



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



پوشش دهی نانوذرات اکسید آهن به روش کندوسوز لیزر پالسی

مصطفی شعبانلو^۱، سید محمد حسین خلخال^{۲*}

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

M_khalkhali@khu.ac.ir*, Std_shabanloo@khu.ac.ir

چکیده - ترکیب خواص اپتیکی نانوذرات پلاسمونی (طلا و نقره) با خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن به شکل هسته/پوسته توجه دانشمندان را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. این ترکیب سمیت نانوذرات اکسید آهن را کاهش و پایداری آنها را افزایش می‌دهد و علاوه بر این توسط تغییر ضخامت پوسته، خواص و کاربردهای آنها را ارتقا می‌دهد. در این مقاله، ابتدا نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. سپس توسط روش کندوسوز لیزر پالسی، نانوذرات اکسید آهن توسط طلا پوشش داده شدند. بعد از سنتز، نانوذرات هسته/پوسته‌ی اکسید آهن - طلا توسط اعمال میدان مغناطیسی جهت اطمینان برای عدم حضور نانوذرات طلا، شسته شدند. در ادامه برای مشخصه‌یابی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنجی جذب مرئی-فرابنفش و تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده کردیم. طیف‌سنجی‌های انجام شده، پوشیده شدن نانوذرات اکسید آهن توسط طلا را تایید می‌کنند.

کلید واژه- هم‌رسوبی، لیزر پالسی، هسته/پوسته، نانوذرات اکسید آهن، طیف‌سنجی

Iron oxide nanoparticles' coating with pulsed laser ablation

Mostafa Shabanloo¹, Seyyed Mohammad Hossien Khalkhali^{2*}

^{1,2}Department of Physics, Kharazmi University, Tehran

M_khalkhali@khu.ac.ir*, Std_shabanloo@khu.ac.ir

Abstract- In recent years, combining the optical properties of plasmonic nanoparticles (gold or silver) with magnetic properties of iron oxide nanoparticles in the form of core/shell has gained scientists' attention. This combination decreases the toxicity of iron oxide nanoparticles and increases their stability and their applications and properties can be improved by changing the thickness of the shell. In this paper, first iron oxide nanoparticles were synthesized by co-precipitation method. Then by using pulsed laser ablation method, iron oxide nanoparticles were coated by gold. After synthesis iron oxide-gold core/shell nanoparticles were washed by magnetic separation to eliminate the gold nanoparticles. we used FE-SEM, UV-Visible and Fourier transform infrared spectroscopy for characterization. The spectroscopies confirmed the coating of iron oxide nanoparticles with gold.

Keywords: co-precipitation, pulsed laser, core/shell, iron oxide nanoparticles, spectroscopy

