



Measurement and investigation of nonlinear optical properties of nickel nanoparticles prepared by ionic reduction method

Esmail Shahriari ^{1*}

¹Department of Basic Sciences, Faculty of Basic Sciences, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 03.01.2023

Revised: 17.04.2023

Accepted: 05.05.2023

Keyword:

Nanoparticle
ionic reduction method
XRD
nonlinear refraction coefficient
nonlinear absorption coefficient
optical properties

*Corresponding Author:

Esmail Shahriari

Email: ashahriari@tvu.ac.ir

ABSTRACT

In this research, nickel nanoparticles in PVP solution has prepared using an ionic reduction method. Linear absorption and non-linear optical properties of the samples have measured using visible-ultraviolet (UV-Vis) spectrometer, and single Z-Scan measurement and analysis. Also, the structural characteristics of the samples were investigated using X-ray diffraction (XRD) and analyzed. The size and shape of prepared nanoparticles were determined using TEM image. Nonlinear optical measurements was carried out using a continuous laser at a wavelength of 532 nm for open and closed apertures. The results showed that the nonlinear absorption coefficient of nickel nanoparticles is positive and its nonlinear refractive index is negative. The values of nonlinear refraction and nonlinear absorption coefficients of nickel nanoparticles solution were obtained to be order of 10^{-8} cm²/w and 10^{-4} cm/w, respectively. The results show that the optical divergence phenomena takes place in this measurement and also the measured values show that nickel nanoparticles solution can be a good choice for various optical applications and optical instruments.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

In the past few decades, nanoscience and technology have flourished widely and have received special attention from researchers, such that governments and industries have steadily increased investment in nanotechnology. Nanoparticles have unique properties such as size, distribution, and increased surface area to volume ratio, which lead to important physical properties and subsequently have wide applications in human daily life [1]. Metal nanoparticles are used in catalysts, magnets [2], microelectronics, optoelectronics, fuel cells, battery electrodes, and other fields [3] because they have unique properties compared to bulk materials due to their unique quantum effects [4]. Meanwhile, nickel nanoparticles have become a widely researched material among various nanoparticles due to their numerous applications, including in the fields of catalysis, magnetic applications, and also in biomedical fields [5]. In addition, the prospect of using nickel nanoparticles for miniature laser emitters, light modulators, photosensitive materials, protective and thermally regulated coatings, high-speed optical devices, and highly sensitive optical sensors has received special attention [6, 7]. Various methods have been used to prepare nickel nanoparticles, including solid phase thermal decomposition [8], laser ablation [9], pyrolysis [10], ball milling [11], electrodeposition [12], radiolytic reduction, sonochemical method, sol-gel [13], and microwave ignition and thermal solution methods [14].

The response of a material to a high intensity electromagnetic field (such as a laser beam) can be described by nonlinear optical properties. At low intensities, the response of a material to electromagnetic fields, such as the refractive index and absorption coefficient, is linear. However, at high intensities, these coefficients depend on the light intensity, leading to phenomena such as nonlinear absorption or two-photon absorption and nonlinear refraction. Nonlinear refraction can be positive (self-focusing) or negative (self-defocusing), which is the basis for the operation of light beam control devices. To design such devices, it is necessary to optimize the refractive index and nonlinear absorption coefficient. For accurate measurement of these parameters, especially the nonlinear refractive index of the material, the use of Z-scan method is a useful and valuable simple and powerful technique for materials. By using the Z-scan method, the magnitude and sign of these widely used nonlinear coefficients can be determined simultaneously.

Ionic reduction is a valuable synthesis method in which the prepared nanoparticles are homogeneous and monodisperse. Since it is a bottom-up approach, it provides the ability to engineer nanostructures. Ionic reduction requires essentially simpler and cheaper facilities compared to physical methods. Despite numerous reports on the synthesis and specific structural properties of samples synthesized by the ionic reduction method, systematic studies of the nonlinear properties of nickel nanoparticles, which are important in several aspects, have been less widely studied. Therefore, the main objective of this study is the synthesis of nickel nanoparticles by ionic reduction and a comprehensive study of their structural properties and nonlinear optical properties. To

achieve this goal, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) techniques were used to determine the crystal structure, size, and morphology of the particles. UV-Vis spectroscopy was used to investigate the linear absorption properties and identify the surface plasmon resonance peak. Finally, key nonlinear optical parameters including nonlinear refractive indices (n_2) and nonlinear absorption (β) were measured and analyzed using the Z-scan technique and continuous laser irradiation at a wavelength of 532 nm. The results of this research can be a step towards better understanding the potential of Ni-NPs for application in advanced photonic and optical devices.

Methodology

Nickel nanoparticles were prepared using nickel chloride hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ethylene glycol (EG) and sodium borohydride (NaBH_4) as the reducing agent. 0.2 g of polyvinylpyrrolidone PVP and 20 ml of deionized water were poured into a flask and stirred for 20 minutes. Then 0.4 g of nickel salt (1.7 mmol) was prepared in the mixture and dissolved at 80 °C. In another flask, an appropriate amount of ethylene glycol and sodium borohydride in 25 ml of deionized water was prepared as the ionic reducing solution. Then the reducing solution was added dropwise to the nickel salt mixture. The mixture was stirred until the initial blue solution, which is an ionic solution, turned dark with the formation of nickel nanoparticles. Ethylene glycol reduction is a common process for preparing metal nanoparticles, which requires either elevated temperature or the use of microwave irradiation to increase the efficiency of ion-to-particle conversion [15; 16]. Unlike ethylene glycol, sodium borohydride, as a strong reducing agent, can reduce metal ions to neutral particles at room temperature, but its drawback is that it forms irregular particle sizes [17]. Therefore, the combination of ethylene glycol and sodium borohydride processes can be a better reducing agent for preparing nanoparticles. The resulting dark solution remains stable for a long time because the nickel particles are surrounded by the polyvinyl pyrrolidone solution and are able to bind to the nickel nanoparticles. In fact, PVP acts as a protective agent to prevent the agglomeration and precipitation of nickel nanoparticles. In summary, the process of preparing nickel nanoparticles is shown in Figure 1.

Using X-ray diffraction measurements (D8 Advanced Bruker X-ray diffractometer) in the range of 2θ from 20 to 100 degrees, the crystal structure and size of the crystals formed in the nickel nanoparticle solution were determined. To determine the linear absorption of the sample, a linear spectrometer (ULTROSPEC 3100) in the wavelength range of 240 to 550 nm was used. To determine the nonlinear absorption and refractive index values of the nickel nanoparticles, a single-axis scanning device was used. In this method, a continuous 532 nm diode laser Gaussian beam and an output power of 55 mW of a 1.5 mm beam were used in such a way that the samples moved along the focal beam propagation path by a moving motor. When a light beam passes through a sample, changes in the material's temperature gradient cause changes in the material's absorption and refractive indices, which can be measured using the open and closed aperture methods, respectively. In the open aperture method, all the rays enter the detector after passing through the sample, but in the closed

aperture, less than 20% of the initial ray passes through the sample. In this experiment, a converging lens with a focal length of 5 cm and a quartz glass with a length of 1 mm was used. The linear scanning method is a sensitive and relatively accurate measurement method for determining the nonlinear absorption and refractive index of a material, which, in addition to the magnitude of the real and imaginary parts of the nonlinear susceptibility, also determines the sign of these values [18-20]. The measured quantities are affected by the effect of self-focusing, such that if the refractive index is positive and the sample is located at the center (focus), self-focusing reduces the beam divergence and therefore increases the detector output, and if the sample is moved to the left of the focus, it increases the beam divergence and reduces the output [21]. In this experiment, the beam intensity at the focal point, $2.19 \times 10^3 W/cm^2$, the focal parameter, 4.7 mm and the beam waist of 2.28 μm were measured.

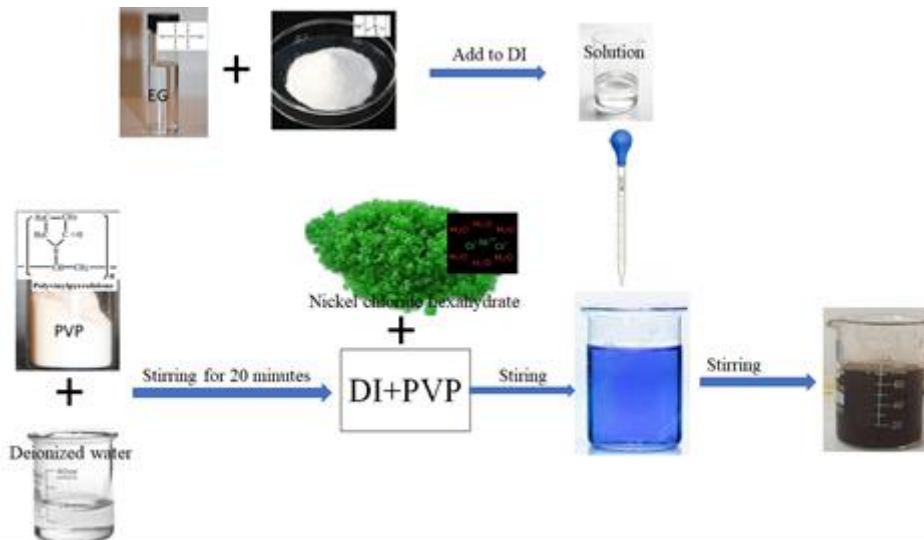


Figure 1. Nickel nanoparticles preparation process.

