

## تأثیر غلظت نیترات نقره بر تشکیل نانو ذرات نقره در سیستم $\text{Ag-SiO}_2$ به روش سل-ژل

عباس باباپور، لاله سمیعی، امید اخوان و علیرضا مشفق

دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف  
پست الکترونیکی: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۸۵/۲/۳۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۶/۹/۲۵)

### چکیده

در این تحقیق، سیستم لایه نازک  $\text{Ag-SiO}_2$  با غلظتهای مختلف نقره (۰/۲٪، ۰/۴٪، ۱/۶٪ و ۸٪) بر سطح زیرلایه  $\text{soda-lime}$  ساخته شدند. پس از مرحله پخت نمونه‌ها، بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی لایه‌های نازک سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) حاوی نانوذرات نقره، توسط اندازه‌گیرهای اپتیکی برای تعیین خواص نوری لایه‌ها، توپوگرافی و ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه‌گیری دقیق سایز نانوذرات نقره و توزیع آنها در سطح و حجم لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. بر اساس تحلیل نتایج به‌دست آمده از روشهای مذکور، بدون انجام عملیات حرارتی مناسب، نانوذرات نقره در غلظتهای خیلی کم نقره (۰/۲٪) و یا خیلی زیاد آن (۸٪) تشکیل نمی‌شوند، بلکه با در نظر گرفتن غلظت اولیه نقره در یک ناحیه میانی این امر صورت می‌گیرد. در واقع نانوذرات Ag در این غلظتهای حدی در دمای پخت  $200^\circ\text{C}$  تشکیل می‌شود. همچنین بر اساس مشاهدات TEM، حداقل متوسط اندازه ذرات سنتز شده، برای غلظت ۰/۲٪ نقره در حدود ۴ nm تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، روش سل-ژل، لایه نازک  $\text{Ag-SiO}_2$

### ۱. مقدمه

مختلفی شروع شده است. لایه‌های شفاف حاوی نانوذرات فلزی دارای جذب پلاسمونی در ناحیه مرئی هستند [۲]، بنابراین با انتخاب فلز مناسب و کنترل سایز و غلظت ذرات در بستر می‌توان پوششهایی با طیف وسیعی از رنگها ساخت. علاوه بر این پوششهای حاوی نانوذرات فلزی و اکسیدی آنها به عنوان مواد نانوساختار در زمینه‌های پژوهشی و کاربردی مانند پوششهای محافظ، فیلترهای نوری، سوئیچهای نوری، حسگرها، کاتالیستها و کاربردهای الکترونیکی اخیراً مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند.

در این تحقیق نانوذرات نقره به دلیل ویژگیهای جالب توجه اپتیکی [۳،۴]، کاتالیستی [۵]، ضد باکتریایی [۶] و الکترونیکی، در لایه نازک  $\text{SiO}_2$  توسط روش سل-ژل با غلظتهای مختلف

با گذر از میکروذرات به نانوذرات، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبه رو می‌شویم، که دو مورد مهم آنها عبارت‌اند از: افزایش نسبت سطح به حجم ( $A/V$ ) و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی [۱]. افزایش نسبت  $A/V$  که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتمهای واقع در سطح ذره به رفتار اتمهای درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت ایزوله و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. همچنین افزایش سطح، عاملی کلیدی در کارکرد سیستمهای متکامل به ویژه کاتالیستها به‌شمار می‌آید. در سالهای اخیر وارد کردن نانوذرات فلزی یا نیمرسانا در مواد و بسترهای شفاف نظیر شیشه‌ها با اهداف کاربردی

میزان نیترات نقره‌های مورد استفاده، اندازه ذرات نانومتری تهیه شده را کنترل می‌کند. پس از آماده شدن سل و برای آنکه سل مورد نظر برای انجام عملیات لایه‌نشانی آماده شود باید ویسکوزیته آن به طور متوسط در حدود  $3 \text{ cp}$  باشد. پس از آماده شدن سل، عملیات لایه‌نشانی با سرعت  $1 \text{ mm/sec}$  بر سطح زیر لایه‌های soda-lime انجام شد [۷]. ژلهای تشکیل شده بروی سطح زیرلایه، در یک کوره و در محیط هوا در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت خشک شدند. پس از خشک کردن نمونه‌ها، آنها در یک کوره لوله‌ای در دمای  $200^\circ\text{C}$  در محیط هوا به مدت ۲ ساعت پخت شدند.

