



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



اثر دما بر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش کندوسوز لیزری در آب

نفیسه ابراهیم جاسبی^۱، داود درانیان^۲

^۱ گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

^۲ آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده - در این کار اثر دمای محیط کندوسوز را بر خواص نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش کندوسوز لیزری بررسی می کنیم. برای تهیه نانوذرات از لیزر پالسی Nd:YAG به طول موج ۱۰۶۴ نانومتر جهت پرتو دهی هدف تیتانیوم در آب استفاده کردیم. تمام کمیات آزمایش را ثابت نگه داشته و دمای آب را تغییر داده و نمونه ها را در دو دمای ۲۰°C و ۶۵°C تولید کردیم. سپس با آنالیزهای TEM, XRD, FTIR و طیف سنجی UV-Visible به بررسی خواص آنها پرداختیم. نتایج نشان می دهد با افزایش دمای محیط کندوسوز اندازه نانوذرات بزرگتر شده است.

کلید واژه: دی اکسید تیتانیوم، طیف جذبی، کندوسوز لیزری، نانوذرات.

Effect of Temperature on the Structure of TiO₂ Nanoparticles Produced by Laser Ablation Method in Water

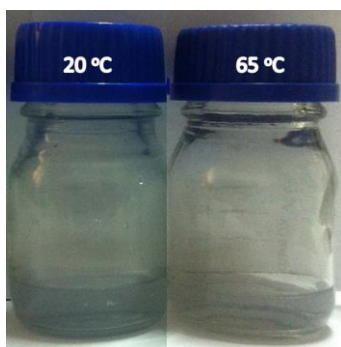
Nafise Ebrahimjasbi¹, Davoud Dorrani²

¹ Physics Department, Science Faculty, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

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

Abstract- In this work the effect of the temperature of the ablation environment on the structure of Titanium dioxide nanoparticles produced by laser ablation method in water is investigated. The beam of a Q-switched Nd:YAG laser of 1064 wavelength was used to ablate a titanium target in water. All parameters were kept constant and only the temperature of water was changed. Two samples were produce at 20 and 65 °C. FTIR, XRD, TEM, and UV-Vis spectroscopy were employed to characterize the nanoparticles. Results show that with increasing the temperature of ablation medium size of nanoparticles is increased.

Keywords: Titanium dioxide, absorption spectrum, laser ablation, nanoparticles.



شکل ۱: محلول نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در آب مقطر.

برای تعیین ساختار کریستالی نانوذرات از پراش پرتو ایکس (XRD) با مدل X'Pert MPD مربوط به شرکت Philips استفاده شد. سوسپانسیون شامل نانوذرات را برای آنالیز XRD به صورت تدریجی بر روی زیرلایه سیلیکون خشک کردیم. خواص نوری مربوط به محلول نانوذرات بوسیله طیف سنج UV-Vis-NIR شرکت PG مدل T80 مورد آزمایش قرار گرفت. سایز و توزیع سایز ذرات بوسیله پراکندگی دینامیکی نوری (DLS) با مدل MALVERN ZETASIZER ZEN3600 اندازه گیری شدند. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مدل Zeiss-EM101C-80Kv برای تعیین میکروگراف های نمونه ها استفاده شده است. به منظور بررسی طیف سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) نمونه ها از دستگاه Nexus 870 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ نمودار طیف جذبی نانوذرات در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نمایش داده شده است. با توجه به ماهیت نیمه هادی دی اکسید تیتانیوم، پیک جذبی اکسیژنی نمونه ها در حوالی ۲۰۰ نانومتر ظاهر شده است. وجود این پیک دلیلی بر تشکیل شدن نانوذرات تیتانیوم در آب می باشد. جذب بیشتر نمونه ۱ نسبت به نمونه ۲ به این دلیل است که تعداد نانوذرات تشکیل شده در این نمونه بیشتر می باشد. به عبارتی با افزایش دمای آب میزان نرخ کندگی توسط پالس لیزر از هدف تیتانیومی در آب کاهش یافته است. این نتیجه با رنگ نمونه ها قابل تایید است، همانطور که در شکل ۱ مشاهده می کنیم نمونه تولید شده در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد رنگ تیره تری نسبت به نمونه تولید شده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد دارد که می تواند ناشی از بیشتر بودن تعداد نانوذرات در دمای