Results and Discussion

Figure 2 shows the setup of a linear scanning experiment with a single beam to measure the refractive index and nonlinear absorption of the sample. The experiment is at room temperature and is moved along the Z axis using an automated movable stage running the Matlab program. Figure 3 shows the absorption spectra of prepared nickel nanoparticles and a separate solution of polyvinyl pyrrolidone. As shown in Figure 3, no specific surface resonance is observed in the spectrum of polyvinyl pyrrolidone solution, while surface plasmon resonance occurs in the spectrum of nickel nanoparticles at a wavelength of 266 nm. Norodin Jaji and his colleagues prepared nickel nanoparticles with a particle size of 50 nm by a thermal solvent method and reported their absorption spectrum at 265 nm [22]. Noha and his colleagues reported a surface absorption resonance for nickel nanoparticles prepared using green synthesis and with an average crystal size of 30 nm at an absorption wavelength of about 280 nm [23]. Other studies have also shown the absorption peak of

nickel nanoparticles in the range of 270 nm to 350 nm in preparation methods with plant extracts [24-26]. Depending on the size of the particles formed, the surface intensity of the absorption spectrum can change and for smaller particles it approaches shorter wavelengths [27; 28]. Using the data in Figure 3, the linear absorption value of the samples at a wavelength of 532 nm was determined and used in the calculations of the nonlinear absorption and refraction coefficients.

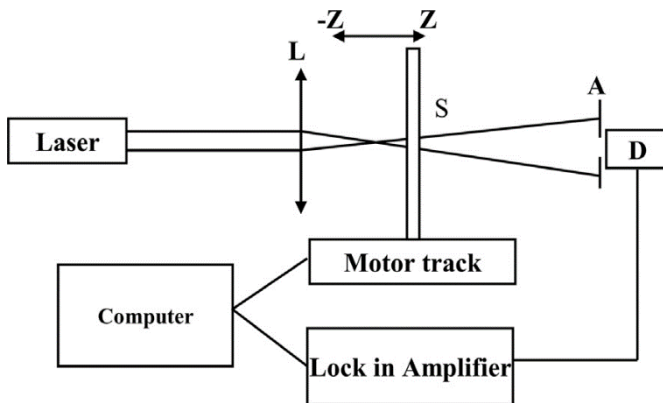


Figure 2. Schematic digram of Z-scan setup

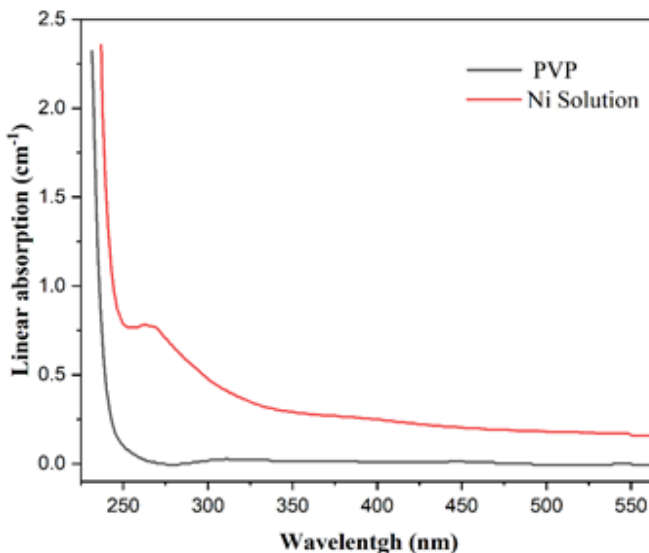


Figure 3. UV spectrum of Ni nanoparticles in PVP

The X-ray diffraction (XRD) spectrum of the prepared nickel nanoparticle solution in the range of 20 to 100° with a wavelength of 0.15405 nm is shown in Figure 4. Examination of the X-ray diffraction spectrum obtained from the nickel nanoparticle sample shows that the five peaks of this spectrum are related to the (111), (200), (220), (311) and (222) planes at 2θ angles of 44.6, 52.6, 77.6, and 100.09, respectively [29]. The synthesized nickel nanoparticles are single-phase and fully correspond to the standard sample (47-1049). Also, these particles have a face-centered cubic crystal structure.

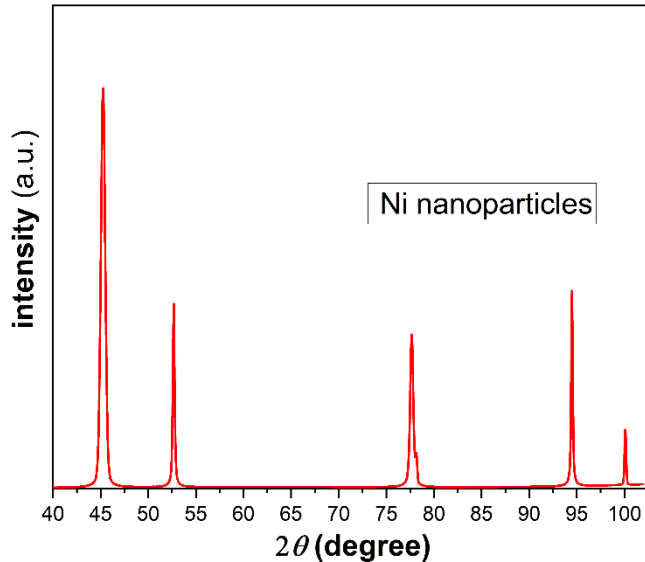


Figure 4. Diffraction pattern of nickel nanoparticle solution

The average crystal size (D) of the nickel nanoparticle solution was calculated using the X-ray diffraction pattern and XPert software using the Debye-Scherrer equation (Equation 1), and the average crystal size was found to be 28 nm. In fact, the sum of the product of the crystal size of each angle, its weighting factor (which is proportional to the area under the curve of that peak) over the sum of the areas of all peaks determines the average crystal size.

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

In this relation, k is the Scherrer constant with a value of 0.9, λ the radiation wavelength, θ the scattering angle, and β the width at half maximum intensity, expressed in radians. The information obtained from XRD is shown in Table 1.

Table 1. Obtained data from XRD

2θ (degree)	h	K	l	FWMH	D(nm)	Area(cts* 2θ)
45.24	1	1	1	0.536	18.8	4345.4
52.67	2	0	0	0.220	35.2	1036.4
77.66	2	2	0	0.378	30.2	1376
94.49	3	1	1	0.183	45.6	956.9
100.09	2	2	2	0.191	80.6	270

The last column of the table corresponds to the area under the curve of each XRD spectrum peak and is used to calculate the average crystal size.

Figure 5 shows the image of the prepared nickel nanoparticles, which actually shows how the particle shape and size distribution is. Also, the measurement performed agrees with the XRD measurement results. The formed nanoparticles are almost dispersed and have a spherical shape and an average size of 32 nm. The particle dispersion coefficient is the ratio of the standard deviation to the average particle size, which was determined according to the histogram data in figure 0.21. The obtained value shows that the particles are dispersed and the PVP polymer has worked well and prevented the adhesion of the nanoparticles.