### ۳. روشهای مشخصه‌یابی

به منظور بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های ساخته شده از روشهای مختلف استفاده گردید. این مطالعات شامل اندازه‌گیریهای اپتیکی، ساختاری و ترکیب شیمیایی است. در این تحقیق، از اندازه‌گیریهای اپتیکی به روش اسپکتروفتومتری نورمتری - ماورای بنفش (UV-Vis)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. در زیر نتایج حاصل از این تکنیکها ارائه و تحلیل خواهد شد.

### ۴. نتایج و بحث

پس از آنکه نمونه‌های حاوی ذرات نانومتری نقره تهیه شدند، مورفولوژی سطح آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM مورد مطالعه قرار دادیم. این آنالیزها ما کمک کرد تا بتوانیم کیفیت سطح نمونه‌ها را ارزیابی نماییم. چون اندازه ذرات در ابعاد نانومتری بودند نیاز داشتیم تا از میکروسکوپ الکترونی روبشی با توانایی تفکیک بالا<sup>۱</sup> استفاده کنیم. شکل ۱ تصویر HRSEM نمونه‌های با غلظت  $0.2\%$  و  $0.4\%$  را که با بزرگنمایی  $10^5$  برابر گرفته شده است، نشان می‌دهد. ذرات روشن مشاهده شده در سطح نمونه‌ها با استفاده از آنالیز تکمیلی EDAX، نقره شناسایی شدند. همان طور که

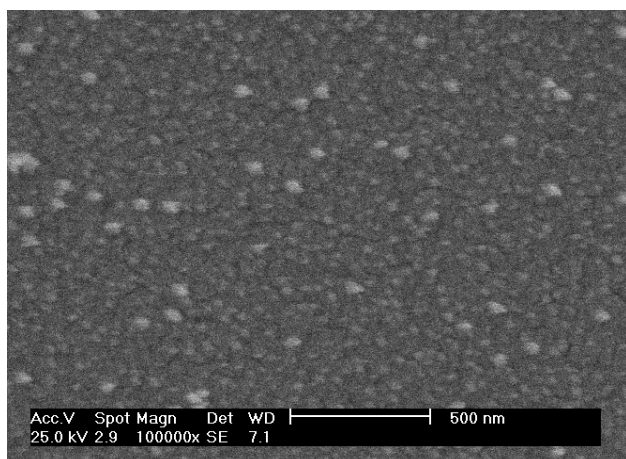
نقره ساخته شدند. مشخص گردید که برای تشکیل نانوذرات نقره یک حد بالا و پایینی در انتخاب غلظتها وجود دارد، به طوری که با کاهش زیاد غلظت، نانوذراتی با شکل کاملاً متفاوت نسبت به ذرات تشکیل شده در بقیه غلظتها تشکیل شدند. همچنین با افزایش بیش از حد غلظتهای نقره، اندازه ذرات تشکیل شده بسیار بزرگ شده به طوری که خواص حالت کپهای از خود نشان می‌دهند.

### ۲. روش ساخت

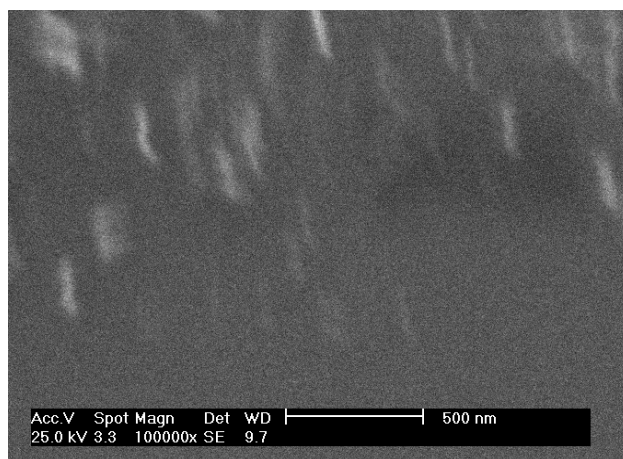
برای تهیه لایه نازک سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) حاوی نانوذرات به روش سل-ژل می‌توان از تکنیکهای مختلف لایه‌نشانی استفاده کرد. در اینجا از روش غوطه‌وری برای تهیه لایه نازک سیلیکا استفاده شد. برای آنکه بتوان نانوذرات را در این ماتریس ایجاد کرد، ابتدا در مرحله تهیه سل، پیش ماده لازم برای تهیه ذرات نانومتری مورد نظر به آن اضافه می‌شود. سپس طی این مرحله انجام فرآیند لایه‌نشانی و خشک کردن، ذرات مورد نظر به صورت آزاد و در همه جای سطح و حجم بستر  $\text{SiO}_2$  ایجاد می‌شوند. برای ساخت لایه نازک سیلیکای حاوی نانوذرات نقره، از مواد مختلف با مقادیر مناسب شامل تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )، آب مقطر ( $\text{H}_2\text{O}$ )، نیترات نقره ( $\text{AgNO}_3$ ) و اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) به عنوان مواد اولیه استفاده کردیم.

