



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



## تهیه نانوذرات آلیاژی طلا-اکسید تیتانیوم با متد کندوسوز لیزری

وحیده قربانی<sup>۱</sup>، داود درانیان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

Vahideghorbani27@gmail.com

<sup>۲</sup> آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

d.dorrnian@gmail.com

چکیده - در این تحقیق تجریمی مبادرت به ساخت آلیاژ طلا-اکسید تیتانیوم در اندازه نانو کرده ایم. برای این منظور حجم مساوی از مخلوط محلولهای طلا و اکسید تیتانیوم را در معرض تابش پالس هارمونیک دوم لیزر نئودیمیوم-یاگ با طول موج ۵۳۲ نانومتر قرار دادیم. محلولهای نانوذرات طلا و اکسید تیتانیوم جداگانه توسط فرایند کندو سوز لیزری تولید شده بودند. برای تهیه آنها از پالس لیزر نئودیمیوم-یاگ به طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و پهنای پالس ۷ نانوثانیه و فرکانس تکرار ۵ هرتز استفاده شد. نتایج نشان می دهد تابش لیزری ۵۳۲ نانومتر روش مناسبی برای تهیه ترکیبات طلا در مقیاس نانو می باشد.

کلید واژه: آلیاژ، تابش لیزر، کندو سوز لیزری، نانوذره، نانوکامپوزیت.

## Production of Gold-Titanium Oxide Alloy Using Laser Ablation Method

Vahide Ghorbani<sup>1</sup>, Davoud Dorrnian<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, Science Faculty, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Laser Laboratory, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Tehran, Iran

Abstract- TiO<sub>2</sub>/Au alloy has been produced by irradiating the equal volumetric ratio mixture of Au and TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions with the second harmonic beam of Nd:YAG pulsed laser at 532 nm. Titanium dioxide and Gold nanoparticles were prepared separately by ablation of a high purity Ti and gold plates in deionized water respectively. The fundamental wavelength of a Nd:YAG laser operating at 1064 nm with pulse width of 7 ns and 5 Hz repetition rate was employed to produce nanoparticles. Results show that irradiation of nanoparticles by 532 nm wavelength laser pulse is a suitable method to produce Au composites alloys.

Keywords: Alloy, Laser ablation, Laser Irradiation, Nanoparticle, Nanocomposite.

## ۱- مقدمه

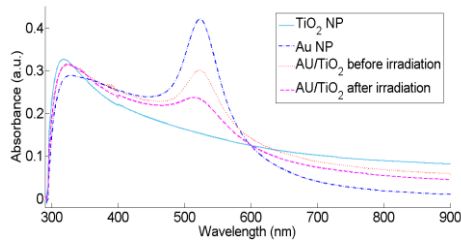
تحقیقات گوناگون بیانگر این موضوع بودند که کندوسوز لیزری فرآیندی مهم جهت تولید نانوذرات در محیط مایع است در این روش نانوذرات بدون بجا ماندن هیچ پسماند شیمیایی تولید می شوند و با کنترل مشخصات پرتو لیزر از جمله طول موج، فرکانس، اندازه لکه، و شدت لیزر می توان به کنترل مشخصات نانوذرات پرداخت. در سال های اخیر از لیزر بطور گسترده برای تهیه نانوکامپوزیت ها یا آلیاژهای نانومتری نیز استفاده می شود که این تحقیق یکی از نمونه های آن می باشد. نتایج نشان میدهد که کند و سوز لیزری مکانیزی موثر برای تولید نانو کامپوزیت ها می باشد. ذرات تولید شده قله جذب پلاسمونی طلا در حدود ۵۳۰ نانومتر را در کنار گاف اپتیکی بزرگ دی اکسید تیتانیوم در کنار هم دارند. از این جنبه نانو کامپوزیت طلا- دی اکسید تیتانیوم میتواند کاربردهای منحصر به فردی در صنایع اپتیکی داشته باشد.