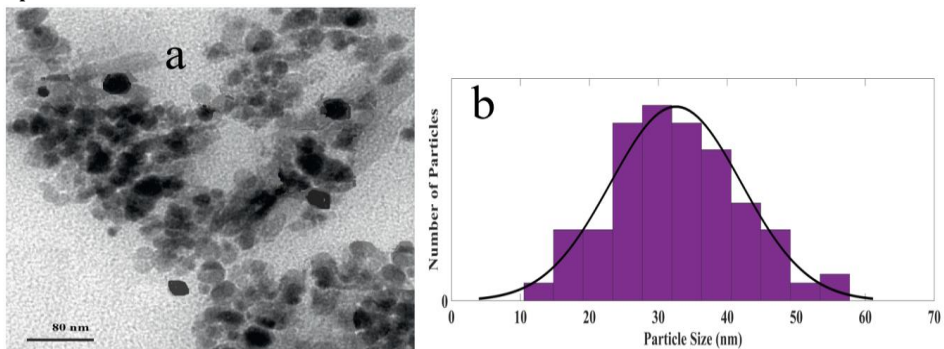


Figure 5. a) Image of the shape and distribution of nickel nanoparticles in PVP solution using a TEM device b) Histogram and Gaussian distribution of nanoparticles

The mechanism of nonlinear thermal effects is based on thermal-optical effects. When laser light is radiated on a substance with sufficient intensity, a temperature gradient is created by the absorption of light, which is related to non-radiative effects on the excited atoms. This temperature gradient is a function of the radial narrowness of the light, which causes a variable breakdown coefficient (dn/dT) depending on the narrowness of the light to be created in the material. Depending on the type of material, a convergence or divergence proportional to the changes in the refractive index at which the laser is created (lenticular effect). The measured quantities are affected by the autofocus effect, so that if the failure coefficient is positive and the sample is placed in the center, the autofocus reduces the narrow divergence and therefore increases the output in the sample direction. Moving the center left increases the narrow divergence and decreases the output. In general, when a material is exposed to strong radiation, the overall failure coefficient of the material can increase or decrease compared to its linear failure coefficient (at low intensities). The nonlinear absorption effect is also derived from the imaginary part of the third-order electrical absorption of matter, such that by absorbing two or more photons simultaneously, the atom is excited from one state (usually the ground state) to a higher-energy electronic state. The energy difference between two molecular planes is equal to the energy of two or more absorbed photons. The magnitude of the nonlinear absorption (two-photon absorption) is several times smaller than the linear absorption.

The graph of changes in the relative intensity of light passing through the closed and open shutters of the uniaxial scanning device, based on displacement, for a sample of nickel nanoparticles in PVP solution is shown in Figures 6 and 7. Figure 6 shows the experimental

data plot of a closed-aperture mode for obtaining transmittance curve versus displacement changes for nickel nanoparticle solution. The circular dots correspond to the experimental measurement data and the solid line is the theoretical relationship of the nonlinear refractive index with displacement changes. The nonlinear refractive index can be calculated using the following refractive index formula, where s is the percentage of linear transmission of the pore [30].

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p \rightarrow v}}{0.406(1-s)^{0.25} k L_{eff} I_0} \tag{2}$$

where $\Delta T_{p \rightarrow v}$ is the peak-to-valley distance of the transmitted intensity, k is the waFve number, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ is the effective thickness of the sample, and I_0 is the light intensity at the focal length. α is the linear absorption coefficient of the sample, which in this experiment, using the absorption spectrum data in Figure 3, the absorption coefficient at a wavelength of 532 nm was obtained as 0.17. The experimental data of Equation 2 for the nonlinear refractive index are reported in Table 2.

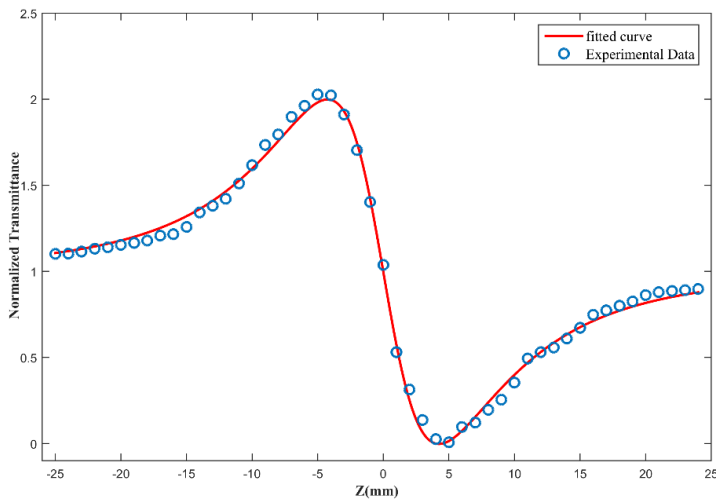


Figure 6. Closed-aperture curve of nickel nanoparticle solution

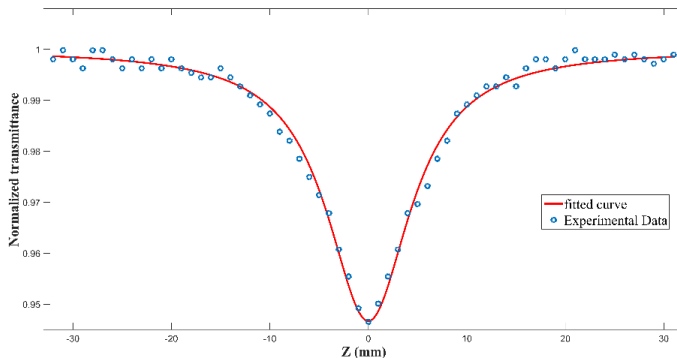


Figure 6. Open-aperture curve of nickel nanoparticle solution

Figure 7 shows the experimental data plot of open-aperture mode of the prepared nickel nanoparticle solution. The nonlinear absorption coefficient β can be obtained by superimposing the experimental data plot of the open aperture mode with equation (3) for this mode, as follows [21].

$$T(z, s = 1) = \sum \frac{[-q_0(z)]^m}{(1+m)^{3/2}} \quad |-q_0(z)| < 1 \quad (3)$$

Where $q_0(z) = \frac{I_0 \beta_{eff}}{1+(z/z_0)^2}$, $z_0 = k\omega_0^2/2$ is the beam scattering length and ω_0 is the beam waist. The values obtained from these relationships are presented in Table 2.

Table 2. Determined values of the nonlinear absorption and refractive index of nickel nanoparticle solution

Ni nanoparticles solution	$\alpha(cm^{-1})$	$\beta \left(\frac{cm}{W} \right) \times 10^{-4}$	$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right) \times 10^{-8}$
theoretical fitting data	0.17	2.62	-9.58
Experimental data	0.17	-	-9.63

As can be seen from the table, the nonlinear refractive index of the material is significant and is relatively comparable to the results obtained for the nonlinear refractive index of gold and silver nanoparticles solutions at different concentrations [20; 31]. The thermal nonlinear refractive index of the material is proportional to the magnitude of the linear absorption coefficient of the material according to Boyd's equation (equation 4) [32].

$$n_2 = \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha \omega_0^2}{4\kappa_{eff}} \quad (4)$$

where $\frac{dn}{dT}$ is the temperature variation of the refractive index, κ_{eff} is thermal conductivity and α is linear absorption coefficient. In this regard, the temperature variation of the refractive index and the beam waist radius is almost constant and, the nonlinear refractive index increases with the increase of the linear absorption coefficient of the sample [33]. In this work, the surface plasmon resonance for the fabricated nickel nanoparticle sample was carried out at a wavelength of 265 nm, and the linear absorption value of 0.75 was obtained for it. While the linear absorption coefficient at a wavelength of 532 nm is equal to 0.17 cm^{-1} which is several orders of magnitude smaller than the surface resonance absorption coefficient. Therefore, the nonlinear refractive index of nickel nanoparticles for laser irradiation with a wavelength of 532 nm is expected to have a lower value compared to lower radiation wavelengths. The nonlinear absorption coefficient of nickel nanoparticles (as shown in Figure 7) in this study is relatively weak, but it was measured with precise settings, a long time, and repeated experiments. The obtained value shows that the two-photon absorption at this radiation wavelength is low and the resulting nonlinear absorption coefficient is relatively weak. Of course, considering the low linear absorption coefficient of the nickel nanoparticle solution prepared in this work, the resulting value is also expected.

Conclusion

This study prepared nickel nanoparticles by ionic reduction method. To investigate the structural and optical properties of this nanoparticle solution, various measurements were performed, including X-ray diffraction pattern, UV-Vis spectroscopy, and single-axis scanning measurements using open and closed aperture methods. The study of the X-ray diffraction pattern obtained from the prepared nickel nanoparticle solution sample shows that the five peaks of this spectrum, which are related to the (111), (200), (220), (311), and (222) planes, are located at 2θ angles of 44.6, 52, 76.5, 93.1, and 98.6, respectively, and are consistent with the cubic crystal structure. The size of the crystals was calculated from the X-ray diffraction pattern of the sample and with the help of XPert software and using the Debye-Scherrer relation. In Z-scan measurements, in the closed-aperture state diagram, first a peak and then a valley are observed, which means that the nonlinear refractive index is negative. Considering the linear absorption at a wavelength of 532 nm, the nonlinear refractive index of the sample is relatively high, which can be justified by the Boyd relation. The refractive index value is of the order of 10^{-8} , and its negative sign indicates the occurrence of the thermal self-divergence phenomenon. The measured value shows that the prepared nanoparticles can have an effective application in optical devices. The linear absorption coefficient value is of the order of 10^{-4} , and its positive sign indicates that the two-photon absorption phenomenon has occurred. According to the measured values, it seems that the nickel nanoparticle solution can have an effective application in optical devices.



