



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



## سنتز نانوذرات آلیاژی طلا- نقره با لیزر پالسی و بررسی تاثیر میدان الکتریکی در سنتز آنها

احسان احمدی نژاد، محمدحسین مهدیه

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

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

در این مقاله نتایج حاصل از تولید نانوذرات آلیاژی طلا- نقره با لیزر پالسی نانوثانیه‌ای ارائه شده است. ابتدا نانوذرات کلوییدی طلا و نقره به کمک روش ماده برداری لیزری در آب مقطر تولید شده‌اند و سپس با مخلوط نمودن حجم مشخصی از این دو نوع نانوذره و تابش‌دهی مجدد آن، نانوذرات آلیاژی طلا- نقره تولید شده است. علاوه بر این، با اعمال میدان الکتریکی همزمان با تابش‌دهی، تاثیر میدان الکتریکی در فرآیند آلیاژسازی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات تولید شده به کمک میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش مشخصه‌یابی شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد میدان الکتریکی مدت زمان آلیاژسازی را کاهش می‌دهد و همچنین طول موج تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات تولید شده در حضور میدان الکتریکی کمتر از نانوذراتی است که در غیاب میدان الکتریکی تولید شده‌اند.  
کلید واژه: پلاسمون سطحی، ماده برداری لیزری، میدان الکتریکی، نانوذرات آلیاژی.

## Laser-Induced Synthesis of Ag-Au Alloy Nanoparticles and the Effect of External Electric Fields on the Alloying Process

Ehsan Ahmadinejad, Mohammad Hossein Mahdiah

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

[ehahmadinejad@gmail.com](mailto:ehahmadinejad@gmail.com) , [mahdm@iust.ac.ir](mailto:mahdm@iust.ac.ir)

This paper discusses the results of synthesizing Ag-Au alloy nanoparticles (NPs) using a nanosecond pulsed laser. In this study, the colloidal Ag and Au NPs were separately prepared by nanosecond pulsed laser ablation in distilled water. An appropriate mixed sample of these colloidal NPs was post-irradiated under a uniform external electric field (EEF), resulting in Ag-Au alloy formation. The synthesized colloidal alloy NPs were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and UV-vis absorption spectroscopy. The results indicated that the EEF could significantly reduce the Ag-Au alloy formation time. The results also showed that the localized surface plasmon resonance wavelength of the NPs synthesized under a uniform external electric field was less than those NPs produced apart from the field.

Keywords: alloy nanoparticles, electric field, laser ablation, Surface plasmon.

## مقدمه

نانوذرات فلزی به دلیل دارا بودن خواص قابل کنترل اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی و شیمیایی کاربردهای زیادی در حوزه‌های مختلف دارند [۱،۲]. بطور کلی نانوذرات به دو روش شیمیایی و فیزیکی قابل تولید هستند. روش شیمیایی جهت تولید طیف وسیعی از نانوذرات به کار برده می‌شود. این روش به دلیل تولید مواد شیمیایی ناخواسته در حین فرایند سنتز در برخی کاربردها مطلوب نمی‌باشد [۳]. که در این موارد روش‌های فیزیکی جهت سنتز نانوذرات پیشنهاد می‌شود.

یکی از روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات روش ماده‌برداری لیزری (Laser ablation) در محیط مایع است. در این روش، ماده مورد نظر در یک محیط مایع با لیزر پالسی مورد تابش - دهی قرار می‌گیرد. در این حالت با جذب انرژی لیزر توسط ماده، پدیده‌های ذوب و تبخیر در سطح ماده رخ می‌دهد. چنانچه شدت پرتو لیزر به اندازه کافی بالا باشد (بیشتر از  $10^9$  وات بر سانتی‌متر مربع)، پلاسمایی به شدت یونیزه نیز در سطح ماده تولید می‌شود. پس از گذشت مدت زمانی از مرتبه چند ده نانوثانیه (طول عمر پلازما)، در اثر انتقال انرژی به محیط مایع، حباب‌هایی حاوی مواد کنده شده از سطح (شامل یون، اتم و خوشه‌های اتمی) ایجاد می‌شود و به دنبال آن در اثر فرآیند سرمایش، نانوذرات کلوییدی با غلظت مشخص تولید می‌شود [۴]. در این روش نانوذرات فلزی، نیمه رسانا و اکسید قابل تولید هستند [۵،۶].

