



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



تولید فیلم نانوذرات نقره به روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) در هوای آزاد بدون جت گازی و بررسی اثر تغییر فاصله زیرلایه و هدف

محسن بنجخی و محمد حسین مهدیه

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

bonjakhi@gmail.com, mahdm@iust.ac.ir

چکیده - در این مقاله برای تهیه فیلم نانوذرات نقره روی زیرلایه از روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) در هوای آزاد و بدون حضور جت گازی استفاده شده است. فیلم نانوذرات نقره با طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با رزولوشن بالا (HRTEM) و طیفسنجی جذب مرئی-فرابنفش مشخصه یابی گردید. اثر فاصله هدف تا زیرلایه بر طیف جذب فیلم نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که این عامل می تواند به طور مشخصی منجر به تغییر مقدار و پهنای طیف جذب فیلم نانوذرات نقره گردد.

کلیدواژه: تشدید پلاسمون سطحی، طیف جذب مرئی و فرابنفش، فیلم نانوذرات نقره، لایه نشانی لیزر پالسی در هوای آزاد.

Fabrication of silver nanoparticle films by pulsed laser deposition in flowless open air and studying the effect of distance between target and substrate

Mohsen Bonjakhi, Mohammad Hossein Mahdiah

Physics Department, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

bonjakhi@gmail.com, mahdm@iust.ac.ir

Abstract- In the present work, pulsed laser deposition (PLD) of silver in open air is used to fabricate Ag nanoparticle (NP) films on the substrate without using flowing gas. The target was ablated by trains of nanosecond pulsed Nd:YAG laser beam. The deposited NP films on the substrate were characterized using energy dispersive x-ray spectrophotometry (EDS), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and UV/Vis absorption spectroscopy. Surface plasmon resonance (SPR) characteristics of NPs were extracted from the data of UV/Vis spectrum. The effect of distance between target and substrate on absorption spectrum of NP film was investigated. The results show that it can significantly change the peak and bandwidth of absorption spectrum.

Keywords: Ag NP film, Pulsed laser deposition in flowless open air, Surface plasmon resonance, UV/Vis absorption spectrum.

مقدمه

تولید نانوذرات به دلیل ویژگی‌های منحصر بفردی که از خود نشان می‌دهند مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. بطور مشخص نانوذرات نقره دارای رسانایی گرمایی و الکتریکی بالا، پیک SPR قوی، فعالیت کاتالیستی زیاد و اثرات ضد باکتریایی می‌باشند که باعث می‌شود در زمینه‌های مختلفی مانند پزشکی، فتوولتاییک، کاربردهای صنعتی و SERS مورد استفاده قرار بگیرند. [۱-۲]

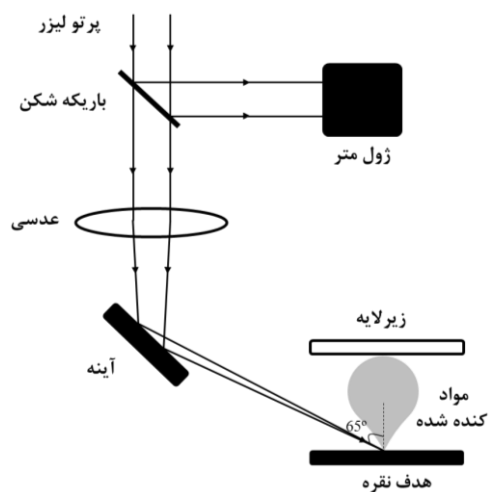
برای تولید فیلم نانوذرات، روش‌های مختلفی همچون روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی بکار می‌رود که هر کدام دارای مزیت‌ها و معایبی می‌باشد. بعضی از این روش‌ها نسبتاً گران است یا برای تولید نیازمند فرآیند چند مرحله‌ای است. در بعضی روش‌ها از مواد سمی یا خطرناک استفاده می‌شود یا ممکن است ناخالصی وارد نانوذرات شود. یکی از تکنیک‌های شناخته شده برای لایه نشانی فیلمی از نانوذرات روی زیرلایه، لایه نشانی با لیزر پالسی (PLD) در خلا یا فشار گاز پایین است که بیشتر برای کارهای تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. نیاز به استفاده از محفظه خلا این فرآیند را نسبتاً زمان‌بر و گران می‌نماید که این روش را برای کاربرد در صنعت محدود می‌کند. برای استفاده در بعضی کاربردهای صنعتی ترجیح بر آن است که محفظه خلا حذف شود و فیلم نانوذرات در هوای آزاد تولید گردد. چنین کاری می‌تواند با کاهش هزینه و زمان، تکنیک PLD را برای کاربردهای صنعتی توسعه دهد.