اندازه‌گیری و بررسی خواص اپتیکی غیرخطی نانوذرات نیکل تهیه‌شده به روش کاهش یونی

اسماعیل شهریاری^{۱*}

۱- گروه آموزشی علوم پایه، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱۲

بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۲۸

پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۱۵

کلید واژگان:

نانوذرات
روش کاهش یونی
پراش پرتو ایکس
ضریب شکست غیرخطی
ضریب جذب غیرخطی
خواص اپتیکی

در این پژوهش، با استفاده از روش کاهش یونی، نانوذرات نیکل در محلول پلی ونیل پیرولیدون تهیه شدند. طیف جذبی و خواص اپتیکی غیرخطی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج جذبی مرئی - فرابنفش (UV-Vis) و دستگاه روبش تک‌محوری (Z-Scan) اندازه‌گیری و تجزیه و تحلیل شدند. همچنین خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و تحلیل کمی داده‌ها بررسی شد. اندازه و شکل نانوذرات تهیه‌شده با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین شد. اندازه‌گیری‌های اپتیکی غیرخطی با استفاده از لیزر موج پیوسته در طول موج ۵۳۲ nm برای روزنه باز و بسته انجام شد و نشان داد که ضریب جذب غیرخطی برای محلول نانوذرات نیکل، مثبت و ضریب شکست غیرخطی آن، منفی است. مقادیر ضرایب شکست و جذب غیرخطی محلول نانوذرات نیکل نیز به ترتیب از مرتبه $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ و $10^{-4} \text{ cm}/\text{W}$ به دست آمد. نتایج نشان می‌دهند که در این اندازه‌گیری پدیده خودواگرایی نوری صورت می‌گیرد و همچنین مقادیر اندازه‌گیری نشان می‌دهد که محلول نانوذرات نیکل می‌تواند انتخاب خوبی برای کاربردهای مختلف اپتیکی و ابزارهای اپتیکی باشد.

*نویسنده مسئول:

اسماعیل شهریاری

پست الکترونیکی:

ashahriari@tvu.ac.ir

مقدمه

در چند دهه گذشته، علوم و فناوری نانو به‌طور گسترده رونق داشته است و مورد توجه خاص محققان قرار گرفته است؛ به‌گونه‌ای که دولت‌ها و صنایع به‌طور پیوسته سرمایه‌گذاری در فناوری نانو را افزایش داده‌اند. نانوذرات دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی هستند مانند اندازه، توزیع، افزایش نسبت سطح به حجم، که منجر به ویژگی‌های فیزیکی مهمی می‌شوند و متعاقباً کاربردهای وسیعی در زندگی روزمره انسان دارند [۱].

از نانوذرات فلزی در کاتالیزورها، مغناطیس [۲]، میکروالکترونیک‌ها، اپتوالکترونیک، سلول‌های سوختی، الکترودهای باتری و دیگر زمینه‌ها استفاده می‌شود [۳] زیرا به دلیل اثرات کوانتومی منحصربه‌فردشان نسبت به مواد توده‌ای، ویژگی‌های یکتایی دارند [۴]. در این میان نانوذرات نیکل از بین نانوذرات مختلف به دلیل کاربردهای فراوان از جمله در زمینه‌های کاتالیزی، کاربردهای مغناطیسی و همچنین در حوزه‌های زیست پزشکی به یک ماده تحقیقاتی گسترده تبدیل شده است [۵]. علاوه بر آن، چشم‌انداز استفاده از نانوذرات نیکل برای گسیل‌کننده‌های لیزری مینیاتوری، تعدیل‌کننده‌های نور، مواد حساس به نور، پوشش‌های محافظ و تنظیم‌کننده حرارت، دستگاه‌های نوری پرسرعت، حسگرهای نوری با حساسیت بالا، مورد توجه خاصی قرار گرفته است [۶؛ ۷]. روش‌های مختلفی برای تهیه نانوذرات نیکل از جمله تجزیه گرمایی فاز جامد [۸]، کندنش لیزری (laser ablation) [۹]، پیرولیز [۱۰]، آسیاب گلوله‌ای [۱۱]، رسوب الکتریکی [۱۲]، کاهش رادیولیتیک، روش سونو شیمیایی، سل-ژل [۱۳] و احتراق مایکروویو و روش‌های حل گرمایی به کار رفته است [۱۴].

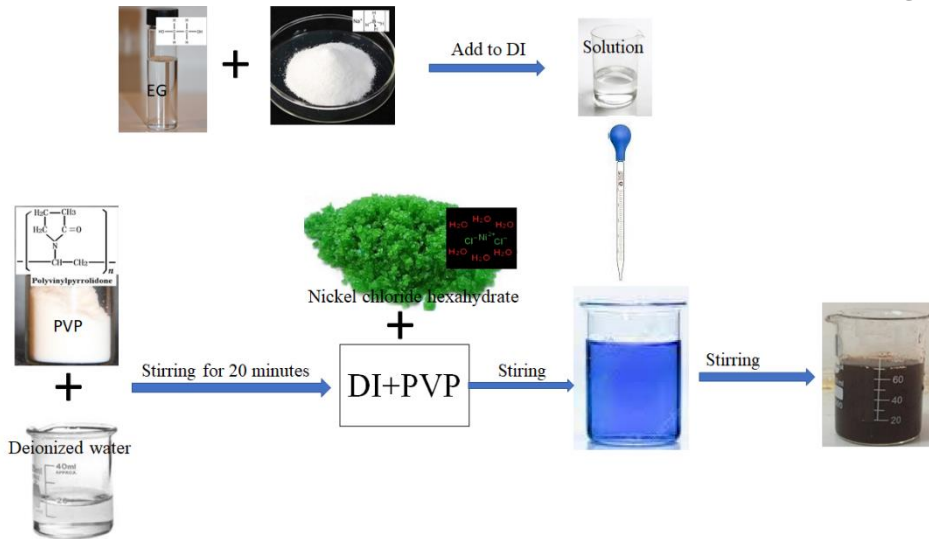
نحوه پاسخ دهی یک ماده به شدت بالای میدان الکترومغناطیسی (مانند پرتو لیزر) را با خواص اپتیکی غیرخطی می‌توان توصیف کرد. در شدت‌های پایین، پاسخ ماده به میدان‌های الکترومغناطیسی مانند ضریب شکست و ضریب جذب، خطی است. اما در شدت‌های بالا، این ضرایب به شدت نور وابسته است که به پدیده‌هایی مانند جذب غیرخطی یا جذب دوفوتونی و شکست غیرخطی منجر می‌شود. شکست غیرخطی می‌تواند مثبت (خودکانونی) یا منفی (خودواگرایی) باشد که اساس کار ادوات کنترل پرتو نور را تشکیل می‌دهد. برای طراحی چنین ادواتی، بهینه‌سازی ضریب شکست و ضریب جذب غیرخطی لازم است. برای اندازه‌گیری دقیق این پارامترها، به ویژه ضریب شکست غیرخطی ماده، استفاده از روش روبش تک محوری به‌عنوان یک تکنیک ساده و قدرتمند برای مواد مفید و دقیق است. با استفاده از روش روبش تک محوری می‌توان همزمان مقدار و علامت این ضرایب غیرخطی که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد را تعیین کرد.

روش کاهش یونی یک روش سنتز زمانی ارزشمند است که در آن نانوذرات تهیه‌شده، همگن و تک‌پخش هستند. این روش از آن‌جا که از رویکردهای پایین به بالا محسوب می‌شوند، توانایی مهندسی نانوساختارها را فراهم می‌آورد. روش کاهش یونی در مقایسه با روش‌های فیزیکی اساساً به امکانات ساده‌تر و ارزان‌تری نیازمند است. مطالعه نظام‌مند خواص غیرخطی نانوذرات نیکل، با وجود گزارش‌های متعدد در مورد سنتز و خواص ساختاری ویژه نمونه‌های سنتز شده به روش کاهش یونی، از جنبه‌های مهم و کم‌تر پرداخته شده است. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، سنتز به روش کاهش یونی نانوذرات نیکل و بررسی جامع خواص ساختاری، و خواص اپتیکی غیرخطی آن‌ها است.