در سال‌های اخیر، تولید نانوذرات آلیاژی با روش ماده - برداری نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. نانوذرات آلیاژی که ترکیبی از دو نوع نانوذره و یا بیشتر هستند، به دلیل دارا بودن طول موج پلاسمونی قابل تنظیم نسبت به نانوذرات تک فلزی از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. در این مقاله ابتدا با استفاده از روش ماده‌برداری لیزری اقدام به تولید نانوذرات کلوییدی طلا و نقره شده است. سپس با مخلوط کردن حجم مشخصی از این دو نوع نانوذره کلوییدی

و تابش‌دهی مجدد (Post-irradiation) آنها، نانوذرات آلیاژی طلا- نقره تولید شده است. با اعمال میدان الکتریکی خارجی در حین تابش‌دهی، تاثیر میدان الکتریکی نیز در فرآیند آلیاژسازی مورد بررسی قرار گرفته است.

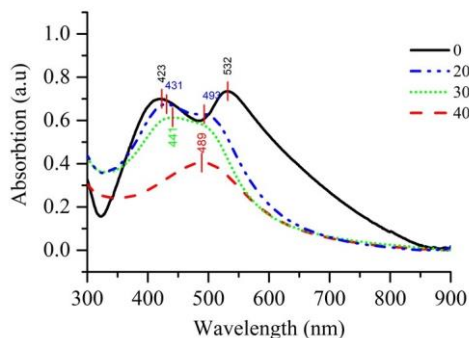
## آزمایش

شکل (۱) چیدمان آزمایش ماده‌برداری را نشان می‌دهد. در شکل ۱ (الف) پرتو لیزر Nd:Yag با طول موج ۵۳۲ نانومتر و طول پالس ۱۰ نانوثانیه با شار ۵۰ ژول بر سانتی‌متر مربع در سطح ماده متمرکز می‌شود. در این روش نانوذرات طلا و نقره با خلوص ۹۹.۹۹ درصد به ترتیب با تابش‌دهی با ۲۱۰۰۰ و ۱۸۰۰۰ پالس تولید شده است.

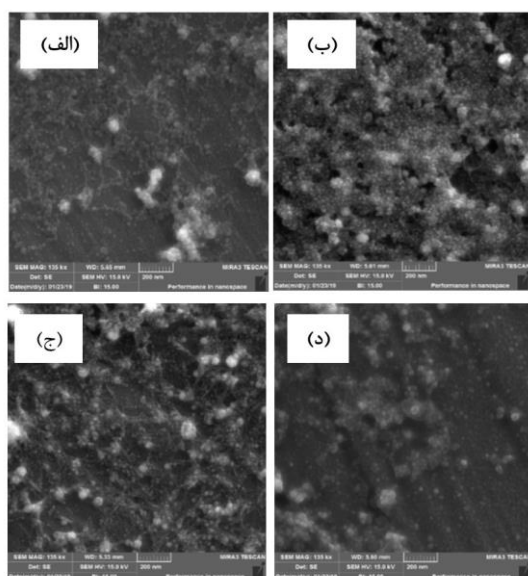
در مرحله دوم آزمایش به منظور تولید نانوذرات آلیاژی، مخلوطی با نسبت حجمی ۱:۱ از نانوذرات طلا و نقره تهیه شده و سپس مطابق چیدمان شکل ۱ (ب) مورد تابش‌دهی مجدد قرار گرفته است. در این حالت نمونه موردنظر در ۳ زمان مختلف با شار ۶۶ ژول بر سانتی‌متر مربع تابش‌دهی شده و مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی از طریق دو الکترود از جنس آلومینیوم که با فاصله مشخص از یکدیگر در داخل نمونه قرار گرفته است، تاثیر میدان الکتریکی نیز در فرآیند آلیاژسازی مورد بررسی قرار گرفته است.

## نتایج

طیف جذبی نانوذرات طلا- نقره که در ۳ زمان مختلف تابش‌دهی شده‌اند، در شکل ۲ نشان داده شده است. در حالتی که نانوذرات مورد تابش‌دهی قرار نگرفته‌اند (زمان ۰)، طول موج پلاسمونی نانوذرات طلا و نقره بصورت کاملاً مجزا قابل مشاهده است. به ازای ۲۰ دقیقه تابش‌دهی، طول موج پلاسمونی نقره جابجایی قرمز (Red-shift) و طول موج پلاسمونی طلا جابجایی آبی (Blue-shift) داشته است و به عبارتی به هم نزدیکتر شده‌اند. با افزایش مدت زمان تابش - دهی تا ۳۰ دقیقه تنها یک قله جذب در نمودار ظاهر شده