۱- مقدمه

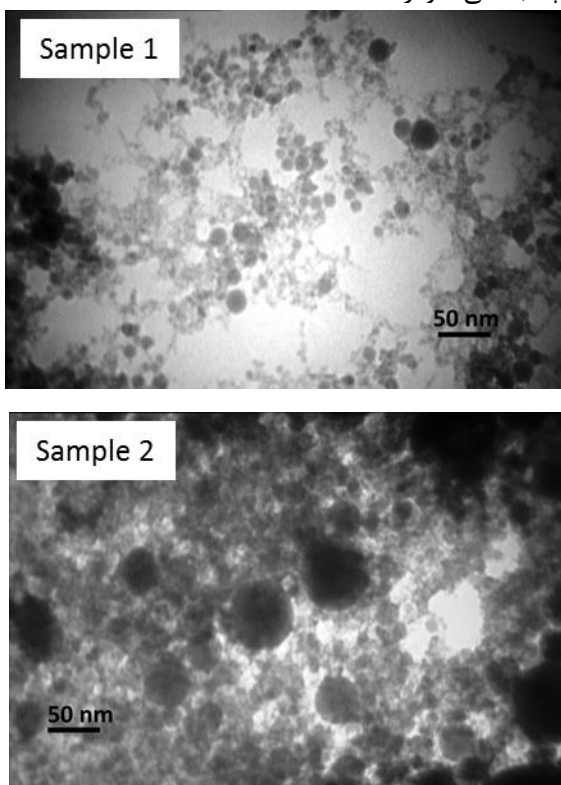
با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد دی اکسید تیتانیوم، این ماده در یک طیف گسترده ای در زمینه های مختلف، از جمله رنگدانه، تبدیل انرژی خورشیدی، فوتوکاتالیست کاربرد دارد. برای دی اکسید تیتانیوم، سه ساختار روتایل (تتراگونال)، آناز (تتراگونال) و بروکیت (اورتورمیک) وجود دارد. روتایل، پایدارترین فاز دی اکسید تیتانیوم، به صورت توده و در شرایط محیطی می باشد. باید توجه داشت که روش تولید دی اکسید تیتانیوم، بر روی فاز نهایی تولید شده، تاثیر می گذارد. در کندوسوز لیزر پالسی به عنوان روشی فیزیکی برای سنتز نانوذرات میتوان با تغییر پارامترهای مختلف از جمله طول موج لیزر، مدت پالس لیزر، تغییر pH محلول، اضافه کردن سورفاکتانت و تغییر دما محلول می توان اندازه نانو ذرات را کنترل کرد [۱،۲]. در این آزمایش، ما شکل گیری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را به روش کند و سوز لیزر بررسی نموده ایم و تاثیر دمای محیط بر روی اندازه نانوذرات را نیز تحقیق کرده ایم.

۲- چیدمان آزمایش

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بوسیله کندوسوز لیزری یک صفحه تیتانیوم بادرجه خلوص بالا در آب مقطر تولید شد. صفحه تیتانیوم رادر کف یک بشر محتوی ۳۵ میلی لیتر آب مقطر طوری قرار دادیم که هدف در عمق ۲ سانتی متری سطح آب قرار گرفته باشد. صفحه و ظرف مربوطه قبل از آزمایش به روش آلتراسونیک در الکل، استون و آب پاکسازی شدند. صفحه تیتانیوم با ۵۰۰۰ پالس توسط لیزر پالسی Nd:YAG با نرخ تکرار ۱۰ هرتز و پهنای پالس ۶ نانوثانیه تحت کندوسوز قرار گرفت. این درحالی است که نمونه هارا در دو دمای ۲۰ درجه سانتی گراد (دمای اتاق) و دمای ۶۵ درجه سانتی گراد تولید کردیم. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با بکاربردن طول موج ۱۰۶۴ نانومتر لیزر Nd:YAG تولید شد. نمونه های محلول حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به رنگ آبی روشن در شکل ۱ نشان داده شده است.

۳۳ درجه، پیک دیگر در ۲۹ درجه نیز در رابطه با ساختار روتایل دی اکسید تیتانیوم مربوط به صفحه (۱۰۱) در این نانوذرات مشاهده می شود. با توجه به شدت پیک های موجود در هر دو نمونه، مشاهده می کنیم که شدت کریستالینیتی نانوذرات تولید شده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد بیشتر از دمای ۲۰ درجه سانتی گراد می باشد.