مواد و روش‌ها

نانوذرات نیکل با استفاده از ماده اولیه نیکل کلرید ۶ آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، اتیلن گلیکول (EG) و سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) به‌عنوان کاهش‌دهنده تهیه شدند. ۰/۲ گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و ۲۰ میلی‌لیتر آب دوبار یونیزه‌شده در فلاسکی ریخته و به مدت ۲۰ دقیقه به‌هم زده می‌شود. سپس ۰/۴ از نمک نیکل (۱/۷ میلی‌مول) در مخلوط تهیه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حل شده است. در فلاسک دیگری مقداری مناسب از اتیلن گلیکول و بوروهیدرید سدیم در ۲۵ میلی‌لیتر آب دوبار یونیزه به‌عنوان محلول کاهنده یونی تهیه می‌شود. سپس محلول کاهنده با قطره‌چکان به

مخلوط نمک نیکل اضافه می‌شود. ترکیب به هم زده می‌شود تا آن که محلول آبی‌رنگ اولیه که محلولی یونی است با تشکیل نانوذرات نیکل به رنگ تیره تغییر یابد. کاهش‌دهنده اتیلن گلیکول یک فرایند مرسوم و رایج برای تهیه نانوذرات فلزی است که نیازمند بالابردن دما است، یا به کارگیری تابش ماکروویو برای افزایش بهره‌بری تبدیل یون‌ها به ذرات است [۱۵؛ ۱۶]. برخلاف اتیلن گلیکول، بوروهیدرید سدیم به‌عنوان یک عامل کاهش‌دهنده قوی، می‌تواند یون‌های فلزی را در دمای اتاق، به ذرات خنثی تبدیل کند و البته ایراد آن این است که اندازه ذرات نامنظم تشکیل می‌دهد [۱۷]. از این رو، ترکیب فرایند اتیلن گلیکول و بوروهیدرید سدیم می‌تواند کاهش‌دهنده بهتری برای تهیه نانوذرات باشد. محلول به‌دست‌آمده تیره‌رنگ، برای مدت طولانی پایدار می‌ماند زیرا ذرات نیکل توسط محلول پلی ونیل پیرولیدون احاطه می‌شوند و قادر به پیوند با نانوذرات نیکل هستند. در واقع PVP به‌عنوان یک عامل محافظ برای جلوگیری از تجمع‌گرایی و رسوب نانوذرات نیکل عمل می‌کند. به‌طور خلاصه فرایند تهیه نانوذرات نیکل در شکل ۱ نمایش داده شده است.



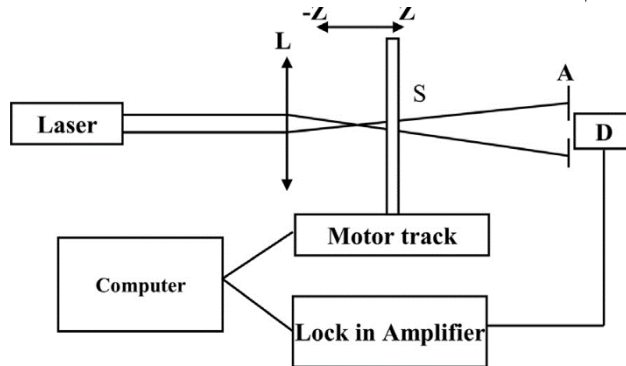
شکل ۱. فرایند تهیه نانوذرات نیکل

با استفاده از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس (cuk_{α} ($\lambda = 0.1540 \text{ nm}$) در محدوده 2θ از ۲۰ تا ۱۰۰ درجه، ساختار کریستالی و اندازه بلورک‌های تشکیل‌شده در محلول نانوذرات نیکل تعیین شدند. برای تعیین جذب خطی نمونه، از طیف‌سنج خطی (ULTROSPEC 3100) در بازه طول موجی ۲۴۰ تا ۵۵۰ نانومتر استفاده شده‌است. برای تعیین مقادیر ضریب جذب و شکست غیرخطی نانوذرات نیکل، از دستگاه روبش تک‌محوری استفاده شده‌است. در این روش از باریکه گاوسی لیزر دیودی پیوسته 532 nm و توان خروجی 55 mW باریکه بیم $1/5 \text{ mm}$ استفاده شده است به‌گونه‌ای که نمونه‌ها در امتداد مسیر انتشار باریکه کانونی به‌وسیله یک موتور متحرک حرکت می‌کنند. هنگام عبور پرتو نور از نمونه، تغییرات گرادیان دمایی ماده باعث تغییر ضرایب جذب و شکست ماده می‌شود که به‌ترتیب با استفاده از روش روزنه باز و بسته قابل اندازه‌گیری است. در روش روزنه باز تمامی پرتوها پس از عبور از نمونه وارد آشکارساز می‌شوند ولی در روزنه بسته کمتر از ۲۰ درصد پرتو اولیه از میان نمونه عبور می‌کند. در این آزمایش، عدسی همگرا با فاصله کانونی 5 cm و از شیشه کوارتز به طول 1 mm استفاده شده است. روش روبش خطی یک روش اندازه‌گیری حساس و نسبتاً دقیق برای تعیین ضریب جذب و ضریب شکست غیرخطی ماده است که علاوه بر اندازه قسمت‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری غیرخطی، علامت این مقادیر را نیز تعیین می‌کند

[۲۰-۱۸]. کمیت‌های اندازه‌گیری شده تحت تأثیر اثر خودکانونی قرار می‌گیرند به طوری که اگر ضریب شکست مثبت باشد و نمونه در مرکز (کانون) قرار بگیرد، خودکانونی واگرایی باریکه را کاهش می‌دهد و بنا بر این سبب افزایش خروجی آشکارساز می‌شود و اگر نمونه به سمت چپ کانون حرکت داده شود، واگرایی باریکه را افزایش و خروجی را کاهش می‌دهد [۲۱]. در این آزمایش، شدت باریکه در نقطه کانونی، $2/19 \times 10^3 W/cm^2$ ، پارامتر کانونی $4/7$ میلی‌متر و کمر باریکه $28/2$ میکرومتر اندازه‌گیری شده است.

نتایج و بحث

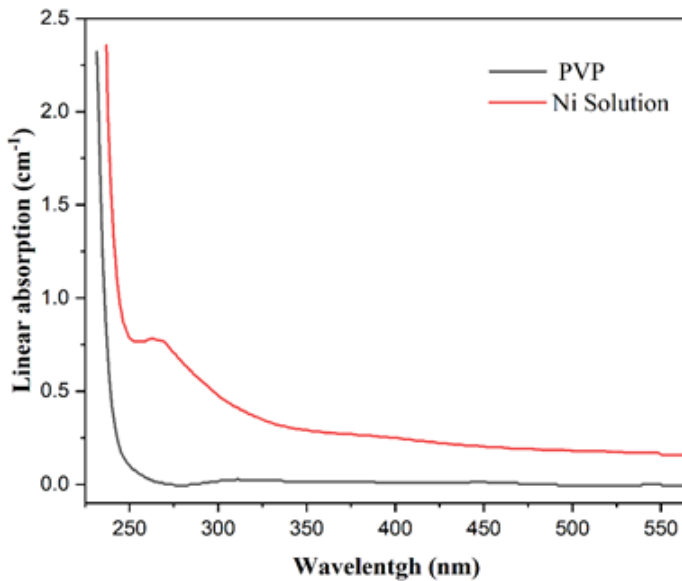
شکل ۲ چیدمان آزمایش روبش خطی با یک باریکه را برای اندازه‌گیری ضریب شکست و جذب غیرخطی نمونه نشان می‌دهد. آزمایش در دمای اتاق است و با استفاده از یک پایه متحرک و خودکار که با برنامه مطلب کار می‌کند در امتداد محور Z حرکت می‌دهیم.



شکل ۲. نمودار طرح‌وار تنظیمات آزمایش تک باریک‌های مربوط به روبش خطی

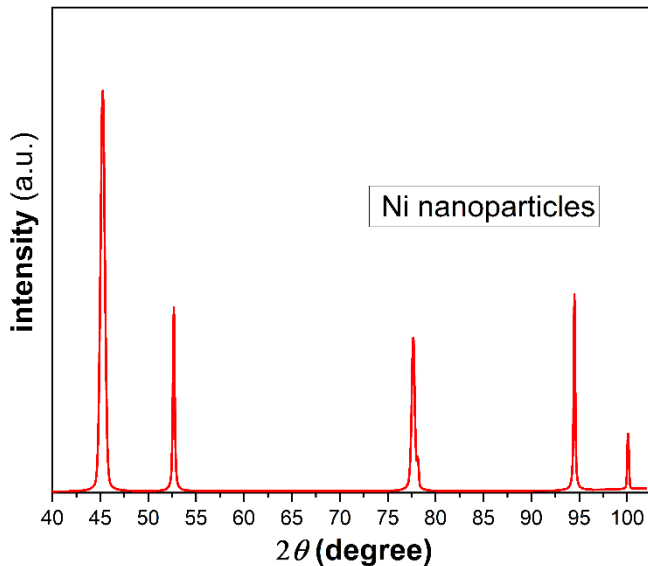
شکل ۳ طیف جذبی نانوذرات نیکل تهیه شده و محلول مجزای پلی ونیل پیرولیدون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است تشدید سطحی خاصی در طیف مربوط به محلول پلی ونیل پیرولیدون دیده نمی‌شود در حالی که تشدید پلاسمون‌های سطحی در طیف مربوط به نانوذرات نیکل در طول موج 266 نانومتر رخ داده است. نورو دین جاجی و همکارانش، نانوذرات نیکل با اندازه ذرات 50 نانومتر را به روش حلال گرمایی تهیه و طیف جذبی آن را در 265 نانومتر گزارش داده‌اند [۲۲]. نواها و همکارانش تشدید سطحی جذب برای نانوذرات نیکل که با استفاده از سنتز سبز و با میانگین اندازه کریستالی 30 نانومتر تهیه کردند را در طول موج جذبی حدود 280 نانومتر گزارش دادند [۲۳].

