

بیست و دومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هشتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۶ تا ۸ بهمن ماد ۱۳۹۴، دانشگاه یزد



خواص نوری و ساختاری نانوذرات پایه بیسموت ساخته شده به روش کندوسوز لیزر پالسی نئودیمیم یاگ در محیط مایع

سمیه داداشی، حمید دلاوری، رضا پورصالحی

گروه نانومواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۴۱۱۵–۱۴۳، ایران

چکیده – بیسموت یک نیمه فلز با ساختار بلوری رومبوهدرال دارای سطح فرمی ناهمسانگرد است که برای کاربردهای اپتیکی و الکترواپتیک به کار میرود. همچنین ساختارهای اکسیدی بیسموت هم به دلیل خواص منحصر بفرد مانند گاف انرژی پهن و ضریب شکست بالا برای کاربردهایی همانند پوششهای اپتیکی، حسگرها، سلولهای فوتوولتانیک و هم چنین کاربردهای زیستی مورد توجه است. در این پژوهش نانوذرات بیسموت و اکسید بیسموت به روش کندوسوز لیزر پالسی نئودیمیم یاگ در محیط مایع ساخته شد. در ادامه خواص نوری، ساختار بلوری و شکل و اندازه ذرات ساخته شده به ترتیب با استفاده از طیفسنجی عبور نوری در محدوده نور مریی و فرابنفش، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شده و همچنین اثر محیط کندوسوز لیزر بر ترکیب شیمیایی، اندازه و خواص نوری ذرات مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهش میتواند روشی ساده و قابل انعطاف را برای ساخت نانوذرات بیسموت و اکسید بیسموت خالص در محیط مایع بدون استفاده از سورفکتانت فراهم نماید.

كليد واژه-بيسموت، اكسيد بيسموت، خواص نورى، ليزر پالسى، نئوديميم ياگ.

Optical and Structural Properties of Bismuth Nanoparticles Prepared by Pulsed Nd:YAG Laser Ablation in Liquid

Somayye Dadashi, Hamid Delavari H, Reza Poursalehi

Nanomaterials group, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, 14115-143, Iran

Abstract- Bismuth is a semimetal with rhombohedral crystal structure and anisotropic Fermi surface that have various applications in optics and optoelectronics. In addition bismuth oxide due to the unique physical properties including wide bang gap and high refractive index could be employed in optical coatings, sensors, photovoltaic cells and biological applications. In this research bismuth and bismuth oxide nanoparticles were prepared by pulsed Nd:YAG laser ablation in liquid. Optical properties in visible and ultraviolet wavelengths, crystal structure and nanoparticles size and morphology were investigated by UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy respectively. This research could provide a simple and flexible method for synthesis of pure bismuth and bismuth oxide nanoparticle in a surfactant free liquids.

Keywords: Bismuth, Bismuth oxide, Optical properties, pulse laser, Nd:YAG

۱–مقدمه

بیسموت با ساختار بلوری رومبوهدرال دارای ویژگیهای ساختاری از قبیل انرژی همپوشانی کوچک بین نوارهای ظرفیت و رسانش و سطح فرمی ناهمسانگرد است، هم چنین با کاهش اندازه بلوری انتقال نیمه فلز-نیمه رسانا در این نانوذرات امکان پذیر می شود [۱]. وجود این اثر و اثرهای محدودیتهای کوانتومی نشان میدهد نانوذرات بیسموت میتواند در کاربردهای اپتیکی و الکترواپتیکی مورد استفاده قرار گیرد[1]. همچنین نانوساختارهای اکسیدی بیسموت به دلیل خواص منحصر بفرد از جمله خاصیت نور رخشایی، گاف انرژی پهن، ضریب شکست بالا، گذردهی دی الکتریک بالا و قابلیت هدایت بالای يونهای اکسیژن برای کاربردهایی همانند پوششهای ایتیکی، حسگرها، سلولهای فوتوولتانیک و هم چنین کاربردهای زیستی به دلیل عدم سمی بودن و داشتن خاصیت ضدباکتری مورد توجه است[۲-۵]. در این میان استفاده از یک روش مناسب برای ساخت نانوذرات بیسموت و بیسموت اکساید برای رسیدن به خواص مورد نظر یکی از چالشهای مهم پیش رو است. از میان روشهای گوناگون سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدی یکی از کارآمدترین روشها استفاده از برهمکنش لیزر و نمونهی جامد است. امروزه کندوسوز لیزری در محیط مایع یکی از روشهای شناخته شده برای سنتز نانوساختارها است. کندوسوز لیزری نسبت به روشهای دیگر دارای مزیتهایی از جمله بالا بودن سرعت ساخت و عدم نیاز به ترکیبات اضافی و معرفهای شیمیایی و هم چنین عدم نیاز به پایدارکنندههای سطحی است[۵-۶]. نانوذرات تولید شده به روش کندوسوز لیزری علاوه بر موارد ذکر شده به دلیل بالا بودن خلوص نانوذرات ساخته شده بر خلاف روش های شیمیایی که یک روش زمان بر و با محصولات جانبی اضافی است، دارای کاربردهای گسترده ای در زمینه زیست فناوری است[۷–۸]. در این پژوهش نانوذرات بيسموت و اكسيد بيسموت به روش كندوسوز لیزر پالسی در محیط مایع شامل آب و متانول ساخته شده است. آب محیط مناسب برای ساخت بسیاری از اکسیدهای فلزی به روش کندوسوز لیزری است. علاوه بر این سنتز در متانول نیز میتواند برای ایجاد پوستههای فلزات پلاسمونیک به روشهای شیمیایی روی نانوذرات

