردی در لایه‌های نازک نقره-کلرید نقره تحت تابش لیزر را با بررسی بیناب جذب آنها تفسیر کردیم. تغییرات بیناب جذب پس از نوردهی نمونه‌ها ناشی از تغییرات اندازه، شکل و فاصله بین-ذره‌ای نانوذرات نقره است که منجر به تغییر در تشید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره و بیناب جذب آنها می‌شود [۱۸ و ۱۹]. در شکل‌های ۶. الف، ۶. ب و ۶. پ تصاویر سطح نمونه نوردهی نشده، نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی قرمز و نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی قرمز و سپس لامپ فرابینفشن، به ترتیب، نشان داده شده‌اند. این تصاویر با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شده و ذرات نشان داده شده، نانوذرات نقره در سطح نمونه هستند. نمودارهای توزیع اندازه نانوذرات نقره با اندازه‌گیری قطر (D)

می‌یابد و به سمت طول موج‌های بلند در ناحیه فروسرخ جابه‌جا می‌شود تا به آهستگی از بین برود. مکان قله جذب این نمونه‌ها و ارتفاع آنها نیز با افزایش زمان نوردهی با پرتو فرابینفشن به نمونه خام نزدیک‌تر می‌شود که گواه بر بازگشت‌پذیری آن است. برای نمونه تحت تابش لیزر دیودی سبز در نیم ساعت ابتدایی تابش پرتو فرابینفشن، فرورفتگی ناشی از تابش لیزر از بین می‌رود. با ادامه نوردهی با پرتو فرابینفشن، قله جذب این نمونه به سمت طول موج‌های بلند جابه‌جا می‌شود و به قله جذب نمونه خام در ۵۷۵ نانومتر نزدیک می‌شود.

منحنی‌های دوفامی خطی نمونه نوردهی شده با لیزر قرمز با طول موج ۶۳۵ نانومتر در شکل ۵. پ نشان داده شده است. این نمونه در بازه‌های زمانی نیم ساعت، یک ساعت و یک و نیم ساعت تحت تابش پرتو فرابینفشن قرار گرفته است. میزان دوفامی خطی در این نمونه، با افزایش زمان نوردهی با پرتو فرابینفشن، کاهش می‌یابد؛ اما کاملاً از بین نمی‌رود. بنابراین، ناهمسانگردی همچنان در نمونه وجود دارد و با افزایش زمان نوردهی با پرتو فرابینفشن، مقدار بیشینه دوفامی خطی به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود.

در شکل ۵. ت منحنی‌های دوفامی خطی نمونه نوردهی



شکل ۶. تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) نمونه نوردهی نشده، (ب) نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی قرمز و (پ) نمونه نوردهی شده با لامپ فرابینفس. نمودار توزیع اندازه نانوذرات نقره (ت) مربوط به تصویر (الف)، (ث) مربوط به تصویر (ب) و (ج) مربوط به تصویر (پ).

که ابتدا با لیزر دیودی قرمز به مدت یک ساعت نوردهی شده است، سپس یک و نیم ساعت تحت تابش پرتو فرابینفس قرار گرفته است. در این شکل نانوذرات نقره به خط نیستند.

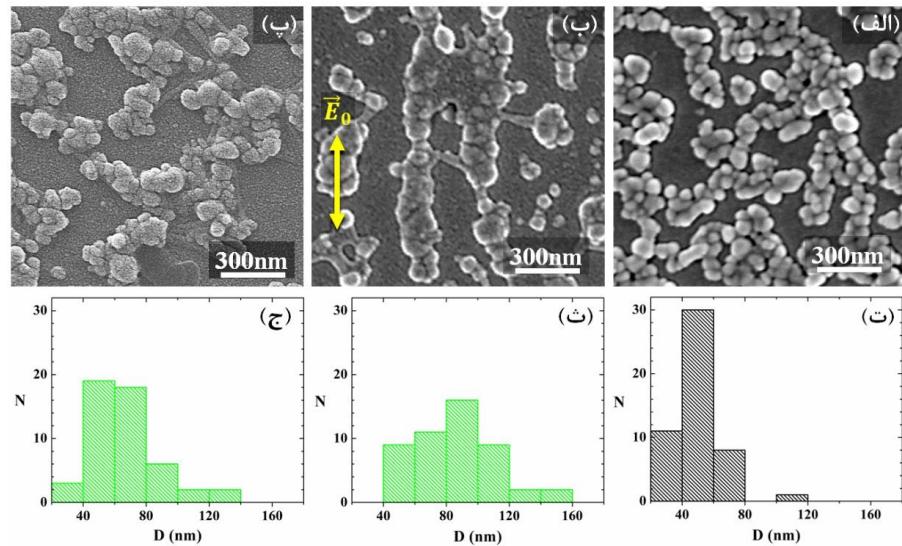
همچنین، نمودار توزیع اندازه نانوذرات نقره شکل ۶. پ در شکل ۶. ج نشان داده شده است. پس از تابش پرتو فرابینفس، اندازه نانوذرات نقره تغییر کرده است. با تابش پرتو فرابینفس، اندازه متوسط نانوذرات تقریباً ۶۶ نانومتر است. افزایش اندازه متوسط نانوذرات نقره پس از تابش پرتو فرابینفس، همان طور که در شکل ۵. الف نشان داده شده است، سبب جایگزینی قله جذب به سمت طول موج بلندتر، یعنی از ۴۸۵ نانومتر به ۵۳۰ نانومتر، می‌شود.

