بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

ساخت نانو ذرات نقره به روش کندو سوز لیزری توسط طول موج ۵۳۲ نانومتر لیزر در محلول NaCl

نعیمه السادات اندرخور[۱] و داود درانیان[۲]
[۱]گروه فیزیک ، دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد واحد تهران مرکزی، تهران، ایران
[۲] آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

چکیده - سنتز نانوذرات نقره تحت فرآیند کند و سوز لیزری در ۴ نوع غلظت مختلف محلول *NaCl* با استفاده از هارمونیک دوم لیزر *Nd:YAG* با پهنای پالس ۷ نانو ثانیه و طول موج ۵۳۲ نانومتر لیزر انجام شد. خواص اپتیکی، توزیع اندازه ذرات، کلوخه شدن نانو ذرات نقره تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری وآنالیزهای *DLS,FTIR* بررسی شد. همچنین اثر غلظت *NaCl* بر رشد و پایداری ذرات نیز مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر *TEM* گرفته شده از این نمونه ها نیز نشان می دهد ذرات حاصل کروی شکل هستند.

کلید واژه- کندوسوز لیزری، نانو ذرات نقره، لیزر نئودیمیوم یاگ(Nd:YAG).

Synthesis of Silver nanoparticles by 532 nm laser pulse ablation in NaCl solution

N. S.Andarkhor[1] and D. Dorranian[2]

[1] Department of Physics, Science Faculty, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

[2]Laser Lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract- Synthesis of Silver nanoparticles in 4 different concentrations of NaCl solution by the 2st harmonic of a Q-switched pulsed Nd:YAG laser with 7 ns pulse width and 532 nm wavelength is reported. The optical properties, size distribution and agglomeration of nanoparticles were investigated by Transmission electron microscopy (TEM), DLS, FTIR analyzes. The effect of NaCl concentration on the growth and stability of the particles was also examined. Transmission electron microscopy (TEM) images show that particles are uniformly spherical .

Keywords: Silver nanoparticles, Pulsed laser ablation (PLA), Neodymium YAG laser.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

مقدمه

علم ذرات فلزی با آزمایش فارادی آغاز شد .[۱] بعد از فارادی ذرات متفاوت در اندازه های مختلف در زمینه نانو فلزی، هسته گذاری، رشد بلور و انباشتگی مورد توجه قرار گرفت. نانو ذرات فلزی، ذراتی با ابعاد ۱۰۰-۱ نانومتر با خواص فیمابین مواد کپه ای(بالک)و مولکولها که خواص شیمیایی، اپتیکی، کاتالیزوری و الکترونیکی جالبی از خود نشان می دهندو به طور قابل توجهی از مترادف آنها در فلزات کپه ای متفاوت می باشد.این مواد به علت داشتن خواص جالب اپتیکی و الکتریکی در ساخت قطعات اپتیکی و اپتیک غیر خطی، کاتالیست ها و حافظه های اپتیکی کاربرد دارند.[۳-۲]

نقره عنصر سفید و براقِ فلزی است که در موقعیت ۴۷ جدول تناوبی قرار داردو با نماد(Ag) که از کلمه ارجنیم گرفته شده نشان داده می شود. نقره خالص دارای بالاترین هدایت الکتریکی و گرمایی در بین تمامی عناصر می باشد و به همراه طلا از عناصر کمیاب و گرانبها هستند. به ذرات بسیار ریزی از این عنصر، به صورت یک بعدی با اندازه کمتر از ۱۰۰نانومتر نانوذرات نقره گویندکه خواص فیزیکی و شیمیایی و فعالیت های بیولوژیکی غیر معمول از خود نشان می دهند. به عنوان مثال می توان گفت ازجمله کاربردهای نانو ذرات نقره به عنوان مواد ضد میکروبی وضد باکتریایی می باشد. با توجه به این مطلب، مطالعه عوامل موثر در اندازه و شکل نانو ذرات با هر روشی که تولید می شوند از اهمیت خاصی برخوردار است و می تواند به کنترل اندازه و شکل در فرآیند ساخت نانو ذرات برای برخی کاربردهای مشخص کمک کند.

روش های متفاوتی برای ایجاد نانو ساختارهای نقره وجود داردکه در میان آنها روش کندوسوز روشی بسیار جالب می باشد .مزیت روش کندوسوز لیزری در این است که اندازه مواد سنتز شده را بوسیله تغییر پارامترهای مختلف از قبیل طول موج لیزر، پالس لیزر، تغییر PH محلول، اضافه کردن مواد فعال کننده و تغییر دمای محلول می توان کنترل نمود. همچنین این روش در مقایسه با روشهای فیزیکی و شیمیایی مرسوم [۷-۴]از مزایایی برخوردار است که از آن دسته می توان به یک مرحله ای بودن آن، عدم نیاز به افزودنی ها برای جلوگیری از کلوخه شدنشان و خالص سازی نهایی اشاره کرد و نیز خالص بودن هدف به راحتی منجر به تولید نانو ذراتی بدون ناخالصی می گردد.