تولید فیلم نانوذرات به روش PLD در هوای آزاد، ساده، آسان و کم هزینه است. چنین فیلم‌های ارزانی می‌تواند در سنسورها، کاتالیست‌ها و SERS استفاده شود. تولید نانوذرات نقره و طلا در هوای آزاد با کمک جت گازی و بررسی فیلم‌های تهیه شده به این روش در مراجع [۴-۵] اشاره شده است اما گزارش‌ها از انجام این کار در هوای آزاد و بدون جت گازی خیلی محدود است [۶]. ما در کار قبلی در هوای آزاد و بدون جت گازی فیلم نانوذرات نقره را تولید

کردیم و اثر شار لیزر و تعداد پالس را بر فیلم‌های تولید شده بررسی نمودیم [۷]. در این مقاله اثر تغییر فاصله زیرلایه و هدف بر طیف جذبی فیلم‌های نانوذرات نقره تولید شده مورد بررسی قرار گرفته است.

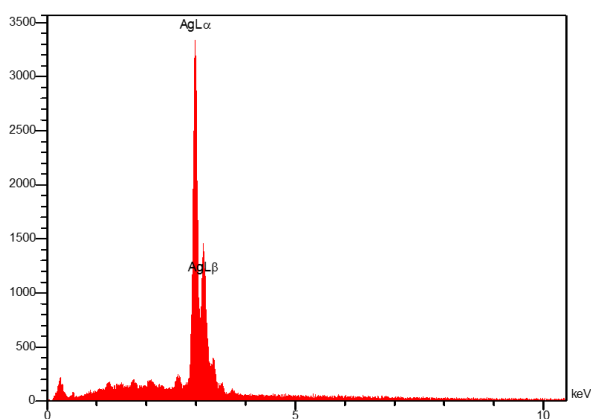
روش تجربی

شکل ۱ طرحواره چیدمان تجربی آزمایش PLD در هوای آزاد را نشان می‌دهد. هدفی از جنس نقره با خلوص ۹۹.۹۹ درصد و ابعاد $۰.۷ \times ۱۰ \times ۲۰$ میلیمتر تحت تابش دهی با لیزر پالسی نانوثانیه قرار می‌گیرد. لیزر مورد استفاده برای انجام فرآیند کندوپاش، لیزر Nd:YAG با فرکانس ۱۰۶۴ نانومتر، پهنای پالس ۱۰ نانومتر و نرخ تکرار ۱۰ هرتز می‌باشد.

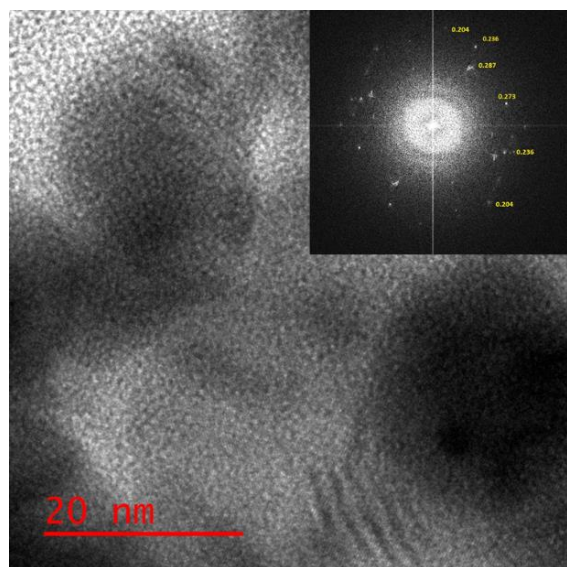


شکل ۱: طرحواره‌ای از چیدمان تجربی

پرتو لیزر توسط یک عدسی بر روی سطح هدف نقره متمرکز می‌گردد. به کمک یک آینه، پرتو تحت زاویه ۶۵ درجه نسبت به عمود بر سطح هدف برخورد می‌کند. قطر باریکه لیزر روی هدف یک بیضی به ابعاد ۳۵۰ در ۱۵۰ میکرون است. بخشی از پرتو به کمک یک قطعه باریکه شکن (Beam splitter) به سمت ژول متر هدایت می‌شود تا انرژی پرتو اندازه‌گیری شود. زیرلایه‌ای از جنس شیشه سودالایم با ابعاد $۱ \times ۱۰ \times ۲۵$ میلی‌متر در بالای هدف قرار داده شده است تا مواد حاصل از فرآیند کندوپاش روی آن بنشینند.