## ۲- نحوه تهیه نانوذرات و آلیاژ

در این آزمایش ابتدا نانوذرات را با استفاده از پالس پایه ۷ نانوثانیه لیزر نئودیمیوم-یاگ به طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و فرکانس تکرار ۱۰ هرتز تولید کردیم. برای این منظور دو ورقه طلا و تیتانیوم را در یک ظرف حاوی آب دو بار یونیزه قرار دادیم حجم آب ۲۰ میلی لیتر و ارتفاع آن روی هدف ۱۵ میلیمتر بود، پرتو لیزر به قطر ۶ میلیمتر و چگالی انرژی ۲ ژول بر سانتیمتر مربع توسط یک عدسی همگرا به فاصله کانونی ۸ سانتیمتر روی هدف متمرکز می شود. برای تهیه نمونه های جداگانه نانوذرات از ۵۰۰۰ پالس لیزر استفاده کردیم. تصویر محلول نانوذرات و همچنین مخلوط آنها و نیز آلیاژ آنها در شکل یک نشان داده شده است.

در مرحله بعد ۳۰ میلیمتر از هریک از محلول های نانوذرات طلا و اکسید تیتانیوم را در یک ظرف مخلوط کردیم و تحت تابش ۱۵۰۰۰ پالس هارمونیک دوم لیزر نئودیمیوم-یاگ به طول موج ۵۳۲ نانومتر و پهنای پالس ۷ نانوثانیه قرار دادیم در این مرحله فرکانس تکرار پالس لیزر ۱۰ هرتز بود و مخلوط نانوذرات با پرتو انرژی ۶ میلیمتری لیزر با چگالی انرژی ۲ ژول بر سانتیمتر مربع تحت تابش قرار گرفت.

برای اندازه گیری طیف جذبی ذرات در محدوده UV-Vis-NIR از طیف سنج PG مدل T80 استفاده شد. پراش اشعه ایکس نمونه ها را با دستگاه XRD فیلیپس مدل Xpert استفاده کردیم. برای اندازه



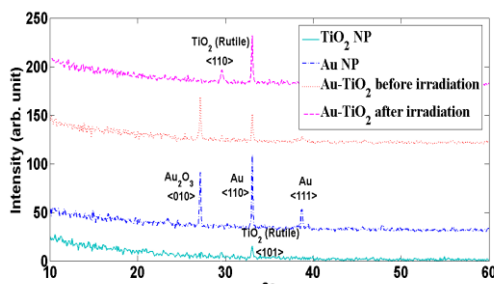
شکل ۲: طیف UV-Vis-NIR نمونه ها.

گیری اندازه هیدرودینامیکی ذرات از سیستم پراکندگی دینامیکی نور، DLS مدل ZEN3600 استفاده کردیم همچنین به منظور تعیین مورفولوژی ذرات از دستگاه SEM شرکت فیلیپس مدل XL30 استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ تصویر نانوذرات را نشان داده ایم، محلول نانوذرات طلا به رنگ ارغوانی نشانی از وجود نانوذرات طلا در آن با ابعاد از مرتبه ۳۰ نانومتر است همچنین محلول اکسیدتیتانیوم بیرنگ می باشد. روشن تر شدن رنگ مخلوط نانوذرات پس از تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر حاکی از تغییر سایز نانوذرات به ویژه نانوذرات طلا در محلول می باشد که آن را به شکل گیری آلیاژ نسبت می دهیم.

