



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## بررسی تاثیر پیرشدگی (ageing) بر روی اندازه نانوذرات کلونیدی تولید شده با روش ماده برداری لیزری در محیط مایع

بهزاد فتاحی، محمد حسین مهدیه

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران، ایران

چکیده - در این مقاله نتایج تجربی حاصل از بررسی اندازه نانوذرات کلونیدی اکسید آلومینیوم (آلومینا) که با تابش دهی هدف فلزی آلومینیوم در محیط آب مقطر توسط لیزر پالسی نانو ثانیه تولید شده است ارائه می گردد. اثر گذشت زمان (پیرشدگی) بر اندازه نانوذرات کلونیدی تولید شده به عنوان متغیر آزمایش در نظر گرفته شده است. مشخصه یابی نمونه ها توسط میکروسکوپی الکترونی پیمایشی (SEM) و روش پردازش تصویر صورت گرفته است. نتایج بدست آمده نشان دادند که نانوذرات به سوی پهن تر شدن توزیع اندازه پیش می روند و در نتیجه فرایندهایی نظیر عمل آوری استوالد (*Ostwald ripening*)، برخی ذرات با اندازه های کوچکتر حذف شده و بر اندازه ذرات باقیمانده اضافه می شود.

کلید واژه- اندازه نانوذرات، تاثیر پیرشدگی، ماده برداری لیزری در محیط مایع، نانوذرات کلونیدی

## Investigation of ageing effect on size properties of colloidal nanoparticles prepared by laser ablation in liquid medium

Behzad Fattahi, Mohammad Hossein Mahdih

Department of physics, Iran University of science and technology, Narmak, Tehran, Iran

Abstract- In this paper laser ablation of aluminum target in distilled water was used to produce aluminum oxide (alumina) nanoparticles. Nanosecond pulsed laser beam ( $\tau \sim 10\text{ns}$  and  $\lambda = 1.06\mu\text{m}$ ) with fixed fluence of  $46\text{ J/cm}^2$  was used to generate the nanoparticles in this experiment. The effect of ageing of nanoparticles in particle size characteristics was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) together with image processing technique was used to evaluate the results. The experimental results showed that size distribution of the nanoparticles can be influenced by ageing due to Ostwald ripening process.

Keywords: colloidal nanoparticles, ageing effect, particle size, pulsed laser ablation

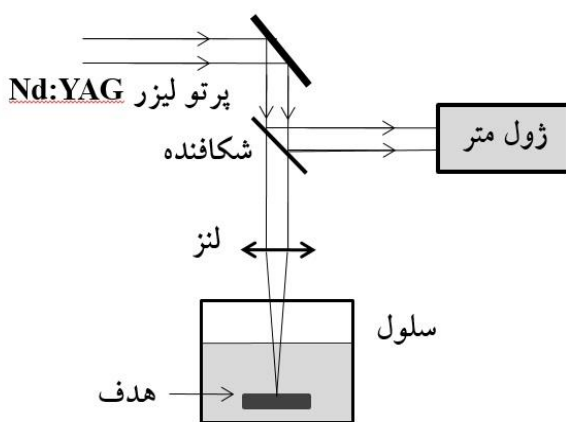
## ۱- مقدمه

در سالهای اخیر روش ماده برداری لیزری برای ساخت نانوذرات بدلیل دارا بودن مزایایی مانند هزینه کم، سهولت انجام و عدم نیاز به استفاده از مواد شیمیایی مضر مورد توجه بسیاری از گروههای پژوهشی قرار گرفته است [1-3]. چالش اصلی در ساخت نانوذرات به روش ماده برداری لیزری در محیط مایع ارائه روشهایی است تا امکان ساخت موثر و کارآمد نانوذرات را بدون نیاز به خالص سازی بیشتر فراهم آورد. در عین حال، با این روش موادی تولید شوند که بتوانند به طور مستقیم (بلافاصله پس از ساخت) به کار گرفته شوند. تک اندازه (دارای توزیع اندازه باریک) بودن نسبی ذرات و همچنین تمایل کمتر به رسوب دادن و توده شدن نیز دارای اهمیت ویژه ای می باشد. این شرایط با کنترل و تنظیم مناسب پارامترهای شرکت کننده در فرایند ساخت نانوذرات فراهم می شود. فرایند تشکیل نانوذرات شامل دو مرحله هسته زایی (در حین خنک شدن پلوم پلازما) و ساز و کار رشد متعاقب آن می باشد که حتی با کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد، باز هم اندازه نانوذرات میتواند دستخوش تغییراتی گردد. به عنوان مثال اگر محلول کلئیدی (بعد از فرایند تولید) برای مدت زمان محدودی کنار گذاشته شود، به مرور ذرات کوچکتر حذف شده و ذرات باقیمانده بزرگتر می شوند. عموماً زمانی که ماده برداری لیزری در محیط های مایع آب انجام می شود، محلول های کلئیدی ناپایدار با توزیع های اندازه نسبتاً پهن مشاهده می شوند. بعلاوه این نانوذرات کلئیدی در آب با گذشت زمان تمایل زیادی به توده شدن و تشکیل خوشه های بزرگتر دارند. تحقیقات محدودی در مورد اثر گذشت زمان (پیرشدگی) بر اندازه نانوذرات کلئیدی انجام شده است [4,5]. در این مقاله در نظر است بطور وسیع تر تاثیر فرایند پیرشدگی بر روی اندازه نانوذرات کلئیدی اکسید آلومینیوم (آلومینا) تولید شده با روش ماده برداری لیزری در محیط آب بررسی شود و نتایج آن ارائه گردد.