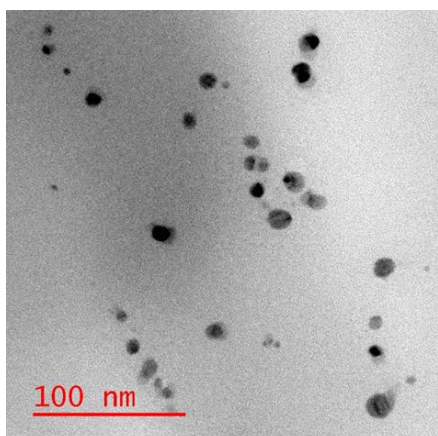


شکل ۲: آنالیز عنصری نانوذرات نقره تولید شده در هوای آزاد با EDS



شکل ۳: تصویر HRTEM و عکس FFT متناظر با آن برای نانوذرات نقره تولید شده در هوای آزاد

عکس TEM از نانوذرات در شکل ۴ نشان می دهد که نانوذرات تولید شده به این روش تقریباً کروی هستند.



شکل ۴: عکس TEM از نانوذرات نقره تولید شده در هوای آزاد

فاصله زیرلایه و هدف به عنوان کمیت متغیر در نظر گرفته شده است. در این آزمایش هدف نقره تحت تابش ۲۰۰۰۰ پالس لیزر با شار ۴۰ ژول بر سانتیمتر مربع قرار گرفته است. طیف جذبی نمونه های آماده شده با طیف سنج جذبی UV-Vis ثبت گردیده است. برای مشخصه یابی ساختار نانوذرات نقره تولید شده از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) استفاده شده است.

نتایج و بحث

وجود هوای با فشار اتمسفری در اطراف محیط کندوپاش باعث می شود که مواد داخل توده پرتاب شده (Plum) با همدیگر و با گازهای موجود در هوا برخورد داشته باشند و منجر به تشکیل نانوذرات حتی قبل از رسیدن به زیرلایه گردند بعلاوه برخوردهای شدید، مانع از گسترش مواد (Plum) شده و بنابراین نیاز است تا فاصله هدف و زیرلایه نسبت به حالت خلا خیلی کاهش پیدا کند.

بدلیل حضور اکسیژن در هوای اطراف لازم است که ساختار نانوذرات آنالیز شود. در شکل ۲ نتایج آنالیز عنصری نانوذرات نقره با EDS نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود این آنالیز فقط حضور نقره را در نانوذرات تایید می کند. برای بررسی دقیق تر این موضوع ساختار کریستالی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) نشان می دهد که نانوذرات نقره ایجاد شده در این روش در مجاورت هوای آزاد ساختار کریستالی دارند و بخش کمی از آنها بدلیل حضور اکسیژن و واکنش با آن اکسید شده اند.

نمونه ای از تصاویر HRTEM و عکس FFT متناظر با آن در شکل ۳ آورده شده است.

نتیجه گیری

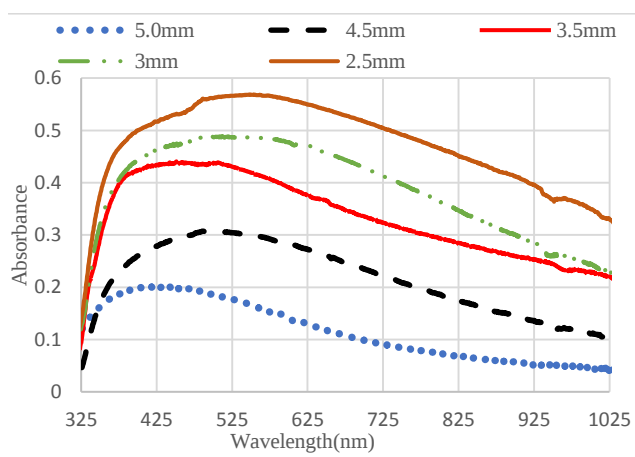
در این مقاله تولید نانوذرات نقره بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از روش کندوپاش لیزر پالسی نانوثانیه در محیط هوا با فشار اتمسفری انجام گرفت. نتایج نشان می دهد که نانوذرات نقره کروی شکل هستند و ساختار کریستالی دارند. همچنین افزایش فاصله زیرلایه تا هدف منجر به کاهش میزان جذب و کم شدن پهنای طیف جذبی می گردد. با توجه به نتایج این کار می توان پی برد که تهیه فیلم نانوذرات فلزی بر روی زیرلایه به روش کندوپاش لیزر پالسی در هوای آزاد می تواند روش ساده و کم هزینه برای استفاده در کاربردهای مختلف باشد.