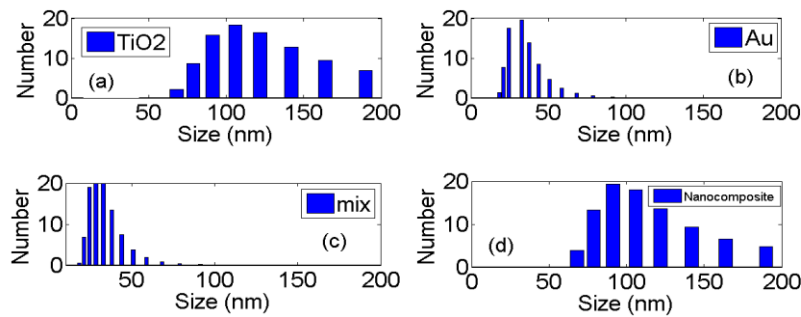
این موضوع در طیف جذبی نانوذرات نیز قابل مشاهده است در این طیف، قله پلاسمونی نانوذرات طلا در حوالی ۵۲۳ نانومتر به چشم می خورد همچنین قله اکسیتونی مربوط به نانوذرات اکسیدتیتانیوم در ۳۱۸ نانومتر شکل گرفته است پس از مخلوط کردن این دو هر دو قله کاهشی را نشان می دهند که حاکی از کاهش چگالی آنها در محلول است و پس از تابش لیزر ۵۳۲ نانومتری باز هم ارتفاع پیک پلاسمونی نانوذرات طلا کاهش یافته است در حالی که در قله اکسیتونی اکسیدتیتانیوم تغییری مشاهده نمی شود مکان قله طلا نیز با یک شیفت قرمز به ۵۱۸ نانومتر تغییر یافته است که نشانه ای از بزرگتر شدن نانوذرات طلا موجود در ترکیب است. نظیر این فرآیند در موارد دیگر نیز گزارش شده است. [۲۰]. دلیل این تغییر در واقع شکل گیری آلیاژ طلا و اکسیدتیتانیوم است که باعث افزایش دامنه نوسانات الکترونیهای سطحی در نانوذرات طلا می شود. در شکل ۳ طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات را نشان داده ایم. برای تهیه این طیف ها ابتدا مقداری از محلول را بر روی



شکل ۳: طیف پراش اشعه X نمونه های نانوذرات طلا و اکسید تیتانیوم به همراه طیف مخلوط آنها قبل و بعد از تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر.



شکل ۱: به ترتیب از راست نمونه نانوذرات طلا، دی اکسید تیتانیوم، ترکیب آنها قبل از تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر و آلیاژ آنها.



شکل ۴: توزیع اندازه نانوذرات (a) اکسیدتیتانیوم (b) طلا (c) مخلوط نانوذرات طلا و اکسیدتیتانیوم قبل از تابش لیزر (d) نانوکامپوزیت (آلیاژ) نانوذرات طلا و اکسیدتیتانیوم.

اندازه آن بر ۳۰ نانومتر است نمودار اندازه نانوذرات قبل از تابش لیزر در نمودار سوم نشان داده شده است همچنان که مشاهده می کنید در این مخلوط نانوذرات طلا غالب هستند و قله اندازه نانوذرات تقریباً با همان شدت، که نشان دهنده تعداد بیشتر این نانوذرات در محلول می باشد و اما پس از تابش لیزر ۵۳۲ سایز نمونه ها در محلول کاملاً تغییر کرده است. نانوذرات ۳۰ الی ۴۰ نانومتری تا حدود ۸۰ الی ۱۰۰ نانومتر افزایش اندازه نشان می دهند و این به دلیل شکل گیری آلیاژ در نمونه است.

در شکل ۵ تصاویر SEM نانوذرات را نشان داده ایم. این تصاویر با الکترون های ۲۶ کیلو الکترون ولتی و بزرگنمایی ۴۰ هزار برابری گرفته شده است. در شکل (a) نانوذرات اکسیدتیتانیوم را می بینیم که بخشی از آنها کروی و ریز هستند و بخشی دیگر نیز به صورت بیضی گون ایجاد شده اند. دانه های کروی ریزتر در حدود ۴۰ الی ۵۰ نانومتر و دانه های بیضی گون درشت تر در حدود ۸۰ در ۱۰۰ نانومتر است. در شکل (b) تصویر نانوذرات طلا را می بینیم اغلب آنها کروی هستند و اندازه شان در حدود ۳۰ الی ۴۰ نانومتر می باشد. چسبندگی آنها نسبت به نانوذرات اکسیدتیتانیوم بسیار کمتر است که این از مشخصه های نانوذرات فلزات نجیب می باشد. در شکل (c) دو دسته نانوذرات باهم مخلوط شده اند با توجه به اینکه نانوذرات طلا و بخش زیادی از نانوذرات اکسیدتیتانیوم کروی بودند اغلب ذراتی که در این شکل می بینیم نیز کروی هستند بین برخی از آنها چسبندگی بیشتری وجود دارد که گمان می رود این دسته از نانوذرات اکسیدتیتانیوم باشند. تصویر مخلوط نانوذرات پس از تابش لیزر در شکل (d) نمایش داده شده است. نانوذرات کروی با اندازه بزرگتر نسبت به حالت قبل در این شکل به وفور مشاهده می شود که می توان حضور آلیاژ نانوذرات طلا و اکسیدتیتانیوم را به آنها نسبت داد. وجود تعداد زیادتر ذرات بیضی گون نیز نشانی دیگر از کاهش نانوذرات طلا و شکل گیری آلیاژ در این نمونه می باشد.