در این کار پژوهشی نانوذرات خالص نقره با روش کندوسوز لیزری در محیط محلول NaCl تولید شده که بررسی شکل و اندازه و مشخصات ساختاری نانوذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیزهای DLS و FTIR می تواند تاییدی بر تشکیل این نانوذرات خالص می باشد.

روش آزمایش

به منظور سنتز نانوذرات نقره در محلول NaCl از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG مدل سوییچ Q آکوستواپتیکی با طول موج ۵۳۲ نانومترو دانسیته انرژی پالس لیزر ۵ ژول بر سانتی متر مربع استفاده شده است . پرتو لیزر توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۸ سانتیمتر روی هدف نقره (با خلوص ۹۹/۹٪) که به صورت قرصی به ضخامت ۴ میلیمتر و قطر ۲۵ میلیمتر در ته در ظرف شیشه ای محتوی ۳۰ میلی لیتر محلول نمک طعام قرار داشت متمرکز گردید. .قطر لکه لیزر روی هدف ۲ mm، پهنای پالس آن ۷ نانوثانیه و نرخ تکرارپالس ۲ Hz بود. جزئیات نمونه ها در جدول ۱ قرارداده شده است.

برای بررسی خصوصیات نانو ذرات تولید شده ازروشهای آنالیزی مختلفی استفاده نمودیم. برای بدست آوردن اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات از آنالیز پراکندگی دینامیکی نور DLS Zetasizer با مدل 3000HSA ساخت شرکت Malvern انگلستان استفاده شد مرفولوژی آنها بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل (TEM) Zeiss-EM10C-80KV با قدرت تفکیک ۰/۳ nm انجام شد و در نهایت برای بررسی نوع پیوندهای موجود در سوسپانسیون به دست آمده با روش کندو سوز لیزری از طیف سنجی Infrared Spectroscopy FT-IR با مدل NEXUS 870 FT-IR استفاده گردید.

جدول ۱ : غلظت NaClدر نمونه های تولید شده

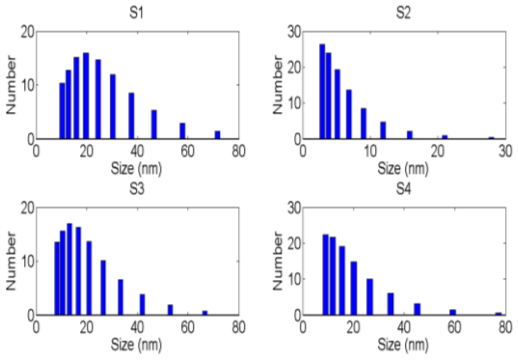
غلظت NaCl در محلول مورد استفاده(mM)	۰	۵	۱۰	۱۵
شماره نمونه	۱	۲	۳	۴

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]

بررسی نتایج حاصل از آزمایشات

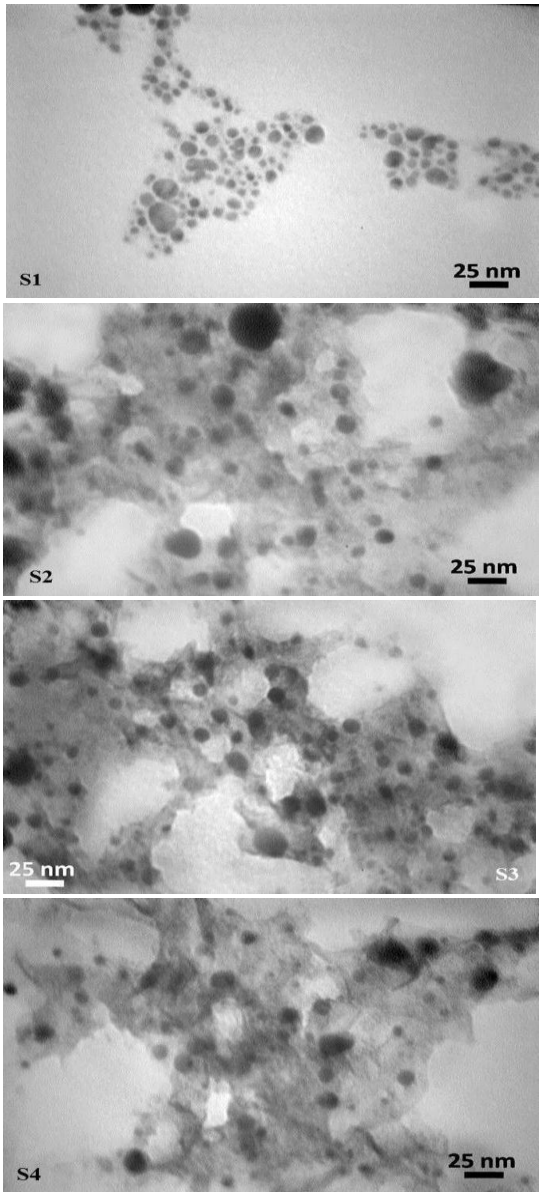
اندازه و توزیع سایزهیدرودینامیکی نانوذرات بوسیله آنالیز DLS اندازه گیری شدو این نمودار توزیع در شکل۱ نشان داده شده است.