مرجع ها

- [1] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G. V Lisichkin, "Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects", Russ. Chem. Rev. Vol. 77, pp. 233-257, 2008.
- [2] S.M. Novikov, V.N. Popok, A.B. Evlyukhin, M. Hanif, P. Morgen, J. Fiutowski, J. Beermann, H.-G. Rubahn, S.I. Bozhevolnyi, "Highly stable silver nanoparticles for SERS applications", J. Phys. Conf. Ser., Vol. 1092, 2018.
- [3] H.-U. Krebs, *Pulsed Laser Deposition of Metals, Pulsed Laser Deposition of Thin Film*, pp. 363-382, Wiley-Interscience publication, 2006.
- [4] M. Boutinguiza, R. Comesana, F. Lusquiños, A. Riveiro, J. del Val, J. Pou, "Production of silver nanoparticles by laser ablation in open air", Appl. Surf. Sci., Vol. 336, pp. 108-111, 2015.
- [5] T.M. Khan, A. Pokle, J.G. Lunney, "Atmospheric pulsed laser deposition of plasmonic nanoparticle films of silver with flowing gas and flowing atmospheric plasma", Appl. Phys. A., Vol. 124, 336, 2018.
- [6] R.G. Nikov, A.O. Dikovska, N.N. Nedyalkov, G. V Avdeev, P.A. Atanasov, "Au nanostructure fabrication by pulsed laser deposition in open air: Influence of the deposition geometry", Beilstein J. Nanotechnol. Vol. 8, pp. 2438-2445, 2017.
- [7] M. Bonjakhi, M. H. Mahdiah, "Fabrication of silver nanoparticle films by pulsed laser deposition in flowless open air and studying the effects of laser fluence and number of pulses", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 626, 12699, 2021.

در شکل ۵ نمودار طیف جذبی فیلم نانوذرات نقره روی شیشه برای فواصل مختلف ۲.۵، ۳، ۳.۵، ۴.۵ و ۵ میلیمتری بین زیرلایه و هدف آورده شده است.

همانطور که از نمودارها مشاهده می شود با افزایش فاصله و دور شدن زیرلایه از هدف میزان جذب نمونه کاهش می یابد زیرا هوای موجود در محیط باعث می شود از سرعت نانوذرات کاسته شود و امکان گسترش (Plum) به فواصل بیشتر فراهم نگردد و هر چه زیرلایه دورتر قرار گیرد مقدار ماده کمتری می تواند روی سطح آن بنشیند. به علاوه در فواصل کم، نانوذرات با اندازه های مختلف می توانند به سطح زیرلایه برسند بنابراین پهنای طیف جذبی بیشتر می شود ولی در فواصل دورتر که امکان رسیدن نانوذرات بزرگتر محدود می شود پهنای طیف جذبی نیز کاهش می یابد.



شکل ۵: طیف جذبی فیلم نانوذرات نقره روی شیشه برای فواصل مختلف زیرلایه تا هدف

جدول ۱: بیشینه جذب و پهنای طیفی نمودارهای شکل ۵

فاصله (mm)	۲.۵	۳	۳.۵	۴.۵	۵
بیشینه جذب	۰.۵۷	۰.۴۹	۰.۴۴	۰.۳۱	۰.۲۰
پهنای طیف	۷۱۷	۶۵۸	۶۵۰	۵۲۶	۳۷۶

داده های بیشینه جذب و پهنای طیف جذبی در جدول ۱ ارائه گردیده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش فاصله میزان بیشینه جذب طیفی کاهش می یابد و پهنای جذب طیفی نیز کم می شود.