بیسموت ساخته شده دارای اهمیت است. در ادامه خواص نوری، ساختار بلوری و شکل و اندازه ذرات پایه بیسموت ساخته شده مطالعه شده و همچنین اثر محیط کندوسوز لیزر بر ترکیب شیمیایی، اندازه و خواص نوری ذرات مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-روش آزمایش

در این پژوهش برای کندوسوز هدف بیسموت از لیزر پالسی نئودیمیم یاگ در آب و متانول استفاده شد. باریکهی لیزر با استفاده از مجموعهای از قطعات نوری روی سطح هدف بیسموت تابانده شد. هدف پیش از کندوسوز در محیط اتانول و استون و آب بدون یون با استفاده از دستگاه فراآوا شسته شد. برای ساخت نانوذرات از باریکه لیزر با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر با طول پالس ۱۲ نانوثانیه و انرژی ۱۱۸ میلی ژول بر پالس استفاده شد. پس از تابش پالس لیزر با آهنگ تکرار ۱۰ هرتز و به مدت ۵ دقیقه برای بررسی خواص اپتیکی نانوذرات ساخته شده، طیف عبور اپتیکی در محدوده ۲۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر با استفاده از طیفسنج نوری مریی-فرابنفش (SPUV-26) اندازه گیری شد. همچنین برای مطالعه اندازه، شکل و ساختاری بلوری نانوذرات از تصویر برداری SEM, MIRA ESCAN و پراش پرتو ایکس -ESCAN PANalytical با طول موج ۱/۵۴ انگستروم استفاده شد.

۳-بحث و نتایج

طیف خاموشی نوری نانوذرات بیسموت و اکسید بیسموت در شکل ۱ نشان داده شد. خاموشی نوری در محدوده ۲۵۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شده است. برای نانوذرات بیسموت و اکسید بیسموت در ناحیه مریی هیچ بیشینه جذبی مشاهده نمیشود. طول موج بیشینه تشدید پلاسمونی برای نانوذرات وابسته به اندازه، تابع دیالکتریک محیط، اندازه و شکل نانوذرات در محیط است. هم چنین با بزرگتر شدن اندازه نانوذرات و هم چنین با تغییر محیط دیالکتریک قله جذب پلاسمونی در نانوذرات بیسموت در ناحیه فرابنفش قرار دارد. با توجه به طیف بیسموت و اکسید بیسموت که به ترتیب در محیطهای متانول و آب یدون یون شده ساخته شده است افزایش یکنواخت شدت طیف مشاهده شده نشان دهنده

یکنواختی ابعاد نانوذرات و کروی بودن ساختار است که با توجه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تایید میشود. در شکل ۱ الف درمحدوده طول موج ۲۱۵ نانو متری شانه طیف اکسیدی بیسموت به طور کامل قابل مشاهده است که به طور مشخص اکسید شدن نانوذرات بیسموت در آب را نشان میدهد. در شکل ۱ ب نیز بیشینهای که محدوده طول موج ۲۷۵ نانومتر قایل مشاهده است مربوط به بیشینهی تشدید پلاسمونی نانوذرات بیسموت است [۹].



شکل۱: طبف خاموشی مریی-فرابنفش نانوذرات کلوییدی (الف) اکسید بیسموت و (ب) نانوذرات بیسموت

علاوه بر این با توجه به مشاهده نشدن بیشینههایی در طیف نمونهها در محدوده طول موجهای بلند میتوان نتیجه گرفت که ذرات به صورت مجرا در محیط پخش شدهاند و شبکهای شدن و به هم پیوستن نانوذرات و جوش خوردن آنها به یکدیگر در حین فرایند سنتز روی نداده است. در صورتی که نسبت ابعاد نانوذرات بیش از یک باشد بیشینههایی در طول موجهای بلندتر در طیف خاموشی مشاهده میشود که ناشی از مدهای تشدید پلاسمونی طولی است[۱۰].

برای شناسایی ساختار بلوری نانوذرات و همچنین فازهایی

موجود در محیط از روش پراش پرتو ایکس استفاده شده است.