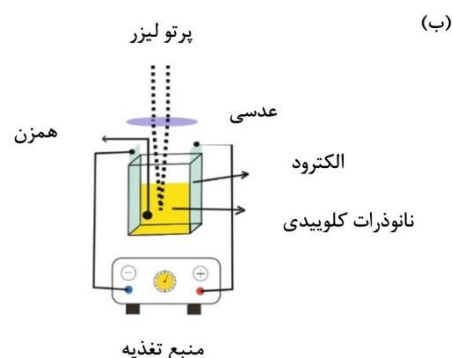
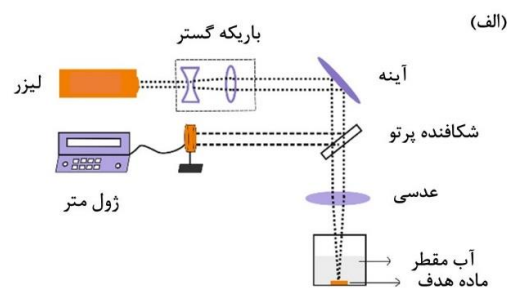


شکل ۲: طیف جذبی نانوذرات طلا و نقره به ازای تابش دهی در زمان های مختلف



شکل ۳: تصاویر SEM نانوذرات طلا و نقره تابش دهی شده به ازای زمان های (الف) ۰، (ب) ۲۰، (ج) ۳۰ و (د) ۴۰ دقیقه

مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۳). مطابق شکل ۳، نانوذرات تولید شده تقریباً کروی شکل هستند (حالت کلوخه‌ای شدن نانوذرات در اثر غلظت بالای آنها است). همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با تابش دهی مخلوط نانوذرات طلا و نقره، اندازه متوسط آنها مطابق شکل ۴ ابتدا کاهش و سپس با افزایش زمان تابش دهی افزایش یافته و ذرات بزرگتری تولید شده است. طیف جذبی و اندازه متوسط نانوذرات طلا و نقره که در حضور میدان الکتریکی خارجی به مدت ۲۰ دقیقه مورد تابش دهی قرار گرفته‌اند، در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ۵ (الف) مشاهده می‌شود که در اثر اعمال میدان الکتریکی



شکل ۱: (الف) چیدمان آزمایش ماده برداری جهت تولید نانوذرات طلا و نقره (ب) چیدمان آزمایش Post-irradiation جهت تولید نانوذرات آلیاژی در حضور میدان الکتریکی

است که در این حالت نانوذرات تک فلزی طلا و نقره به نانوذرات آلیاژی طلا-نقره با طول موج پلاسمون سطحی مشخص (۴۴۱ نانومتر) تبدیل شده است. چنانچه تابش دهی در مدت زمان بیشتری ادامه یابد، ضمن حفظ حالت آلیاژی، طول موج پلاسمون سطحی نانوذرات به سمت طول موج-های بلندتر جابجا می‌شود. هنگامی که مخلوطی از نانوذرات طلا و نقره با پالس لیزر تابش دهی می‌شوند، انرژی پالس لیزر توسط نانوذرات جذب شده و منجر به ذوب آنها می‌شود. در طول فرآیند ذوب به دلیل مشابه بودن خصوصیات ساختاری و اتمی نانوذرات طلا و نقره، اتم‌های آنها قادر هستند در یک شبکه کریستالی با آرایش جدید قرار گیرند و باعث می‌شود پس از اتمام پالس لیزر در اثر سرمایش شبکه، حالت آلیاژی آنها شکل گیرد. بنابراین این ساختار جدید با یک طول موج پلاسmoni مشخص می‌شود.

به منظور مطالعه بیشتر نانوذرات تولید شده، شکل و اندازه نانوذرات به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

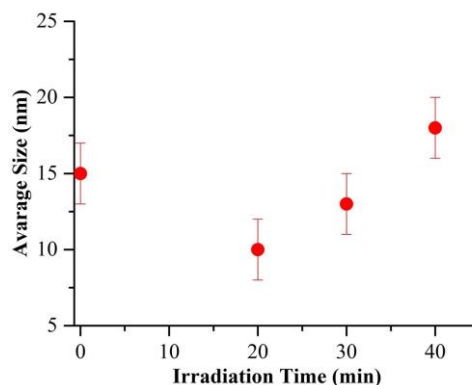
شکل ۵(ب) با افزایش میدان الکتریکی از  $50\text{ v/cm}$  تا  $250\text{ v/cm}$  اندازه متوسط نانوذرات نیز کاهش یافته است. در واقع افزایش میدان الکتریکی همزمان با تابش دهی بر روی توزیع بار الکتریکی تاثیر می گذارد و سبب افزایش بار الکتریکی نانوذرات می شود. هنگامی که بار الکتریکی نانوذرات از حد معینی فراتر رود، در اثر ناپایداری ریلی به ذرات پایدار با اندازه کوچکتر تبدیل می شود و از این طریق اندازه نانوذرات کاهش می یابد [۸].