در شکل ۷. الف تصویر سطح نمونه نوردهی نشده مجدداً نشان داده شده است. تصویر سطح نمونه تحت تابش لیزر دیودی سیز با پرتو قطبیده خطی به مدت یک ساعت، در شکل ۷. ب نشان داده شده است. به خط شدن نانوذرات در راستای قطبش پرتو لیزر سبب القای ناهمسانگردی در نمونه می‌شود که در شکل ۷. ب به طور واضح نشان داده شده است. هنگامی که این نمونه به مدت یک و نیم ساعت تحت تابش پرتو فرابینفس قرار می‌گیرد، ناهمسانگردی القاء شده در

پنجاه نانوذره ($N=50$) از تصاویر شکل ۶. الف، ۶. ب و ۶. پ به ترتیب در شکل ۶. ت، شکل ۶. ث و ۶. ج نشان داده شده‌اند.

در نمونه نوردهی نشده در شکل ۶. الف، تابع توزیع اندازه نانوذرات نقره در شکل ۶. ت نشان می‌دهد که متوسط اندازه نانوذرات ۵۳ نانومتر است و توزیع نسبتاً تیزی دارد. نانوذرات نقره در نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی قرمز با پرتو قطبیده خطی به مدت یک ساعت، در امتداد قطبش پرتو فروندی (\vec{E}_0) به خط شده‌اند که در شکل ۶. ب به وضوح نشان داده شده است. اندازه متوسط نانوذرات نقره در این تصویر تقریباً ۵۸ نانومتر است. نمودار جذب این نمونه در شکل ۴. الف نشان داده شده است. در نمودار جذب این نمونه، دو قله جذب وجود دارد؛ قله جذب در طول موج کوتاه‌تر، حدود ۴۸۵ نانومتر، مربوط به نانوذرات کوچک‌تر است و ارتفاع بیشتری نسبت به قله جذب در طول موج بلندتر، ۸۶۰ نانومتر، که مربوط به نانوذرات درشت‌تر است، دارد. بنابراین، نمودار توزیع اندازه شکل ۶. ث رفتار اپتیکی نمونه در شکل ۴. الف را به خوبی تفسیر می‌کند.

شکل ۶. پ تصویر نانوذرات نقره نمونه‌ای را نشان می‌دهد



شکل ۷. تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) نمونه نوردهی نشده، (ب) نمونه نوردهی شده با لیزر دیودی سبز و (پ) نمونه نوردهی شده با لیزر با لامپ فرابینفشن. نمودار توزیع اندازه نانوذرات نقره (ت) مربوط به تصویر (الف)، (ث) مربوط به تصویر (الف)، (ب) و (ج) مربوط به تصویر (پ).