## ۲- روش تجربی

یک هدف آلومینیومی با خلوص ۹۹٪ و ابعاد  $25 \times 25 \times 2$  میلی مترمکعب تحت تابش دهی با یک لیزر پالسی نانوثانیه قرار می گیرد. از یک لیزر Nd:YAG با طول موج

۱۰۶۴ نانومتر، طول پالس ۱۰ نانوثانیه و فرکانس ۱۰ هرتز برای انجام تابش دهی استفاده می شود. هدف آلومینیومی در کف ظرفی حاوی ۱۵ میلی لیتر آب مقطر قرار می گیرد. قطر باریکه لیزر بر روی سطح هدف ۱۵۰ میکرومتر می باشد. همچنین ارتفاع مایع بالای سطح هدف ۱ سانتی متر در نظر گرفته شده است. در این آزمایش هدف آلومینیومی با تعداد ۹۰۰۰ پالس تحت شار ثابت ۴۶ ژول بر سانتی متر مربع (شار بر روی سطح هدف) تحت تابش دهی قرار گرفته است. طرحواره چیدمان آزمایش در شکل (۱) آمده است.



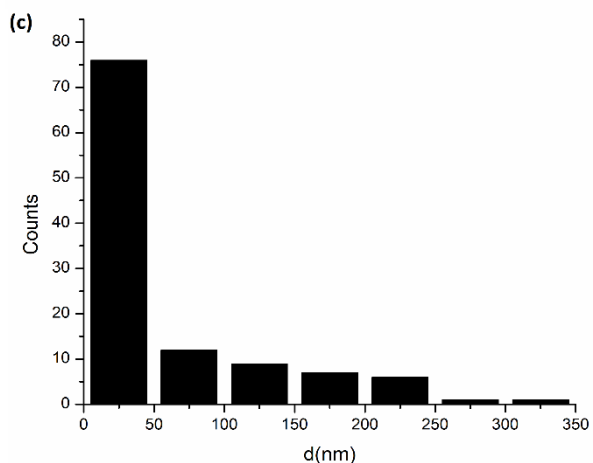
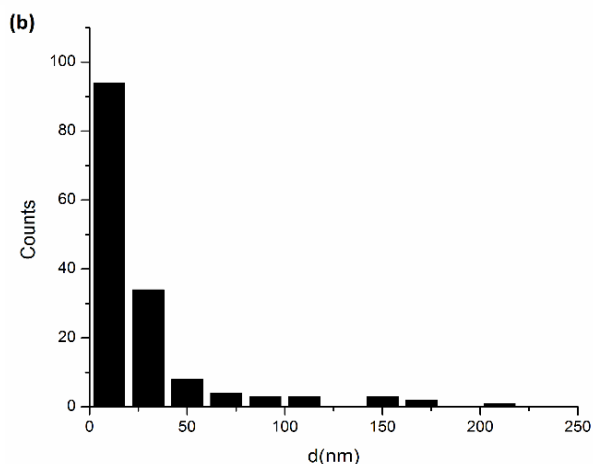
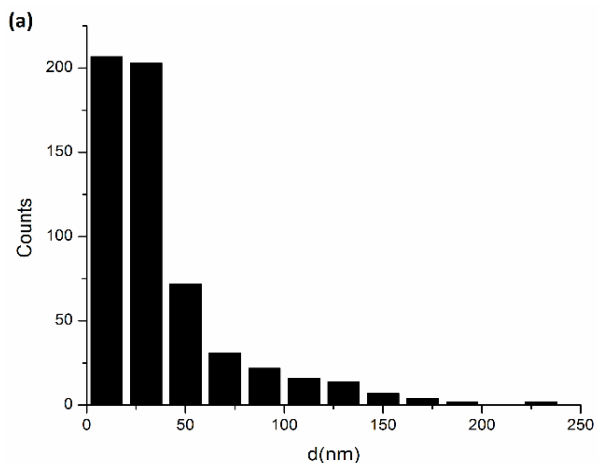
شکل ۱: طرحواره چیدمان آزمایش ماده برداری لیزری