در این روش نمونه تحت تابش امواج قرار می گیرد که با استفاده از انرژی پراکنده شدهِ امواج الکترومغناطیسی، اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات محاسبه می شود. در محلول های قطبی نظیر آب، نانو ذرات معمولاًباردارمی شوند، لذا اطراف آن هاپتانسیل الکتروستاتیکی شکل می گیردکه اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات همان شعاع پتانسیل هیدرودینامیکی که نانو ذره در مرکز آن قرار داردمی باشد. مطابق طیف بدست آمده قله منحنی توزیع اندازه برای نمونه ۱ حدود nm ۲۴ /۶ است که برای نمونه ۲به حدود nm ۵/۶ کاهش یافته که این اندازه در نمونه ۳ دوباره به nm ۱۹/۱ افزایش و در نمونه ۴ به حدود nm ۱۸/۶ کاهش می یابد. روند تغییر اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات که در اندازه گیری به روش پراکندگی دینامیکی نوری ارائه می شود متفاوت از بقیه روش های اندازه گیری است که این تفاوت به دلیل مکانیسم اندازه گیری می باشد. ذرات بزرگتر، نور را بیشتر پراکنده می کنند و پراکندگی معمولاً به طور موثر وقتی صورت می گیرد که طول موج پراکنده قابل قیاس یا در حد اندازه ذرات باشد. برای مشاهده دقیق تر شکل و اندازه نانوذرات از تصاویرمیکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده نموده که در شکل۲نشان داده شده است.



شکل ۱. توزیع اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات بوسیله پراکندگی دینامیکی نور(DLS) از نمونه ها.

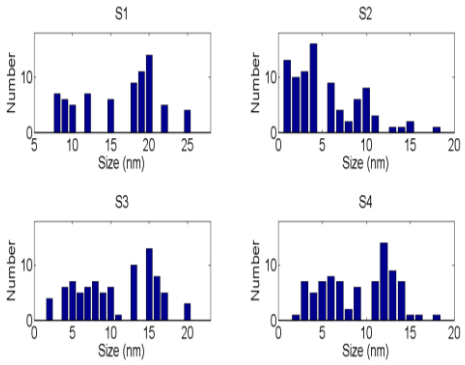
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) نمونه های ۱-۴ را در مقیاس ۲۵ نانو متری نشان می



شکل ۲. تصاویر (TEM) از نمونه ها.

دهد. برای آماده سازی نمونه ها جهت این نوع تصویربرداری، مقداری از محلول نانوذرات تولید شده را بر روی شبکه مسی (گرید) که با لایه نازکی از کربن پوشانده شده چکانده و در دمای اتاق خشک می کنیم. پس از خشک شدن گریدها تصویر برداری انجام می شود. این نوع تصویربرداری با توجه به مکانیسم آن بالاترین دقت موجود را برای نشان دادن سایز و مرفولوژی نانوذرات دارد و در آن ها می توان ذرات چند نانومتری را به خوبی مشاهده نمود. همچنین توزیع آماری اندازه این نانوذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. روند تغییرات نشان می دهد که با افزایش غلظت نمک نانوذرات ریز تر شده، بهمین دلیل در نمونه های ۲و۳و۴ محلول ها حالت

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]



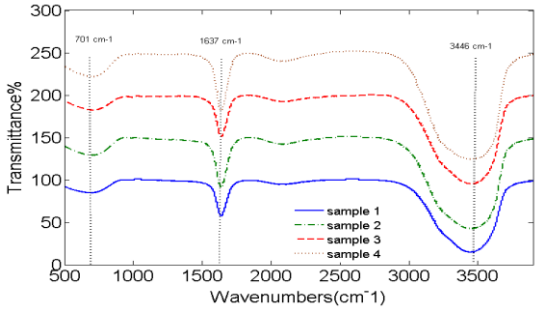
شکل ۳. توزیع آماری اندازه نانوذرات.