بررسی‌های دیگر، قله جذبی نانوذرات نیکل را نیز در گستره 270 نانومتر تا 350 نانومتر در روش‌های تهیه با عصاره گیاهی نشان می‌دهد [۲۴-۲۶]. با توجه با اندازه ذرات تشکیل شده، تشدید سطحی جذب در طیف جذبی می‌تواند تغییر کند و برای ذرات کوچک‌تر به طول موج‌های کوتاه‌تر نزدیک شود [۲۷; ۲۸]. با استفاده از داده‌های شکل ۳ مقدار جذب خطی نمونه‌ها در طول موج 532 nm تعیین و در محاسبات ضرایب جذب و شکست غیرخطی به کار گرفته شده است.



شکل ۳. طیف جذبی محلول PVP و نانوذرات نیکل

طیف پراش پرتو ایکس (XRD) محلول نانوذرات نیکل تهیه‌شده در محدوده بین ۲۰ تا ۱۰۰ درجه با طول موج ۱/۵۴۰۵ نانومتر در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی طیف پراش پرتو ایکس به‌دست‌آمده از نمونه نانوذرات نیکل نشان می‌دهد که پنج قله این طیف به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) در زوایای 2θ به ترتیب ۴۴/۶، ۵۲/۶، ۷۷/۶، ۹۴/۴ و ۱۰۰/۰۹ هستند [۲۹]. نانوذرات نیکل سنتز شده، تک‌فاز هستند و با نمونه استاندارد (۱۰۴۹-۴۷) به‌طور کامل مطابقت دارند. همچنین این ذرات دارای ساختار بلوری مکعبی و جوه مرکز پر هستند.



شکل ۴. نقش پراش محلول نانوذرات نیکل

میانگین اندازه بلورکها (D) محلول نانوذرات نیکل، با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس و به کمک نرم‌افزار XPert و استفاده از رابطه دبی-شرر (رابطه ۱) محاسبه و میانگین اندازه کریستال‌ها ۲۸ نانومتر به دست آمد. در واقع مجموع حاصل ضرب اندازه کریستال هر زاویه، در ضریب وزنی آن (که متناسب با سطح زیر منحنی آن قله است) بر روی مجموع مساحت‌های تمام قله‌ها، میانگین اندازه کریستال را تعیین می‌کند.

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

در این رابطه k ثابت شرر با مقدار 0.9 ، طول موج تابشی، θ زاویه پراکندگی و β پهنا در نیم بیشینه شدت است که برحسب رادیان بیان می‌شود. اطلاعات به دست آمده از XRD در جدول ۱ نشان داده شده است.

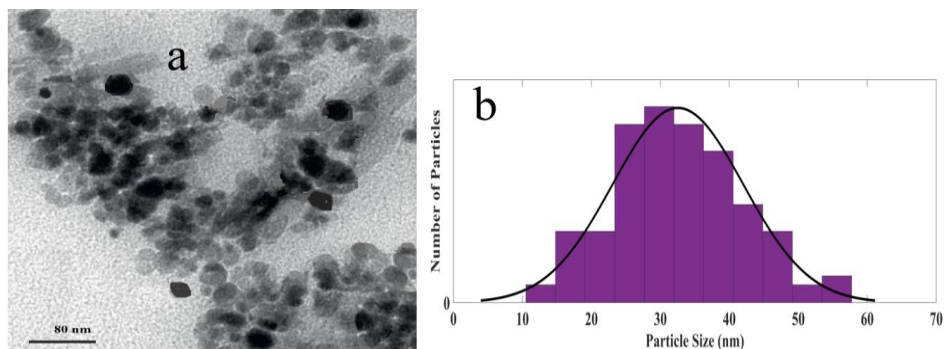
جدول ۱. اطلاعات به دست آمده از طیف XRD

2θ(degree)	h	K	l	FWMH	D(nm)	Area(cts*2θ)
45.24	1	1	1	0.536	18.8	4345.4
52.67	2	0	0	0.220	35.2	1036.4
77.66	2	2	0	0.378	30.2	1376
94.49	3	1	1	0.183	45.6	956.9
100.09	2	2	2	0.191	80.6	270

ستون آخر جدول مربوط به سطح زیر منحنی هریک از قله‌های طیف XRD است و برای محاسبه میانگین اندازه کریستال‌ها استفاده می‌شود.

شکل ۵ تصویر نانوذرات نیکل تهیه شده را نشان می‌دهد که در واقع چگونگی توزیع شکل ذرات و اندازه آنها را نشان می‌دهد. همچنین اندازه‌گیری انجام شده با نتایج اندازه‌گیری XRD توافقی دارد. نانوذرات تشکیل شده تقریباً پراکنده و دارای شکل کروی و با اندازه متوسط ۳۲ نانومتر هستند. ضریب پراکندگی ذرات نسبت انحراف معیار به میانگین ذرات

می‌باشد که با توجه به داده‌های هیستوگرامی شکل ۲۱/۰ تعیین شد. مقدار به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که ذرات پراکنده هستند و پلیمر PVP به‌خوبی عمل کرده و از چسبندگی نانوذرات جلوگیری کرده است.



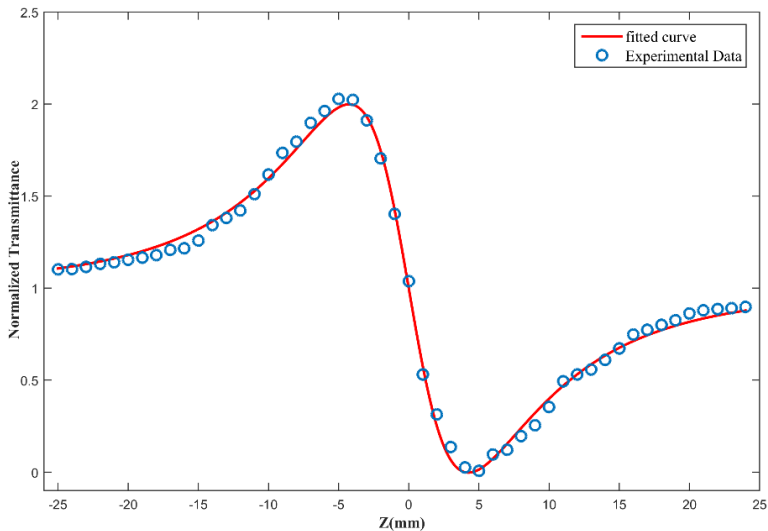
شکل ۵. (a) تصویر شکل و توزیع نانوذرات نیکل در محلول PVP با استفاده از دستگاه TEM (b) نمودار هیستوگرام و توزیع گاوسی نانوذرات

سازوکار تأثیرات غیرخطی گرمایی بر پایه اثرات گرما-نوری است. وقتی نور لیزر با شدت کافی به ماده می‌تابد با جذب نور یک گرادیان دمایی که مربوط به تأثرات غیرتابشی در اتم‌های برانگیخته است، ایجاد می‌شود. این گرادیان دمایی، تابعی از قسمت شعاعی باریکه نور گاوسی است که باعث می‌شود در ماده یک ضریب شکست متغیر (dn/dT) وابسته به باریکه نور ایجاد شود. با توجه به نوع ماده، یک همگرایی یا واگرایی متناسب با تغییرات ضریب شکست در باریکه لیزر ایجاد می‌شود (اثر عدسی‌گونه). کمیت‌های اندازه‌گیری‌شده تحت تأثیر اثر خودکانونی قرار می‌گیرند، به‌طوری که اگر ضریب شکست مثبت باشد و نمونه در مرکز (کانون) قرار بگیرد، خودکانونی، واگرایی باریکه را کاهش می‌دهد و بنابراین سبب افزایش خروجی در آشکارساز می‌شود و اگر نمونه به سمت چپ کانون حرکت داده شود، واگرایی باریکه را افزایش و خروجی را کاهش می‌دهد. در حالت کلی وقتی ماده در معرض تابش‌های شدید قرار می‌گیرد ضریب شکست کلی ماده در مقایسه با ضریب شکست خطی (در شدت‌های پایین) آن می‌تواند افزایش یا کاهش یابد. اثر جذب غیرخطی نیز از قسمت موهمی پذیرفتاری الکتریکی مرتبه سوم ماده استخراج می‌شود به‌گونه‌ای که با جذب دو یا چند فوتون به‌طور همزمان، اتم از یک حالت (معمولاً حالت زمینه) به حالت الکترونی با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شود. اختلاف انرژی بین دو تراز مولکول برابر با انرژی دو یا چند فوتون جذب‌شده است. بزرگی جذب غیرخطی (جذب دوفوتونی) چندین مرتبه از جذب خطی کمتر است.