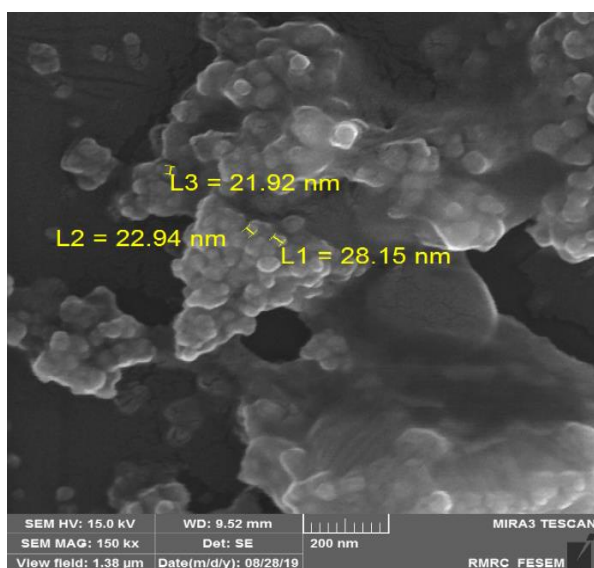
مقدمه

اخیرا نانوذرات سوپرپارامغناطیس توجه زیادی را در بسیاری از زمینه‌ها مانند جداسازی بایو، محیط ضبط مغناطیسی، انتقال دارو و سنسورهای بیوشیمی به سمت خود جلب کرده‌اند. با این حال کاربردهای پزشکی این نانوذرات به دلیل اکسید شدن سریع و تجمع نانوذرات مغناطیسی، محدود مانده است. برای افزایش کاربردهای پزشکی، پایداری و پراکندگی آنها را باید ارتقا داد. چند روش پوشش برای مثال، پوشش با پلیمرها، سیلیکا و فلزات نجیب می‌باشند. با توجه به فلزات نجیب، طلا بهترین کاندید، دارای پایداری شیمیایی بالا، واکنش پذیری کم و زیست سازگاری می‌باشد. [۱] در واقع خواص مغناطیسی نانوذرات زیست سازگار اکسید آهن با روکش طلا خواص دوگانه‌ی (الف) پیوستگی راحت و جداسازی مغناطیسی مولفه‌های خواسته شده برای بررسی‌های بعدی و (ب) خواص پلاسمونی پوخته‌ی طلا که برای تشدید سیگنال‌های تشخیص پلاسمونی سطحی مورد استفاده واقع می‌شود را دارا هستند. به علاوه پوشش نانوذرات اکسید آهن توسط طلا پراکندگی و فضای بیشتر برای عملکردهای گوناگون سطحی (مانند پلیمرها و مولکول‌های کوچک) برای محدود کردن مولکول‌های زیست سازگار را فراهم می‌سازد. [۲] روش هم‌رسوبی روشی است که از آن بیشترین استفاده جهت سنتز نانوذرات اکسید آهن به دلیل عملیات راحت، دمای پایین واکنش و بی‌خطر بودن آن برای محیط زیست، شده است. [۳] پیچیدگی در روش‌های چند مرحله‌ای برای سنتز سیستم‌های چند مولفه‌ای یا ساختارهای نانو هیبریدی، قابلیت اجرایی آنها را محدود می‌کند. اخیرا روش کندوسوز لیزر پالسی به صورت گسترده جهت سنتز نانومواد مختلف مورد استفاده واقع گشته است. در این روش کیفیت و خلوص مواد نتایج ممتازی را داشته است. مزیت‌های این روش ساده بودن، بازدهی بالا و سنتز سبز بدون استفاده از عامل‌های شیمیایی می‌باشد. [۴] در روش کندوسوز لیزر

پالسی نانوذرات بعد از تابش لیزر به طور مستقیم از سطح ماده‌ی هدف کنده شده و در مایع پخش می‌شوند. از دیدگاه نظری مواد بعد از کنده شدن می‌توانند توسط یکی از دو روش هسته‌زایی همگن و یا غیرهمگن متراکم شوند. زمانی که هیچ نانو ذره‌هایی تحت عنوان هسته درون محیط کندوسوز نباشند، فرایند متراکم سازی تحت هسته‌زایی همگن شکل می‌گیرد و نانوذرات خالصی از پلوم گازی مواد کنده شده شکل می‌گیرد. هنگامی که نانوذره‌هایی تحت عنوان هسته درون محیط کندوسوز باشند، به دلیل کمتر بودن انرژی آستانه‌ی هسته‌زایی غیر همگن نسبت به هسته‌زایی همگن، مواد کنده شده علاقه به نشستن بر روی این هسته‌ها دارند و موجب شکل گیری نانوذرات هسته/پوسته می‌شوند. [۵] با توجه به سادگی و مزیت‌های روش هم‌رسوبی، ابتدا به دنبال سنتز نانوذرات اکسید آهن توسط این روش بودیم و در ادامه با توجه به راحتی و برتری روش کندوسوز لیزر پالسی در محلول کلوئیدی اقدام به ایجاد پوسته بر روی نانوذرات اکسید آهن کردیم. همچنین برای مشخصه یابی از طیف سنجی جذب مرئی-فرابنفش شرکت آنالیتیک جنا (Analytikjena)، تبدیل فوریه مادون قرمز شرکت پرکین المر (PerkinElmer) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TeScan – Mira III استفاده شد.