سیلیکون خشک کرده و سپس طیف سنجی کرده ایم. قله مربوط به سیلیکون در ۶۹ درجه ظاهر شده است که آن را از نمودارها حذف کرده ایم. در این شکل می توان طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات طلا و اکسیدتیتانیوم را در کنار طیف پراش اشعه ایکس مربوط به ترکیب و آلیاژ آنها مشاهده کرد. در طیف پراش اشعه ایکس نمونه اکسیدتیتانیوم یک قله ضعیف در ۳۳ درجه ظاهر شده است که به دلیل حضور ساختار شبکه روتایل دی اکسیدتیتانیوم در این نانوذرات است همچنین در طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات طلا ۳ قله اصلی مربوط به اکسید طلا و طلا به ترتیب در ۲۷ درجه، ۳۳ درجه و ۳۸ درجه مشاهده می شود. پس از مخلوط کردن آنها نیز قله های مربوط به طلا با شدت کمتری در طرح پراش ظاهر شده است در این طیف قله پراش مربوط به دی اکسیدتیتانیوم و نانوذرات طلا در ۳۳ درجه همپوشانی دارند. کاهش این قله بیانگر کاهش میزان نانوذرات طلا در مخلوط است همانگونه که مشاهده می کنیم پس از تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر اولاً قله مربوط به اکسید طلا در ۲۷ درجه تقریباً محو شده است. جدا شدن اتم های اکسیژن از اتم های فلزی چون طلا به دلیل ذوب شدن این نانوذرات فلزی حین تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر رخ می دهد قله مشترک نانوذرات طلا و دی اکسیدتیتانیوم در ۳۳ درجه نسبت به حالت مخلوط قبل از تابش لیزر تقویت چشمگیری یافته که حاکی از شکل گیری ساختار آلیاژ طلا و تیتانیوم می باشد و البته قله جدیدی مربوط به فاز روتایل نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم نیز در ۲۹ درجه ظاهر شده است که بیانگر تغییرات شبکه ای این نانوذرات در اثر تابش لیزر ۵۳۲ نانومتر می باشد. نمونه این نتایج در گزارش های دیگری نیز مشاهده شده است [۳ و ۴].