۳. ساز و کار تغییر اندازه نانوذرات نقره تحت تابش

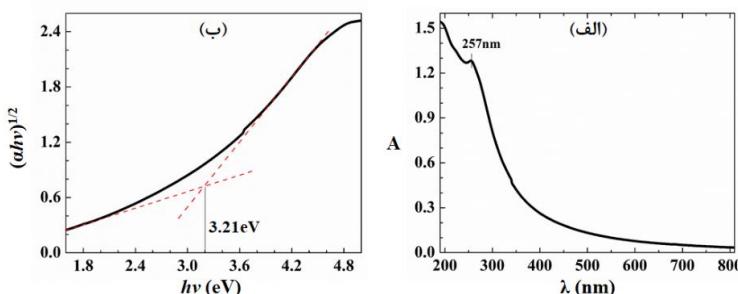
نور مرئی و فرابینفشن

با تابش پرتو لیزر به سطح لایه نازک نقره-کلرید نقره، نانوذرات نقره‌ای که طول موج تشدید پلاسمون سطحی آنها با طول موج پرتو لیزر فرودی یکسان است، برانگیخته می‌شوند. نانوذرات نقره برانگیخته که در تماس مستقیم با کلرید نقره هستند، تحت تابش نور مرئی لیزر الکترون خود را از دست می‌دهند؛ زیرا حضور کلرید نقره در مجاورت نانوذرات نقره سبب اصلاح تراز فرمی نقره و ایجاد سد شاتکی می‌شود [۲۰]. پلاسمون‌های برانگیخته شده توسط نور مرئی در نانوذرات نقره، الکترون‌های پر انرژی که به الکترون‌های داغ موسوم است، ایجاد می‌کنند [۹]. الکترون‌های داغ می‌توانند از سد شاتکی عبور کنند. تعدادی از این الکترون‌ها از سطح مشترک نقره با کلرید نقره به داخل بلور کلرید نقره تزریق می‌شوند [۴ و ۶]. یون‌های نقره نیز از سطح نانوذرات نقره آزاد می‌شوند و به لایه کلرید نقره نفوذ می‌کنند. بنابراین، اندازه نانوذرات نقره برانگیخته شده توسط لیزر کاهش می‌یابد [۲۱ و ۲۲]. موج پرتو نور فرودی در برانگیختگی پلاسمون‌های سطحی و تغییر اندازه نانوذرات نقره، مؤثر است؛ در حالی که همدوسی پرتو نور فرودی در این زمینه

نمونه مطابق آنچه در شکل ۷. پ نشان داده شده است، از بین می‌رود.

نمودارهای توزیع اندازه مربوط به شکل ۷. الف، ۷. ب و ۷. پ به ترتیب در شکل ۷. ت، ۷. ث و شکل ۷. ج نشان داده شده‌اند. اندازه متوسط نانوذرات نقره بعد از تابش لیزر سبز، ۸۷ نانومتر است و قله جذب مربوط به آن چنانچه در شکل ۴. ب نشان داده شده است تقریباً در ۶۷۰ نانومتر است. با تابش پرتو فرابینفشن این نمونه، اندازه متوسط نانوذرات نقره به ۶۵ نانومتر کاهش پیدا می‌کند و قله جذب آن، مطابق شکل ۵. ب، به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر، به طول موج ۵۳۰ نانومتر، جایه‌جا می‌شود.

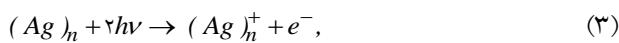
نتیجه جالب توجه این است که مستقل از این که نمونه نقره-کلرید نقره با چه لیزری نوردهی شده باشد و اندازه متوسط نانوذرات نقره چقدر باشد، پس از تابش پرتو فرابینفشن به لایه نازک نقره-کلرید نقره، اندازه متوسط نانوذرات تقریباً ۶۵ نانومتر است و قله جذب مشخصه آن تقریباً در ۵۳۰ نانومتر است. در شکل ۳. ب نیز که مربوط به نمونه نقره-کلرید نقره تحت تابش پرتو فرابینفشن، پیش و پس از تابش لیزر هلیوم-نئون است، قله جذب در ۵۳۰ نانومتر است.



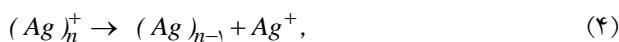
شکل ۸ (الف) بیناب جذب لایه نازک کلرید نقره (ب) نمودار تاک لایه نازک کلرید نقره برای تعیین گاف انرژی غیرمستقیم.

ناحیه مرئی تقریباً شفاف است، در ناحیه فرابنفش جذب شدیدی دارد. با استفاده از بیناب جذب لایه نازک کلرید نقره، می‌توان گاف انرژی آن را به دست آورد. برای تعیین گاف انرژی غیرمستقیم لایه نازک کلرید نقره از نمودار تاک در شکل ۸ ب استفاده شده است که α ضریب جذب نمونه و $h\nu$ انرژی فوتون‌ها است [۲۶]. بر اساس نمودار شکل ۸ ب انرژی گاف غیرمستقیم لایه نازک کلرید نقره، حدود $3/21$ الکترون ولت (≈ 386 نانومتر) است. بنابراین با تابش پرتو فرابنفش به کلرید نقره، الکترون‌ها از تراز ظرفیت کلرید نقره به تراز رسانش گذار می‌کنند. از آنجایی تراز فرمی نانوذرات نقره پایین‌تر از تراز رسانش کلرید نقره است، الکترون‌های برانگیخته از تراز رسانش کلرید نقره به نانوذرات نقره منتقل می‌شوند [۲۷].