### نتیجه گیری

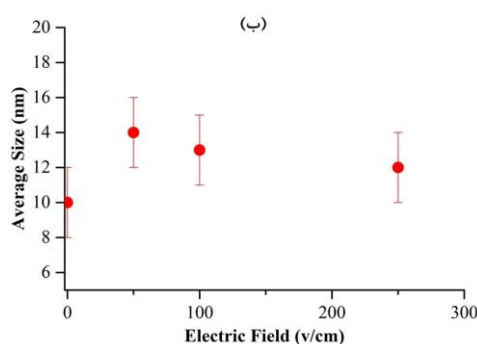
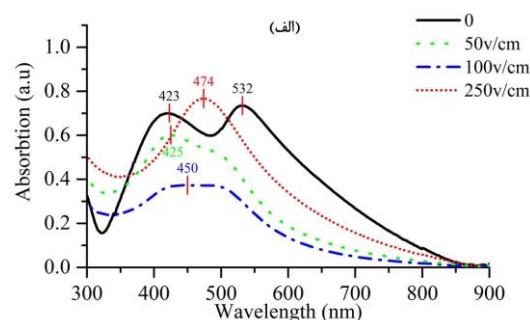
در این مقاله فرآیند آلیاژسازی نانوذرات طلا و نقره به روش ماده برداری با لیزرپالسی نانوثانیه مورد مطالعه قرار گرفته است و همچنین تاثیر میدان الکتریکی در فرآیند آلیاژسازی نیز بررسی شده است. نتایج نشان می دهد با تابش دهی نانوذرات طلا و نقره به ازای تعداد پالس مشخص، نانوذرات آلیاژی طلا- نقره تولید می شود. همچنین اعمال میدان الکتریکی در حین تابش دهی، ضمن اینکه مدت زمان آلیاژسازی را کاهش می دهد، باعث تشکیل نانوذرات کوچکتر می شود.

### مرجع ها

- [1] A. K. Sharma, G.J. Mohr, J. Phys. D. Appl. Phys. 41, 2008.
- [2] G.A. Sotiriou, S.E. Pratsinis, Curr. Opin. Chem. Eng. 1, 2011.
- [3] P.V Kamat, M. Flumiani, G. V Hartland, J. of Phys. Chem. B, 3123-3128, 1998.
- [4] T. Sakka, S. Iwanaga, Y. H. Ogata, A. Matsunawa, T. Takemoto, J. Chem. Phys. 112, 8645-8653, 2000.
- [5] M. Mahdih, B. Fattahi, App. Surf. Sci. 329, 2015, 47-57.
- [6] A. Momeni, M. Mahdih, Laser Phys. Lett. 12, 2015.
- [7] K. D. Malviya, K. Chattopadhyay, J. Phys. Chem. C. 118, 2014, 13228-13237.
- [8] R.K. Swarnkar, S.C. Singh, R. Gopal, Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 1363-1369.



شکل ۴: اندازه متوسط نانوذرات طلا و نقره در زمان های تابش دهی مختلف



شکل ۵: (الف) طیف جذبی و (ب) اندازه متوسط نانوذرات طلا و نقره تابش دهی شده با ۲۰ دقیقه در حضور میدان الکتریکی

خارجی (حداقل  $50\text{ v/cm}$ )، نانوذرات آلیاژی طلا- نقره با طول موج پلاسמוنی  $425\text{ nm}$  تولید شده است، در حالی که مطابق شکل ۲ نانوذرات آلیاژی در مدت زمان حداقل ۳۰ دقیقه در غیاب میدان الکتریکی خارجی قابل تولید بودند. علت این امر این است که میدان الکتریکی از طریق اعمال نیروی الکتریکی به نانوذرات و شکستن پیوندهای اتمی در کنار انرژی لیزر به فرآیند ذوب کمک می کند و باعث تشکیل آلیاژ در مدت زمان کمتری می شود. مطابق