زمان پیر شدگی محلول کلئیدی به عنوان کمیت متغیر در نظر گرفته شده است، بطوریکه آزمایشهای مشخصه یابی بر روی اندازه نانوذرات به ترتیب در زمانهای بلافاصله پس از تابش دهی، ۱۰ و ۱۰۰ روز پس از تابش دهی انجام گرفته است. برای مشخصه یابی اندازه نانوذرات از میکروسکوپی الکترونی پیمایشی (SEM) و روش پردازش تصویر استفاده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

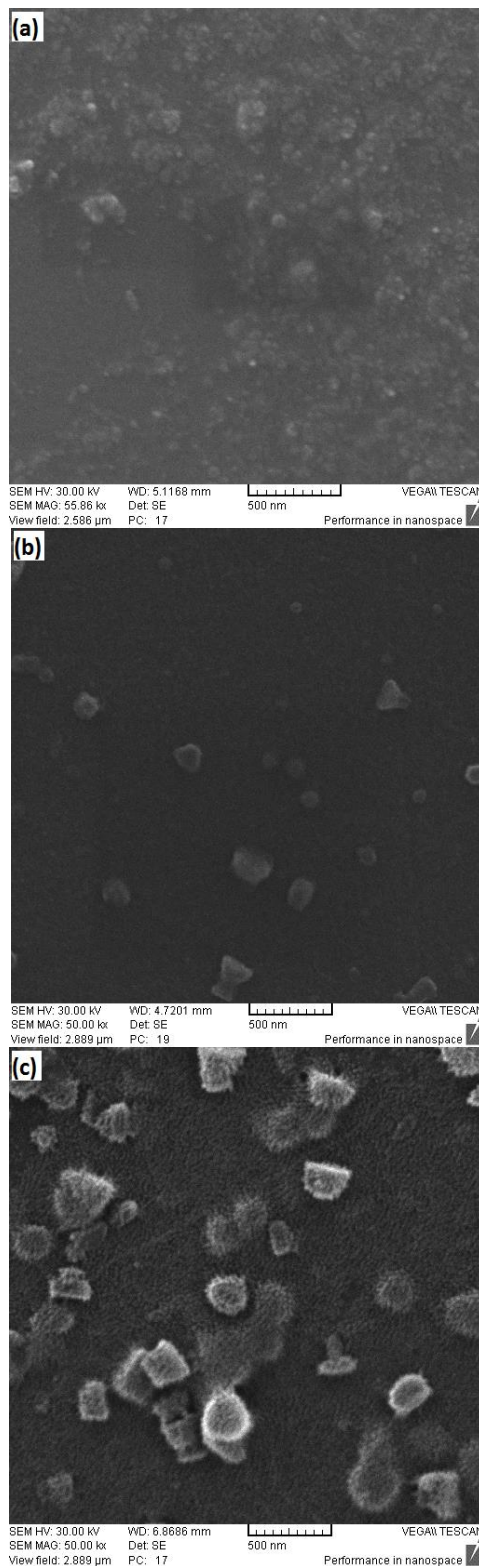
شکل های (۲) و (۳) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی پیمایشی و نمودارهای توزیع اندازه مطابق با آنها را برای نانوذرات کلئیدی اکسید آلومینیوم که در زمانهای بلافاصله پس از تابش دهی، ۱۰ و ۱۰۰ روز پس از تابش دهی تهیه شده اند را نشان می دهند. همانگونه که از تصاویر میکروسکوپی الکترونی پیمایشی بر می آید نانوذرات ساخته شده در ابتدا عموماً کروی یا شبه کروی

می باشند که با گذشت زمان برخی از ذرات بهم چسبیده و به شکل کلوخه شده در می آیند.