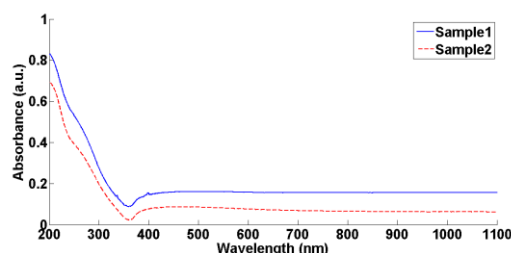
تصاویر TEM از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، شکل نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تولید شده به صورت کروی می باشد و اندازه نانوذرات با افزایش دما بزرگتر می شود. این نتیجه با نتایج بدست آمده از طیف جذبی تایید می شود. نتیجه دیگری که از تصاویر TEM بدست می آید این است که افزایش دمای محیط کندوسوز منجر به چسبندگی نانوذرات شده است.



شکل ۴: تصاویر TEM نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.

با توجه به تصاویر TEM اندازه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تولید شده در دماهای ۲۰ و ۶۵ درجه سانتی گراد به ترتیب در حدود ۱۸ و ۲۲ نانومتر می باشد که تغییرات اندازه نانوذرات با افزایش دمای محیط مانند نتایج بدست آمده از آنالیز DLS می باشد. در شکل ۵ توزیع اندازه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بدست آمده از

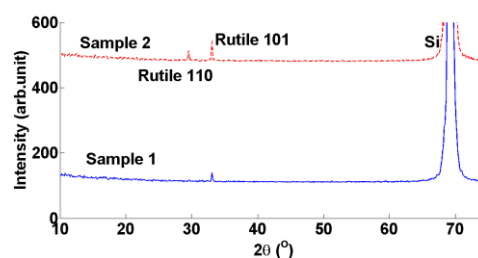
۲۰ درجه سانتی گراد باشد. وجود پیک اکسیتونی مربوط به دی اکسید تیتانیوم در مقالات دیگر نیز گزارش شده است [۲].



شکل ۲: طیف جذبی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در آب مقطر تولید شده در دماهای ۲۰ و ۶۵ درجه سانتی گراد.

شروع قله های جذبی برای نمونه های ۱ و ۲ به ترتیب با استفاده از برون یابی نمودارها به ترتیب در ۳۵۸ نانومتر و ۳۶۱ نانومتر می باشد که معادل به ترتیب ۳/۴۶ و ۳/۴۳ الکترون ولت است. افزایش طول موج (شیفت قرمز) در شروع پیک های نمودار های جذبی دلیلی بر افزایش اندازه نانوذرات در نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ است.

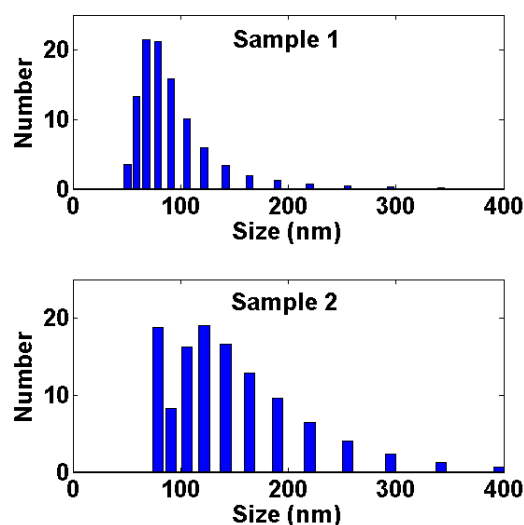
در شکل ۳ طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات نشان داده شده است. برای تهیه این طیف ها ابتدا مقداری از محلول را بر روی سیلیکون خشک کرده و سپس طیف پراش اشعه ایکس آنها گرفته شده است. پیک مربوط به سیلیکون در ۶۹ درجه ظاهر شده است که آن را در نمودارها نشان داده ایم. در این شکل می توان طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را در دو دمای ۲۰ و ۶۵ درجه سانتی گراد مشاهده کرد.



شکل ۳: طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات دی اکسید تیتانیوم.