کلوییدی به خود گرفتند در صورتی که در نمونه ۱ نانوذرات از هم جدا هستند.

طیف عبوری نمونه ها در محدوده مادون قرمز در شکل ۴ نشان داده شده است.این طیف با عبور پرتو الکترومغناطیسی در محدوده IR در بازه عدد موج ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی متر اندازه گیری شده که قله های مشاهده شده در نمودار FTIR به همراه پیوند مربوطه در جدول۲ نشان داده شده است.

با توجه به مراجع موجود و مقایسه آن ها قله های مشاهده شده در $3446\ cm^{-1}$ نشان دهنده پیوند ارتعاشی کششی O-H و$1637\ cm^{-1}$ مربوط به پیوند کششی C=C است . لازم به ذکر است که با افزایش غلظت نمک پهنای پیک مربوطه که حاکی از پیوند O-H است بیشتر شده در حالی که باید کاهش می یافت و با شرایط بدست آمده از این آزمایش سازگار نمی باشد. [۸]. قله دیگر مشاهده شده که شدت کمتری نسبت به ۲ قله دیگر داردهم می تواند مربوط به پیوند C-Cl بوده و هم مربوط به Ag_2O، (Ag=O) می باشد.

به طور کلی با برخورد لیزر به ماده هدف موجود در محیط کندوسوز انرژی لازم برای شکسته شدن برخی از پیوندهای اتمی و برقراری انواع پیوند های جدید بوجود می آید که قله های مشاهده شده در نمودار حاکی از آن است.[۹]



شکل ۴. طیفFTIR گرفته شده از نمونه ها.

جدول ۲. پیوند های شیمیایی بدست آمده از آنالیز FTIR

بازه طول موج (Cm^{-1})	[۳۴۵۰- ۳۴۴۰]	[۱۶۴۰ ۱۶۳۷-]	[۸۵۰- ۵۵۰]
پیوند شیمیایی	O-H	C=C	Ag=O C-Cl

نتیجه‌گیری

نانوذرات نقره به روش کندوسوز لیزری در ۴ غلظت از محلول NaCl تولید وآنالیز شد..داده های DLS اندازه نانوذرات را می دهد که بزرگتر از اندازه واقعی است، تصاویر TEM نشان می دهد نانوذرات تولید شده به روش کندوسوز لیزری کروی شکل بوده که با افزایش غلظت نمک سایز نانوذرات ریزتر شده بهمین دلیل نمونه های تولید شده در غلظت های مختلف ازمحلول NaCl حالت کلوییدی به خود گرفتند و آنالیز FTIR که نوع پیوندهای موجود در سوسپانسیون به دست آمده را مشخص می کند،نشان می دهد که برخورد لیزر به ماده هدف، انرژی لازم برای شکسته شدن برخی از پیوندهای اتمی و برقراری انواع پیوند های جدید بوجود می آید .

مراجع

[1] Amendola Vincenzo, Ph.D.thesis, "Gold and Silver nanoparticles for photonics Applications",2006,17-18.

[2] Lee SW,Mao C,Flynn CE,Belcher AM,"ordering of quantum dots using genetically engineered nviruses",science 296,2002,892.

[3] M.K. Temgire, S.S. Joshi, *Radiation Physics and Chemistry*. 71 (2004), 1039.

[1] [4] "Characterization and optical properties of ZnSe prepared by hydrothermal method" **Journal of Crystal Growth** 288 (2006) 96–99.

[2] [5] KenjiYoshinoa, Hidenori Mikamia, Kenji Imaia, MinoruYoneta,b;"Optical characterization of native defects in ZnSe substrate" Applied Physics.

[3] [6] Wallace C H Choy1,2, Sha Xiong and Yuxiu Sun; "A facile synthesis of zinc blende ZnSe nanocrystals" Appl. Phys. 42 (2009) 125410 (6pp).

[4] [7] K.V. Anikin , N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev,V.V. Voronov, A.G. Vitukhnovsky;" *Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids"* Chemical Physics Letters 366 (2002) 357– 360.

[5] [8]Poonam Sharma, D K Kanchan, Meenakshi Pant & K Padmasree," *Transport properties of super ionic AgI-Ag2O-V2O5-TeO2 glasses"*, **Indian Jornal of Pure & Applied Physics**,Vol,48,Januarry 2010,pp 39-46.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-20]