نانوذرات نقره که از n اتم تشکیل شده‌اند، در یک فرایند دو فotonی که در رابطه زیر نشان داده شده است، الکtron خود را از دست داده‌اند [۲۴]



یون‌های نقره باقی مانده، تحت فرایند زیر به نانوذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شوند [۲۴]



یون نقره ایجاد شده (Ag^+) با جذب الکترون از لایه کلرید نقره به رادیکال‌های نقره (Ag^0) تبدیل می‌شوند. فرایندهای بیان شده در روابط (۳) و (۴) به طور زنجیروار ادامه پیدا می‌کنند تا تکه شدن نوری در خوش‌های نقره رخ دهد [۲۴].

با تابش پرتو فرابنفش، مولکول‌های کلرید نقره تجربه

بی تأثیر است [۱۱].

با افزایش زمان نوردهی با لیزر، تعدادی بیشتری از یون‌های نقره از نانوذرات بر انگیخته جدا می‌شوند و جایگزین یون‌های نقره در بلور کلرید نقره می‌شوند [۶]. این فرایند تا زمانی ادامه می‌یابد که اختلاف طول موج تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات نقره با طول موج پرتو لیزر فرودی، زیاد شود. از طرف دیگر، الکترون‌های منتقل شده به داخل لایه کلرید نقره، با یون‌های نقره آزاد شده از بلور کلرید نقره برانگیخته ترکیب می‌شوند و رادیکال‌های نقره (Ag°) ایجاد می‌کنند. رادیکال‌های نقره به نانوذرات برانگیخته نشده نقره می‌چسبند و نانوذرات نقره بزرگ‌تری ایجاد می‌کنند. همچنین، این امکان وجود دارد که رادیکال‌های نقره با هم ترکیب شوند و نانوذرات کوچکی ایجاد کنند [۲۳]. با افزایش بیشتر زمان نوردهی، نانوذرات نقره متراکم می‌شوند و خوش‌های نقره با ابعاد بیش از ۱۰۰ نانومتر ایجاد می‌کنند. در خوش‌های بزرگ نقره تشدید پلاسمون سطحی و جذب در ناحیه مرئی رخ نمی‌دهد. به همین دلیل در نمودارهای شکل ۴. الف و شکل ۴. ب برای نمونه‌هایی که به مدت دو ساعت توسط لیزر نوردهی شده بودند، ارتفاع بیناب جذب کاهش می‌یابد.

هنگامی که نانوذرات نقره تحت تابش پرتو فرابنفش قرار می‌گیرند، دو فرایند مختلف در لایه نقره-کلرید نقره رخ می‌دهد که عبارتند از تکه شدن نوری نانوذرات درشت نقره [۲۴] و دیگری رشد نانوذرات نقره کوچک در لایه نیم‌رسانا [۲۵] که در ادامه توضیح می‌دهیم.

با توجه به شکل ۸. الف، لایه نازک کلرید نقره که در

بیشتر زمان نوردهی این مقدار کاهش می‌یابد. برای حذف پدیده رنگ‌پذیری لایه نازک نقره-کلرید نقره، از تابش پرتو فرابنفش استفاده می‌شود. با افزایش زمان نوردهی با پرتو فرابنفش شفافیت‌های ایجاد شده در طول موج مشخصه لیزر، از بین می‌رود و ارتفاع بیناب جذب در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. دو فامی خطی ایجاد شده با تابش پرتو فرابنفش به آهستگی از بین می‌رود که این اثر امکان استفاده از این ساختارها برای دزیمتری پرتو فرابنفش را فراهم می‌کند.

لایه نازک نقره-کلرید نقره یک ساختار فلز-نیمرسانا است که تبادل الکترون و یون نقره بین فلز و نیمرسانا تحت تابش نور مرئی و فرابنفش، سبب بروز پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء ناهمسانگردی در این لایه می‌شود. ساز و کار تبادل بار بین نقره و کلرید نقره به طول موج نور فرودی بستگی دارد. با تابش پرتو مرئی، الکترون‌های داغ تمایل دارند که از نانوذرات نقره به کلرید نقره منتقل شوند؛ در حالی که با تابش پرتو فرابنفش، الکترون‌ها از کلرید نقره به نانوذرات نقره منتقل می‌شود.