شکل ۳: نمودارهای توزیع اندازه به ترتیب برای زمانهای بلافاصله پس از تابش دهی، ۱۰ و ۱۰۰ روز پس از تابش دهی

همانگونه که نمودارهای توزیع اندازه نشان می دهند با افزایش زمان پیرشدگی، تعداد نانوذرات با اندازه های بزرگتر افزایش یافته و تعداد ذرات کوچکتر کاهش می یابند. بنابراین با گذشت زمان و با افزایش پیرشدگی نانوذرات، نمودارهای توزیع اندازه پهن تر می شوند. فرایند حذف شدن ذرات کوچکتر و بزرگتر شدن ذرات باقیمانده تحت عنوان عمل آوری استوالد (Ostwald ripening)



شکل ۲: تصاویر SEM نانوذرات به ترتیب برای زمانهای بلافاصله پس از تابش دهی، ۱۰ و ۱۰۰ روز پس از تابش دهی

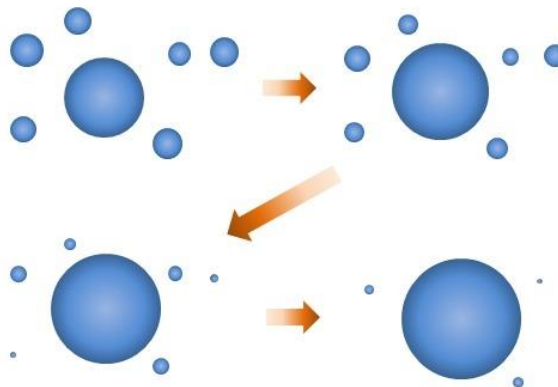
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه تاثیر گذشت زمان (پیرشدگی) بر اندازه نانوذرات تولید شده توسط فرایند ماده برداری لیزری برای هدف آلومینیومی در محیط آب بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان دادند که با افزایش زمان پیرشدگی بر اثر فرایند عمل آوری استوالد، تعداد نانوذرات با اندازه های کوچکتر کاهش یافته و ذرات باقیمانده بزرگتر می شود. بنابراین نانوذرات کلوئیدی آلومینای تولید شده در محیط آبی ناپایدار بوده و گذشت زمان باعث تشکیل خوشه های بزرگتر با توزیع اندازه پهن تر می گردد که برای جلوگیری از وقوع این امر، رویکردهایی از جمله استفاده از عوامل پوشاننده پیشنهاد شده است.

#### مراجع

- [1] S. Barcikowski and G. Compagnini; "Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids"; Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, (2013)3022-3026.
- [2] H. Zeng, X. Du, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He and W. Cai "Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review"; Adv. Funct. Mater. **22**, (2012) 1333-1353
- [3] G. W. Yang "Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals"; Progress in materials science **52**, (2007) 648-698
- [4] R. K. Swarnkar, S. C. Singh, R. Gopal "Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: structural and optical characterizations"; Bull. Mater. Sci. **34** No. 7, (2011) 1363-1369
- [5] P. Dagtepe and V. Chikan "Quantized Ostwald ripening of colloidal nanoparticles"; J. Phys. Chem. C **114**, (2010) 16263-16269

شناخته می شود. عمل آوری استوالد اساسا بر پایه تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختار پایدار حاصل می شود. در شکل (۴) شمایی از فرایند عمل آوری استوالد آورده شده است.



شکل ۴: فرایند عمل آوری استوالد

نانوذرات بدلیل دارا بودن انرژی سطحی زیاد، تمایل طبیعی به توده شدن دارند و به هم چسبیدگی نانوذرات که در برخی از تصاویر میکروسکوپی الکترونی پیمایشی نیز قابل مشاهده است، در نتیجه همین اثر می باشد. اصولا هر چه ذرات کوچکتر باشند، نسبت آنها (یا مولکولهای سطحی) نسبت به حالت توده بالاتر است و این به معنی انرژی بیشتر برای کل ذرات تشکیل دهنده محلول می باشد. بنابراین فرایند عمل آوری استوالد که در آن ذرات در کل به سمت افزایش اندازه پیش می روند، باعث حذف برخی ذرات با اندازه های کوچکتر و افزایش اندازه ذرات باقیمانده می شود. این پدیده نه تنها باعث انحراف در اندازه مورد انتظار برای نانوذرات می شود، بلکه می تواند توزیع اندازه نانوذرات را تغییر داده و با افزایش زمان پیر شدگی، این توزیع را پهن تر نماید. امروزه برای پایدارسازی محلولهای کلوئیدی و پیشگیری از فرایند کلوخه شدن در اثر فرایند عمل آوری استوالد، از رویکردهای ایجاد دافعه فضایی (استفاده از عوامل پوشاننده "Capping agents") و ایجاد دافعه الکتروستاتیک استفاده می شود.