در طیف پراش اشعه ایکس نمونه تولید شده در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد یک پیک ضعیف در ۳۳ درجه ظاهر شده است که به دلیل حضور ساختار روتایل دی اکسید تیتانیوم مربوط به صفحه (۱۱۰) در این نانوذرات است. همچنین در طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات تولید شده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد علاوه بر پیک

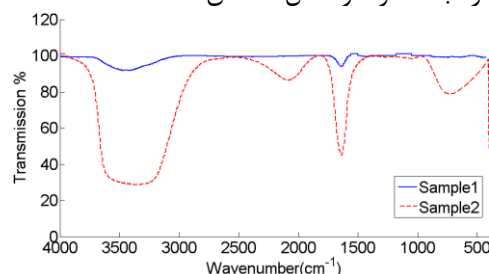
آنالیز DLS نشان داده شده است.



شکل ۵: نمودار توزیع اندازه نانوذرات بدست آمده از آنالیز DLS.

نتایج بدست آمده از DLS به طور قابل توجهی بزرگتر از مقادیری است که تصاویر TEM نشان می دهد، که به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربوکسیل بر روی سطوح مجاور باشد، و در نتیجه اندازه ذرات در DLS نسبت به TEM بزرگتر می شود.

طیف های FTIR نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تولید شده در آب مقطر، در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶: طیف FTIR دی اکسید تیتانیوم تولید شده در آب مقطر.

در طیف FTIR نمونه ها چند پیک جذبی مربوط به گروه OH ظاهر شد. در نمونه های TiO_2 سنتز شده در آب، در محدوده $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ یک پیک یهین مشاهده می شود که مربوط به مد کششی هیدروکسیل (OH)، ناشی از آب به عنوان محیط مایع کندوسوز است. پیک دیگر در محدوده $1600-1630 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود که این پیک نیز مربوط مد چرخشی O-H آب است. از آنجا که مولکول های CO_2 در هوای محیط وجود دارد، پیک جذبی در محدوده $2360-2390 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FTIR نمونه مشاهده می شود. پیک در محدوده

$450-800 \text{ cm}^{-1}$ به کشش باند O-Ti اختصاص دارد. در طیف FTIR نمونه ها مشاهده می کنیم که با افزایش دمای محیط کندوسوز، شدت جذب در محدوده cm^{-1} $450-800$ مربوط به تشکیل نانوذرات TiO_2 بیشتر می شود. با گرم شدن آب تعداد و تنوع بیشتری از اکسیژن و رادیکال های آن در محیط ایجاد می شود و باعث می شود تا پیوندهای اکسیژنی جدیدتری در محیط مایع ظاهر گردد که قله در FTIR در 2360 cm^{-1} ناشی از آنها می باشد.

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایشات نشان می دهند که با افزایش دمای محیط کندوسوز اندازه نانوذرات افزایش یافته است. این موضوع را می توان به تغییر چگالی آب نسبت داد. هنگامی که لیزر به هدف برخورد می کنداتم های آن را از هم جدا کرده و روی سطح هدف پلاسما تشکیل می شودانبساط این پلاسما در محیط مایع باعث ایجاد امواج شوک به سمت داخل محیط می باشد. اتم های کنده شده از هدف تحت تاثیر فشار این امواج مجددا پیوند خورده و نانوذرات را ایجاد می کنند. نتایج نشان می دهد اندازه نانوذرات بستگی زیادی به مقدار فشار دارد و هر چه فشار بیشتر باشد اندازه نانوذرات کوچکتری درست می شوند. در آزمایش ما افزایش دمای آب چگالی آن را کمتر کرده و باعث کاهش فشار در محیط پلاسما می شود. این کاهش، افزایش اندازه نانوذرات را به دنبال دارد اثر دمای محیط مایع بر نانوذرات تولید شده در آزمایشات دیگر نیز مشاهده شده است [۳،۴].

مراجع

- [1] 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.
- [2] Dorrnian D., Solati E., Dejam L., *Photoluminescence of ZnO nanoparticles generated by laser ablation in deionized water*, **Appl. Phys. A.**, 109 (2012) 307-314.
- [3] Toftman B., Schou J., Hansen T.N., Lunney J.G., *Angular Distribution of Electron Temperature and Density in a Laser-Ablation Plume.*, **Phys. Rev. Lett.**, 84(2000) 3998.
- [4] Jiang L., Tasi H.L., *A Plasma Model Combined with an Improved Two-Temperature Equation for Ultrafast Laser Ablation of Dielectrics*, **J. Appl. Phys.**, 104(2008) 093101.