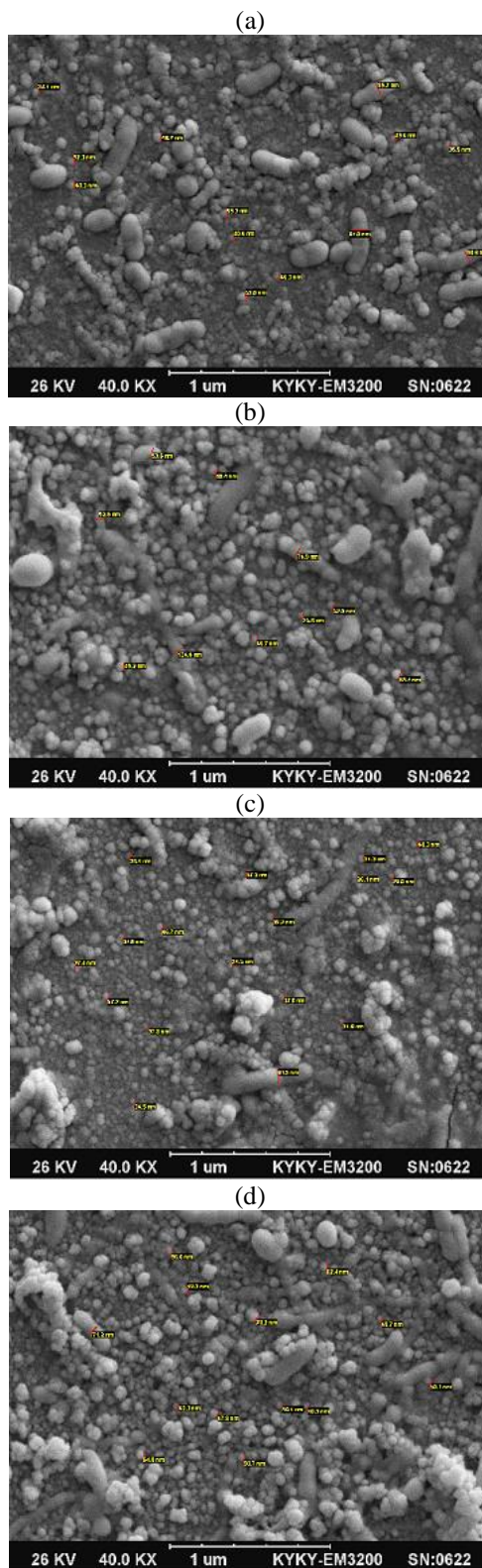
نمودارهای توزیع اندازه نانوذرات را که با سیستم پراکندگی دینامیکی نوری DLS اندازه گرفته ایم در شکل ۴ نمایش داده شده است. باید دقت داشت این مکانیزم اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات را نشان می دهد که از اندازه واقعی آنها بزرگتر است ولی متناسب با اندازه واقعی می باشد، اندازه هیدرودینامیکی در واقع قطر ذره به علاوه قطر پتانسیل الکترواستاتیکی است که در اطراف ذره شکل میگیرد. شکل ۴ متشکل از چهار نمودار توزیع اندازه است در نمودار (a) توزیع اندازه نانوذرات اکسیدتیتانیوم را مشاهده می کنیم که قله آن روی ۱۱۰ نانومتر است در نمودار (b) توزیع اندازه نانوذرات طلا را مشاهده می کنیم که توزیع

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تجربی با استفاده از پالس لیزر ۵۳۲ نانومتر مبادرت به ذوب نانوذرات طلا در مخلوط نانوذرات طلا-اکسیدتیتانیوم در آب نمودیم و موفق به ساخت آلیاژی (نانوکامپوزیت) از ترکیب این مواد شدیم نکته مورد استفاده در این فرآیند قله جذبی تشدید پلاسمونی نانوذرات طلا در نزدیکی طول موج ۵۳۲ نانومتر است که باعث می شود بخش بزرگی از انرژی لیزر سبز توسط این نانوذرات جذب شود. جذب این میزان انرژی باعث بالا رفتن دما و ذوب نانوذرات طلا می شود که نکته کلیدی در تهیه آلیاژ است. همچنین در این تحقیق شکل گیری آلیاژ و مشخصات آن را توسط دستگاه های مختلف مشاهده کردیم.

#### مراجع

- [1] Bajaj G., Soni R. K., Nanocomposite ZnO/Au formation by pulsed laser irradiation, **Appl. Surf. Sci.** 256 (2010) 6399–6402.
- [2] Zamiri R., Zakaria A., Jorfi R., Zamiri G., Shokati Mojdehi M., Abbastabar Ahangar H., Khorsand Zak A., Laser assisted fabrication of ZnO/Ag and ZnO/Au core/shell nanocomposites, **Appl. Phys. A.** 111 (2013) 487–493.
- [3] Solati E., Mashayekh M., Dorrnian D., Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation, **Appl. Phys. A.** 112 (2013) 689–694.
- [4] Solati E., Dejam L., Dorrnian D., Effect of laser pulse energy and wavelength on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles, **Optics & Laser Technology** 58 (2014) 26–32.
- [5]



شکل ۵ تصاویر SEM نانوذرات (a) اکسید تیتانیوم، (b) طلا (c) مخلوط آنها، و (d) ترکیب آلیاژی آنها.