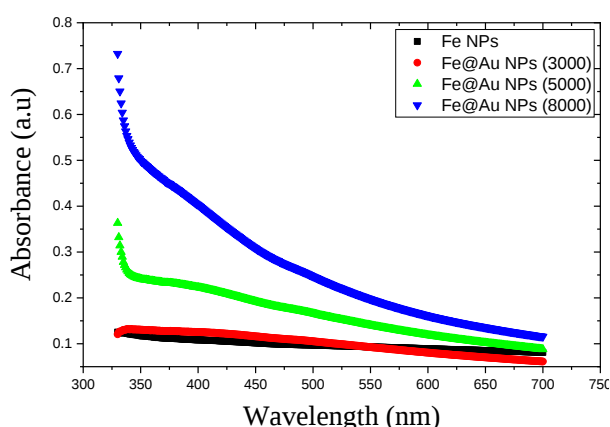
روش ساخت نانوذرات و مشخصه‌یابی

ابتدا به روش هم‌رسوبی نانوذرات اکسید آهن سنتز شدند. در این مرحله ابتدا ۱ گرم آهن کلراید ۴ آبه با ۴،۰۶ گرم آهن نیترات ۹ آبه در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه تحت نیتروژن و استیرر با هم ترکیب شدند. سپس این محلول به ۵۰ میلی لیتر آمونیاک که تحت نیتروژن و استیرر قرار داشت به صورت قطره قطره اضافه گردید. پس اضافه کردن، محلول در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی گراد قرار گرفت و به مدت ۱ ساعت هم خورد. محلول نهایی توسط ایزوپروپانول شسته شده و در آون خشک شد. پودر نانوذرات اکسید آهن



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان

شکل ۲ طیف جذب نانوذرات اکسید آهن و همچنین نانوذرات اکسید آهن پوشیده شده با روکش طلا را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، نانوذرات اکسید آهن دارای جذب در ناحیه‌ی مرئی نیستند، ولی در نمونه‌های پوشش داده شده توسط طلا، در ناحیه مرئی جذب رخ داده و همچنین جذب در نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با طلا به ترتیب در نمونه‌های ۳، ۵ و ۸ هزار پالس افزایش یافته است.



شکل ۲: طیف جذب مرئی-فرابنفش نانوذرات

به دلیل شستشوی نانوذرات توسط اعمال میدان مغناطیسی، از حضور نانوذرات خالی طلا اطمینان

پس از خشک شدن در استون حل شدند و از این محلول، ۳ محلول با غلظت یکسان تهیه شد. بعد از سنتز نانوذرات اکسید آهن، بخشی از نمونه جهت بررسی توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی بر روی لام خشک شدند.

قرص طلای خالص (۹۵٪) درون هر یک از این محلول‌های استون شامل نانوذرات اکسید آهن قرار گرفت و کندوسوز لیزر به ترتیب با ۳، ۵ و ۸ هزار پالس توسط لیزر پالسی با طول موج ۵۳۲ نانومتر، انرژی ۳۵۰ میلی ژول، پهنای پالس ۲۰ نانو ثانیه و نرخ تکرار ۲ هرتز، انجام شد. نور لیزر توسط یک عدسی بر روی نمونه متمرکز گردید. دلیل استفاده از طول موج ۵۳۲ نانومتر، نزدیک بودن آن به پیک جذبی طلا بود و همچنین برای پوشش دهی بهتر نانوذرات از نرخ تکرار پایین استفاده شد. استفاده از نرخ تکرار پایین به نانوذرات این اجازه را می‌دهد تا پس از ایجاد پوسته بر روی آنها از پلوم پلازما خارج شده و نانوذرات دیگر جایگزین آنها شوند. در تمامی مراحل کندوسوز، نانوذرات اکسید آهن توسط همزن مغناطیسی هم می‌خوردند. پس از اتمام کندوسوز، هر کدام از نمونه‌ها توسط اعمال میدان مغناطیسی شسته شدند تا از عدم حضور نانوذرات طلا اطمینان حاصل شود.

نانوذرات اکسید آهن به همراه نمونه‌های دارای پوسته‌ی طلا، ابتدا توسط طیف سنجی مرئی-فرابنفش و سپس طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج و بحث

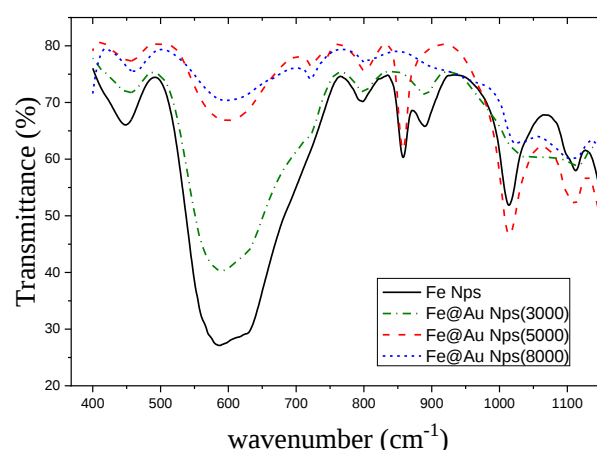
شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان نانوذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست بیشتر نانوذرات دچار تجمع گردیده‌اند که به دلیل خاصیت مغناطیسی آنها می‌باشد. اندازه‌ی نانوذرات نیز کوچکتر از ۳۰ نانو متر مشخص گردیده است.