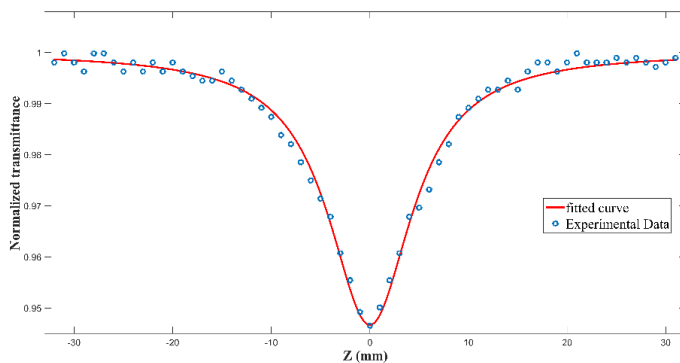
نمودار تغییرات شدت نسبی نور عبوری از دریچه بسته و دریچه باز دستگاه روبش تک‌محوری، بر حسب جابه‌جایی برای نمونه نانوذرات نیکل در محلول PVP در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. شکل ۶ نمودار حاصل از داده‌های تجربی یک حالت روزنه بسته روبش خطی محلول نانوذرات نیکل را نشان می‌دهد. نقاط دایره‌ای مربوط به داده‌های اندازه‌گیری تجربی و خط ممتد برحسب رابطه تئوری ضریب شکست غیرخطی با تغییرات جابه‌جایی است. ضریب شکست غیرخطی را می‌توان با استفاده از فرمول ضریب شکست زیر که در آن S درصد عبور خطی روزنه است، محاسبه کرد [۳۰].

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-s)^{0.25} k L_{eff} I_0} \quad (2)$$

که در آن $\Delta T_{p \rightarrow v}$ فاصله قله تا دره شدت عبوری، k عدد موج، $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ضخامت مؤثر نمونه و I_0 شدت نور در فاصله کانونی است. α ضریب جذب خطی نمونه است که در این آزمایش با استفاده از داده‌های طیف جذبی شکل ۳ مقدار ضریب جذب در طول موج 532 nm نانومتر 0.17 cm^{-1} به دست آمد. داده‌های حاصل نتایج تجربی رابطه ۱ برای ضریب شکست غیرخطی در جدول ۲ گزارش شده‌است.



شکل ۶. منحنی حالت روزنه بسته روبش خطی محلول نانوذرات نیکل



شکل ۷. نمودار تغییرات شدت عبوری نسبی روبش خطی روزنه باز نانوذرات نیکل

شکل ۷ نمودار حاصل از داده‌های تجربی یک حالت روزنه باز روبش خطی محلول نانوذرات نیکل تهیه شده را نشان می‌دهد. ضریب جذب غیرخطی β را می‌توان از همپوشانی نمودار حاصل از داده‌های تجربی حالت روزنه باز با رابطه (۳) مربوط به این حالت، به صورت زیر به دست آورد [۲۱].

$$T(z, s = 1) = \sum \frac{[-q_0(z)]^m}{(1+m)^{3/2}} \quad |-q_0(z)| < 1 \quad (3)$$

که در آن $q_0(z) = \frac{I_0 \beta_{Leff}}{1+(z/z_0)^2}$ و $z_0 = k\omega_0^2/2$ طول پراکندگی باریکه، ω_0 شعاع کمر پرتو در نقطه کانونی هستند. مقادیر به‌دست‌آمده از این روابط در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. مقادیر تعیین‌شده ضریب جذب و شکست غیرخطی محلول نانوذرات نیکل

محلول نانوذرات نیکل	$\alpha (cm^{-1})$	$\beta \left(\frac{cm}{W} \right) \times 10^{-4}$	$n_2 \left(\frac{cm^2}{W} \right) \times 10^{-8}$
داده‌های حاصل از برازش رابطه تئوری	0.17	2.62	-9.58
داده‌های حاصل از تجربی	0.17	-	-9.63

همان‌گونه که از جدول می‌توان مشاهده کرد ضریب شکست غیرخطی ماده قابل توجه است و نسبتاً قابل مقایسه با نتایج به‌دست‌آمده ضریب شکست غیرخطی محلول نانوذرات طلا و نقره در غلظت‌های متفاوت می‌باشد [۲۰؛ ۳۱]. بزرگی ضریب شکست غیرخطی گرمایی ماده مطابق با رابطه بوید (رابطه ۴)، متناسب با اندازه ضریب جذب خطی ماده است [۳۲].

$$n_2 = \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha \omega_0^2}{4k_{eff}} \quad (4)$$

که در آن ω_0 شعاع کمر بیم، $\frac{dn}{dT}$ تغییرات دمایی ضریب شکست، k_{eff} رسانایی گرمایی و α ضریب جذب خطی است. در این رابطه، تغییرات دمایی ضریب شکست و شعاع کمر بیم تقریباً ثابت است و با افزایش ضریب جذب خطی نمونه ضریب شکست غیرخطی، افزایش می‌یابد [۳۳]. در این کار، تشدید پلاسمون سطحی برای نمونه نانوذرات نیکل ساخته شده، در طول موج ۲۶۵ نانومتر صورت گرفته، و مقدار جذب خطی 0.175 cm^{-1} برای آن به‌دست‌آمده است. در حالی که مقدار ضریب جذب خطی در طول موج ۵۳۲ نانومتر، برابر 117 cm^{-1} است که چند مرتبه ضریب جذب تشدید سطحی کوچک‌تر است بنابراین انتظار می‌رود ضریب شکست غیرخطی نانوذرات نیکل برای تابش لیزر با طول موج ۵۳۲، مقدار کمتری در مقایسه با طول موج‌های تابشی پایین‌تر داشته باشد. ضریب جذب غیرخطی نانوذرات نیکل (مطابق با شکل ۷) در این پژوهش، نسبتاً ضعیف ولی با تنظیمات دقیق، صرف وقت طولانی و با تکرار دفعات آزمایش، اندازه‌گیری شده است. مقدار به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که جذب فوتونی در این طول موج تابشی، پایین است و اندازه ضریب جذب غیرخطی حاصل، نسبتاً ضعیف است. البته با توجه به مقدار پایین ضریب جذب خطی محلول نانوذرات نیکل تهیه‌شده در این کار، مقدار حاصل نیز مورد انتظار است.

نتیجه‌گیری

این پژوهش به روش کاهش یونی، نانوذرات نیکل تهیه شده است. برای بررسی خواص ساختاری و اپتیکی این محلول نانوذرات، اندازه‌گیری‌های مختلفی از جمله نقش پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی UV-Vis و اندازه‌گیری‌های روبش تک‌محوری به روش روزنه باز و روزنه بسته انجام گرفت. بررسی نقش پراش پرتو ایکس به‌دست‌آمده از نمونه محلول نانوذرات نیکل تهیه‌شده نشان می‌دهد پنج قله این طیف که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)

و (۲۲۲) هستند در زوایای ۲۰ به ترتیب ۴۴٫۶، ۵۲٫۶، ۷۷٫۶، ۹۴٫۴، و ۱۰۰/۰۹ قرار دارند و منطبق با ساختار بلوری مکعبی است. اندازه بلورک‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه و به کمک نرم‌افزار XPert و استفاده از رابطه دبای شرر محاسبه شد. در اندازه‌گیری‌های روبش تک‌محوری، در نمودار حالت روزنه بسته، ابتدا قله و سپس دره مشاهده می‌شود که به معنی منفی بودن ضریب شکست غیرخطی است. با توجه به جذب خطی در طول موج ۵۳۲nm، ضریب شکست غیرخطی نمونه نسبتاً بالا است که با رابطه بوید قابل توجیه است. مقدار ضریب شکست از مرتبه 10^{-8} است و علامت منفی آن نشان‌دهنده رخداد پدیده خودواگرایی گرمایی است. مقدار اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد که نانوذرات تهیه شده می‌توانند کاربرد مؤثری در ابزارهای اپتیکی داشته باشند. مقدار ضریب جذب خطی از مرتبه 10^{-4} است و علامت مثبت آن نشان می‌دهد که پدیده جذب دو فوتونی صورت گرفته است. با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده، به نظر می‌رسد که محلول نانوذرات نیکل می‌تواند کاربرد مؤثری در ابزارهای اپتیکی داشته باشد.