شکل۲: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات کلوییدی (الف) اکسید بیسموت و (ب) و نانوذرات بیسموت

شکلهای ۲ الف و ۲ ب به ترتیب طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات بیسموت در محیط آب و متانول را نشان میدهد. طیف ذرات در محیط آب دارای بیشینههایی مربوط به ساختار اکسید بیسموت، هیدروکسید بیسموت و هم چنین قلههای به نسبت ضعیف مربوط به بیسموت است. با توجه به فرایند اکسایش پس از ساخت ممکن است نانوذراتی هنوز به طور کامل اکسید نشده باشند. با این نانوذراتی هنوز به طور کامل اکسید نشده باشند. با این اکسید بیسموت مربوط به صفحات (۳۱۰), (۳۲۱), (۴۲۰), (۴۲۰), (۴۴۱), (۴۴۱), (۳۲۱), نابت شبکه ۲۰/۱۶ آنگستروم است. که با توجه به این ماده ها میتوان نتیجه گرفت شرایط برای تشکیل ساختار مکعبی اکسید بیسموت فراهم بوده است. هم چنین شکل مکعبی اکسید بیسموت فراهم بوده است. هم چنین شکل استفاده از روش کندوسوز لیزر پالسی نئودیمیم یاگ در محیطهای آب بدون یون و متانول ساخته شد. طیف خاموشی نانوذرات سنتز شده در متانول بیشینه مربوط به تشدید پلاسمونی نانوذرات بیسموت را نشان میدهد. همچنین طیف نوری نانوذرات سنتز شده در آب مشخصه طیف نوری نانوذرات اکسیدی با گاف انرژی پهن است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات ساخته شده درمحیط آب بدون یون متوسط اندازه ذرات را برابر با ۲۷ نانومتر و برای نانوذرات ساخته شده در محیط متانول متوسط اندازه ذرات ۳ نانومتر را نشان الکترونی مورفولوژی ذرات به صورت کروی بوده است و الکترونی مورفولوژی ذرات به صورت کروی بوده است و نسبت ابعادی برابر با ۱ است. بیشینههای مربوط به پراش پرتو ایکس در آب و متانول به ترتیب نشان دهنده سنتز فاز اکسید بیسموت و بیسموت بوده است.

مراجع

- Y. W. Wang, B. H. Hong, and K. S. Kim, "Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-visible and IR absorption spectra.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7067–7072, 2005.
- W. Li, "Facile synthesis of monodisperse Bi 2 O 3 nanoparticles," vol. 99, no. April 2005, pp. 174–180, 2006.
- [3] L. Kumari, J.-H. Lin, and Y.-R. Ma, "Nanohooks: Synthesis, Characterization and Optical Properties," J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, no. 40, p. 406204, 2007.
- [4] C. Claudio and S. Chellam, "Bismuth nanoparticles : antimicrobials of broad-spectrum, low cost and safety Outline :," pp. 430–438.
- [5] T. Itina and K. Gouriet, "Mechanisms of Nanoparticle Formation by Laser Ablation," 2004.
- [6] S. I. Dolgaev, a. V. Simakin, V. V. Voronov, G. a. Shafeev, and F. Bozon-Verduraz, "Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 186, no. 1–4, pp. 546–551, 2002.
- [7] N. Haustrup and G. M. O'Connor,
 "Nanoparticle generation during laser ablation and laser-induced liquefaction," *Phys. Procedia*, vol. 12, no. PART 2, pp. 46–53, 2011.
- [8] A.Hahn, "Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation," J. Laser Micro/Nanoengineering, vol. 3, no. 2, pp. 73–77, 2008.
- [9] L. Kabir and S. K. Mandal, "Structural and Optical Properties of Single Crystalline Bismuth Nanoparticles in Polymer," *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 22, pp. 654–659, 2013.
- [10] R. M. Tilaki, a. Iraji zad, and S. M. Mahdavi, "Size, composition and optical properties of copper nanoparticles prepared by laser ablation in liquids," *Appl. Phys. A*, vol. 88, no. 2, pp. 415–419, 2007.

متانول سنتز شده است و هیچ فاز دیگری از این ماده در این محیط سنتز نشده است. در طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات بیسموت در محیط متانول تعداد یازده بیشینه دیده میشود که مربوط به صفحات (۰۰۳), (۱۰۱), (۱۰۲), (۱۰۴), (۱۱۰), (۱۰۵), (۰۰۶), (۲۰۴), (۲۰۴), (۲۰۵), (۲۰۲) است. نتایج نشان میدهد نانوذرات بیسموت دارای ساختار رومبوهدرال با ثابتهای شبکه a = 4.5, b = 4.5

برای بررسی اندازه ذرات سنتز شده و همچنین بررسی ساختار و مورفولوژی ایجاد شده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. با توجه به تصاویر به دست آمده ذرات دارای ساختار کروی با نسبت ابعادی نزدیک به ۱ هستند همچنین ذرات سنتز شده در محیط آب دارای اندازه کوچکتری نسبت به محیط متانول بوده و نانوذرات سنتز شده در آب بدون یون شده نسبت به متانول دارای توزیع اندازه باریکتری است.





شکل۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی رو بشی نانوذرات بیسموت در (الف) آب (ب) و توزیع اندازه بیسموت در آب (ج) نانوذرات بیسموت در متانول و (د) و توزیع اندازه ذرات در متانول

نتيجه گيرى

در این پژوهش نانوذرات بیسموت و اکسید بیسموت با