این نانوذرات توسط طلا پوشیده شدند. به وسیله‌ی روش کندوسوز لیزر پالسی، پوشش دهی به راحتی و بدون استفاده از مواد شیمیایی و انجام مراحل سخت انجام شد. طیف سنجی‌های انجام شده این پوشش دهی را تایید کرده و همچنین با افزایش کندوسوز، پوشش دهی بهتری را تایید می‌کنند. به وسیله‌ی روش کندوسوز لیزر پالسی و کنترل پارامترهای لیزر می‌توان پوشش‌های یک دست و قابل کنترل را ایجاد کرد.

مرجع‌ها

- [1] Rasouli, E., Basirun, W.J., Johan, M.R., Rezayi, M., Darroudi, M., Shameli, K., Shanavaz, Z., Akbarzadeh, O. and Izadiyan, Z "Facile and greener hydrothermal honey-based synthesis of Fe₃O₄/Au core/shell nanoparticles for drug delivery applications" *Journal of cellular biochemistry*, vol. 1204 pp. 6624-6631, 2019.
- [2] Premaratne, G., Dharmaratne, A. C., Al Mubarak, Z. H., Mohammadparast, F., Andiappan, M., & Krishnan, S "Multiplexed surface plasmon imaging of serum biomolecules: Fe₃O₄@ Au Core/shell nanoparticles with plasmonic simulation insights" *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 299 p. 126956, 2019.
- [3] Chaabane, L., Chahdoura, H., Moslah, W., Snoussi, M., Beyou, E., Lahcini, M., Srairi-Abid, N. and Baouab, M.H.V "Synthesis and characterization of Ni (II), Cu (II), Fe (II) and Fe₃O₄ nanoparticle complexes with tetraaza macrocyclic Schiff base ligand for antimicrobial activity and cytotoxic activity against cancer and normal cells" *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 335 p. 4860, 2019.
- [4] Kuriakose, A. C., Nampoori, V. P. N., & Thomas, SFacile "synthesis of Au/CdS core-shell nanocomposites using laser ablation technique" *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 101 pp. 124-130, 2019.
- [5] Jo, Y. K. and Wen, S. B "Formation of core-shell micro/nano particles through pulsed-laser deposition in liquid" *Applied Physics*, vol. 463 p. 035302, 2012.

حاصل کردیم، لذا جذب در ناحیه مرئی نشان دهنده‌ی ایجاد پوسته بر روی نانوذرات اکسید آهن می‌باشد. شکل ۳ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات اکسید آهن و همچنین نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با طلا را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳ مشخص است. پیک‌هایی که در محدوده‌ی 596cm^{-1} قرار دارند نشان دهنده‌ی نانوذرات اکسید آهن می‌باشند که با افزایش پوشش دهی طلا کاسته شده و همچنین پیک‌هایی که اطراف 720cm^{-1} قرار دارند نشان دهنده‌ی طلا هستند که این بار نیز با افزایش پوشش دهی توسط طلا، در نمونه‌ی ۳۰۰۰ به صورت شانه و در نمونه‌های بعدی به شکل پیک دیده می‌شود.



شکل ۳: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات

همچنین با افزایش پالس، پیک در 720cm^{-1} نیز مشخص‌تر شده است به طوریکه در نمونه‌های ۵۰۰۰ و ۸۰۰۰ پالس به صورت پیک نمایان گشته است. سایر پیک‌ها نیز مرتبط با پیوندهای دیگر نظیر کربن-اکسیژن، کربن-هیدروژن، آب، نواقص شبکه و گروه‌های هیدروکسیدی هستند که در اینجا مشخص نشده است.

نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید آهن توسط روش هم‌رسوبی با موفقیت سنتز شدند. همچنین توسط روش کندوسوز لیزر پالسی،