۵. سپاس‌گزاری

نویسنده مقاله از جناب آقای دکتر داریوش وشائی، برای بیناب‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس بسیار سپاس‌گزار است.

می‌شوند. یون‌های نقره در بلور کلرید نقره الکترون تولید شده در رابطه (۳) را جذب می‌کنند و به رادیکال‌های نقره تبدیل می‌شوند. بنابراین با تابش پرتو فرابنفش، نانوذرات نقره جدیدی در کلرید نقره تشکیل می‌شوند و رشد می‌کنند [۲۵]. افزایش ارتفاع قله جذب نمونه‌های نوردهی شده با پرتو فرابنفش در شکل ۵.الف و شکل ۵.ب به سبب افزایش تعداد نانوذرات نقره است.

۴. نتیجه‌گیری

لایه نازک نقره-کلرید نقره از جمله مواد فوتوكرومیک است که می‌تواند به طور هم‌زمان طول موج و قطبش پرتو لیزر فرودی را ذخیره کند. پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی که شفاف شدن نمونه در طول موج مشخصه لیزر فرودی است، با افزایش زمان نوردهی تا مدت زمان ویژه‌ای بهبود می‌یابد. این زمان ویژه به توان لیزر بستگی دارد. با طولانی تر شدن زمان نوردهی، نمونه در یک بازه بینابی پهنی شفاف می‌شود. قطبش خطی پرتو لیزر سبب القاء دو فامی خطی در لایه نازک نقره-کلرید نقره می‌شود که از ویژگی‌های مهم ساختارهای ناهمسانگرد است. هر دو پدیده فوتوكرومیسم چندرنگی و القاء دو فامی خطی هم‌زمان رخ می‌دهند. مقدار بیشینه دو فامی خطی در نزدیکی طول موج مشخصه لیزر نیز تا زمان ویژه‌ای بهبود می‌یابد و با افزایش

مراجع

1. H Bouaslaurent and H Durr, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 639.
2. W H Armistead and S D Stookey, *Science* **144** (1964) 150.
3. Y Ohko, T Tatsuma, T Fujii, K Naoi, C Niwa, Y Kubota, and A Fujishima, *Nat. Mater.* **2** (2002) 29.
4. N Couzon, M Maillard, L Bois, F Chassagneux, and A Brioude, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 22147.
5. D K Diop, L Simonot, J Martizengaria, M Herbert, Y Lefkir, G Abadias, P Guerin, D Babonneau, and N Destouches, *Appl. Spectrosc.* **71** (2016) 6.
6. R Talebi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 5734.
7. W Kleemann, *Z. Phys.* **215** (1968) 113.
8. R H Doremus, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 6755.
9. C Clavero, *Nat. Photonics* **8** (2014) 95.
10. R Talebi and S Izadi, *Appl. Opt.* **57** (2018) 36.
11. R Talebi, A Nahal, M Y Bashouti, and S H Christiansen, *Opt. Express* **22** (2014) 30669.
12. R Talebi, and A Nahal, *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2442.
13. C Bohren and D Huffman, “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, Wiley (1983).
14. R Talebi, F Taherighahfarokhi, and D Vashaee, *J. Opt. Soc. Am. B* **37** (2020) 10.
15. L A Ageev and V K. Miloslavsky, *Opt. Eng.* **34** (1995) 960.
16. L A Ageev, et al., *Opt. Spectrosc.* **115** (2013) 843.

17. R D Guenther, “*Modern optics*” John Wiley & Sons, Inc., New York (1990).
18. U Krieger and M Vollmer, “*Optical Properties of Metal Clusters*”, Springer-Verlag (1995).
19. P N Prasad, “*Nanophotonics*”, Wiley-Interscience (2004).
20. M Bashouti, et al., *Sci. Rep.* **6** (2016) 21439.
21. C Dahmen, et al., *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 011923.
22. D Babonneau, et al., *Nano Futures* **2** (2018) 015002.
23. K Matsubara and T Tatsuma, *Adv. Mater.* **19** (2007) 2802.
24. P V Kamat, M Flumiani, and G V Hartland, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3123.
25. Y Battie, et al., *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 8679.
26. N Ghobadi, *Int. Nano Lett.* **3** (2013) 2.
27. G Calzaferri, et al., *J. Imaging Sci. Technol.* **45** (2001) 4.