ابتدا TEOS و اتانول را با حجمهای یکسان با هم مخلوط نموده و آن را به مدت نیم ساعت با همزن مغناطیسی هم می‌زنیم. سپس در حالی که محلول اول با شدت زیاد در حال هم خوردن است قطره قطره آب مقطر به آنها اضافه می‌شود و در نهایت اسید نیتریک به عنوان کاتالیست به محلول بالا افزوده می‌شود. مقدار مواد استفاده شده در این فرآیند بدین صورت بود که به ازای هر مول TEOS، به مقدار  $3/25$  مول اتانول،  $4$  مول آب مقطر،  $2$  قطره اسید نیتریک و مقادیر مختلف نیترات نقره مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر مختلف نیترات نقره برحسب درصد مولی نسبت Ag/Si انتخاب شدند. برای این کار از نسبتهای  $0.2\%$ ،  $0.4\%$ ،  $1/6\%$  و  $0.8\%$  در این تحقیق استفاده شد.

۱. High Resolution Scanning Electron Microscope

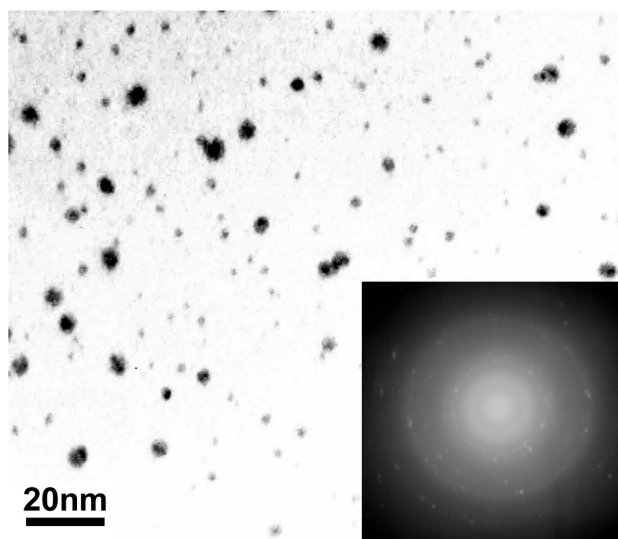


(b)



(a)

شکل ۱. تصویر HRSEM لایه‌های نازک  $\text{SiO}_2$  حاوی ذرات نانومتری نقره با غلظتهای (a) ۲٪ و (b) ۴٪ که در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک شده‌اند.



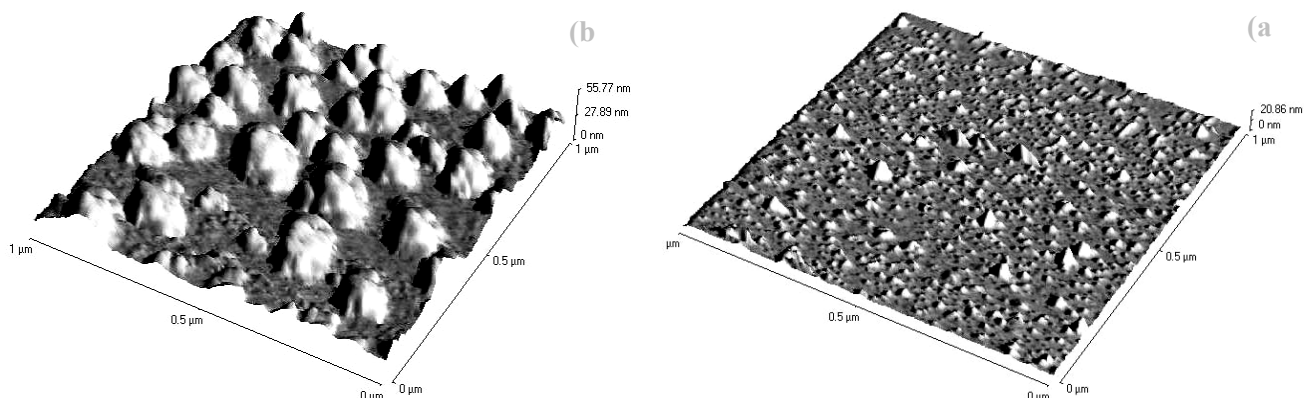
شکل ۲. تصویر TEM لایه‌های  $\text{SiO}_2$  حاوی نانوذرات نقره با غلظت ۲٪ و تصویر الگوی پراش آن در دمای پخت  $200^\circ\text{C}$ .