References

- [1] Abdulhadi, O. O., Rahmman, I. A. A., & Obaid, A. (2021). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles formed by solution cold plasma jet. *Journal of Physics: Conference Series*, DOI: <http://doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012083>
- [2] Yasemian, A. R. (2021). Magnetic Hyperthermia Investigation Of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Karafan Quarterly Research Journal*, 17(4), 271-279. (in persian) DOI: <https://doi.org/10.48301/KSSA.2021.12840>
- [3] Munoz-Flores, B. M., Kharisov, B. I., Jiménez-Pérez, V. M., Elizondo Martínez, P., & Lopez, S. T. (2011). *Recent advances in the synthesis and main applications of metallic nanoalloys*. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(13), 7705-7721. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie200177d>
- [4] Shahriari, E., Motamedi, A. (2021). Photoluminescence and Nonlinear Optical Properties of Copper Doped Zinc Sulfide Thin Film, *Karafan Quarterly Research Journal*, 18(1), 187-200. (in persian) DOI: <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.244868.1163>
- [5] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [6] Borisova, A., Machulyansky, A., Yakimenko, Y., Bondar, B., Bovtun, V., Kempa, M., & Savinov, M. (2014). Modeling of metal-dielectric nanocomposite coatings with ferromagnetic inclusions for electromagnetic protection of electronic devices. 2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), DOI: <https://doi.org/10.1109/ELNANO.2014.6873955>
- [7] Edel'man, I., Petrov, D., Ivantsov, R., Zharkov, S., Khaibullin, R., Valeev, V., Nuzhdin, V., & Stepanov, A. (2011). *Microstructure and magneto-optics of silicon oxide with implanted nickel nanoparticles*. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 113(6), 1040-1049. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063776111160035>
- [8] Manukyan, A., Mirzakhanyan, A., Badalyan, G., Shirinyan, G., Fedorenko, A., Lianguzov, N., Yuzyuk, Y. I., Bugaev, L., & Sharoyan, E. (2012). *Nickel nanoparticles in carbon structures prepared by solid-phase pyrolysis of nickel-phthalocyanine*. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(7), 1-7. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11051-012-0982-6>

- [9] Zhang, J., & Lan, C. Q. (2008). *Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution*. *Materials Letters*, 62(10-11), 1521-1524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.038>
- [10] Alshammari, A., Alarifi, N., Alshammari, M., Sohail, M., & Altamimi, R. (2019). *Effects of pyrolysis temperatures on the textural, magnetic, morphology, and catalytic properties of supported nickel nanoparticles*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(7), 999-1005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2019.06.001>
- [11] Yogamalar, N. R., & Chandra Bose, A. (2011). *Burstein–Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide*. *Applied Physics A*, 103(1), 33-42. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.04.004>
- [12] Tao, S., Yang, F., Schuch, J., Jaegermann, W., & Kaiser, B. (2018). *Electrodeposition of nickel nanoparticles for the alkaline hydrogen evolution reaction: Correlating electrocatalytic behavior and chemical composition*. *ChemSusChem*, 11(5), 948-958.
- [13] Kayani, Z. N., Butt, M. Z., Riaz, S., & Naseem, S. (2018). *Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique*. *Materials Science-Poland*, 36(4), 547-552. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201702138>
- [14] Das, S. K., Das, A., Gaboardi, M., Pollastri, S., Dhamale, G., Balasubramanian, C., & Joseph, B. (2021). *Large scale synthesis of copper nickel alloy nanoparticles with reduced compressibility using arc thermal plasma process*. *Scientific reports*, 11(1), 1-9. DOI: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-86776-0>
- [15] Song, P., Liu, L., Wang, A.-J., Zhang, X., Zhou, S.-Y., & Feng, J.-J. (2015). *One-pot synthesis of platinum–palladium–cobalt alloyed nanoflowers with enhanced electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation*. *Electrochimica Acta*, 164, 323-329. DOI: <http://doi.org/10.1149/1.2772417>
- [16] Mathiyarasu, J., & Phani, K. (2007). *Carbon-supported palladium-cobalt-noble metal (Au, Ag, Pt) nanocatalysts as methanol tolerant oxygen-reduction cathode materials in DMFCs*. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(11), B1100. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.229>
- [17] Kim, P., Joo, J. B., Kim, W., Kim, J., Song, I. K., & Yi, J. (2006). *NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation*. *Journal of Power Sources*, 160(2), 987-990. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.050>
- [18] He, G. S., Helgeson, R., Lin, T.-C., Zheng, Q., Wudl, F., & Prasad, P. N. (2003). *One-, two-, and three-photon pumped lasing in a novel liquid dye salt system*. *IEEE journal of quantum electronics*, 39(8), 1003-1008. DOI: <http://doi.org/10.1109/JQE.2003.814372>
- [19] He, G. S., Yuan, L., Cui, Y., Li, M., & Prasad, P. N. (1997). *Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material*. *Journal of Applied Physics*, 81(6), 2529-2537. <https://doi.org/10.1063/1.364303>
- [20] Shahriari, E., Yunus, W. M. M., Naghavi, K., & Talib, Z. (2010). *Effect of concentration and particle size on nonlinearity of Au nano-fluid prepared by γ (60Co) radiation*. *Optics Communications*, 283(9), 1929-1932. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2010.01.005>
- [21] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (1990). *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*. *IEEE journal of quantum electronics*, 26(4), 760-769. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/3.53394>

- [22] Jaji, N.-D., Othman, M. B. H., Lee, H. L., Hussin, M. H., & Hui, D. (2021). *One-pot solvothermal synthesis and characterization of highly stable nickel nanoparticles*. *Nanotechnology Reviews*, 10(1), 318-329. DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0019>
- [23] Al-Qasbi, N., Al-Gethami, W., Saleh, D., & Abuziad, A. (2020). *A sustainable approach for the synthesis of metallic nanoparticles and its application as antimicrobial agents*. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13036-13042. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.053>
- [24] Balashanmugam, P., Nandhini, R., Vijayapriyadharshini, V., & Kalaichelvan, P. (2013). *Biosynthesis of silver nanoparticles from orange peel extract and its antibacterial activity against fruit and vegetable pathogens*. *Int J Innovative Res Sci Eng*, 1(2), 6. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.040>
- [25] Chandra, S., Kumar, A., & Tomar, P. K. (2014). *Synthesis of Ni nanoparticles and their characterizations*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 437-442. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.008>
- [26] Ismail, T., Suleman, R., Akram, K., Hameed, A., Llah, I.-u., Amir, M., & Akhtar, S. (2019). *Pomegranate (Punica granatum L.) peel extracts inhibit microbial growth and lipid oxidation in minced shrimps stored at 4 C*. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 28(1), 84-92. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10498850.2018.1561571>
- [27] Huang, H., & Yang, X. (2004). *Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method*. *Carbohydrate research*, 339(15), 2627-2631. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2004.08.005>
- [28] Rahulan, K. M., Ganesan, S., & Aruna, P. (2012). *Occurrence of two-photon absorption saturation in Ag nanocolloids, prepared by chemical reduction method*. *Applied surface science*, 258(22), 8439-8443. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.148>
- [29] Arunachalam, P., Ghanem, M. A., Al-Mayouf, A. M., Al-shalwi, M., & Abd-Elkader, O. H. (2017). *Microwave assisted synthesis and characterization of Ni/NiO nanoparticles as electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline solution*. *Materials Research Express*, 4(2), 025035. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aa5ed8>
- [30] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., & Van Stryland, E. W. (1989). *High-sensitivity, single-beam n 2 measurements*. *Optics letters*, 14(17), 955-957. DOI: <http://dx.doi.org/10.1364/OL.14.000955>
- [31] Shahriari, E., Yunus, W., & Saion, E. (2010). *Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution*. *Brazilian Journal of Physics*, 40, 256-260. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332010000200021>
- [32] Karimzadeh, R., Aleali, H., & Mansour, N. (2011). *Thermal nonlinear refraction properties of Ag₂S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter*. *Optics Communications*, 284(9), 2370-2375. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2011.01.014>
- [33] Boyd, R. (2007). *Nonlinear optics third ed*. In: Academic Press. DOI: <http://doi.org/10.5555/1817101>