که کاهش مناسب غلظت نقره در شرایط مناسب، موجب کم شدن میانگین اندازه ذرات می‌شود.

به منظور تعیین ساختار کریستالی نانو ذرات نقره، از مد پراش تکنیک TEM استفاده شد. تصویر داخلی در شکل ۲ الگوی پراش الکترونها را برای نمونه ۲٪ نقره که در دمای  $200^\circ\text{C}$  پخت شده است، نشان می‌دهد. از این تصویر و طرح مربوط به حلقه‌های به دست آمده از نمونه، مشخص گردید که ذراتی که در تصاویر TEM مشاهده می‌شوند

مشاهده می‌شود در غلظت خیلی کم نقره نانوذراتی تشکیل نمی‌شوند. این در حالی است که با پخت این نوع نمونه‌ها در دمای  $200^\circ\text{C}$  نانوذرات کروی و با توزیع خوبی به دست آمدند. اما با افزایش غلظت نیترات نقره با مقادیر مناسب، نانوذرات با شکل کروی تشکیل شدند که به خوبی در همه جای سطح نمونه به طور یکنواخت توزیع شده‌اند. شایان ذکر است که با افزایش غلظت نیترات نقره نانوذراتی با اندازه‌های مختلف که تابع غلظت نیترات نقره می‌باشند به دست می‌آیند [۸]. براساس تحلیل نتایج به دست آمده، متوسط اندازه ذرات برای نمونه‌های با غلظت ۴٪ در حدود ۱۲ nm تعیین گردید.

به منظور تعیین اندازه دقیق نانوذرات Ag و همچنین بررسی چگونگی توزیع ذرات در حجم لایه نازک  $\text{SiO}_2$ ، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز استفاده شد. شکل ۲ تصویر TEM لایه  $\text{SiO}_2$  با غلظت نقره ۲٪ را که در دمای  $200^\circ\text{C}$  پخت شده است، نشان می‌دهد. براساس نتایج TEM، متوسط اندازه ذرات از این نوع نمونه‌ها حدود ۴ nm اندازه‌گیری شده است. همان طور که مشاهده می‌شود نانوذرات نقره در همه جای لایه‌های بستر سیلیکا پخش شده‌اند و از توزیع یکنواختی برخوردار هستند. همچنین از مقایسه این تصویر و تصویر SEM نمونه حاوی ۴٪ می‌توان نتیجه گرفت



شکل ۳. تصاویر سه بعدی AFM لایه‌های نازک سیلیکا با غلظتهای (a) ۱/۶٪ و (b) ۸٪ نقره در دمای  $200^{\circ}\text{C}$ .

[۱۱]. به منظور بررسی تجربی این اثر، خواص اپتیکی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ نمودار طیف جذبی لایه نازک سیلیکا حاوی ۲/۰٪، ۱/۶٪ و ۸٪ نقره را در دو دمای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود در غلظت میانی ۱/۶٪ در هر دو دما قله جذبی نقره دیده می‌شود. در غلظتهای بالا (۸٪) این قله پس از پخت نمونه‌ها ظاهر می‌شود که بیانگر تشکیل نانوذرات به کمک دما است و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ذرات نقره در حالت کپه‌ای قرار دارند در حالی که در حالت غلظتهای کمتر در هر دو دما قله جذبی مربوط به نانوذرات نقره را مشاهده کردیم. در غلظتهای بین ۲/۰٪ و ۱/۶٪ بدون ایجاد تغییرات حرارتی، قله‌های جذبی که نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات هستند در طیف اپتیکی نمونه‌ها مشاهده شدند.

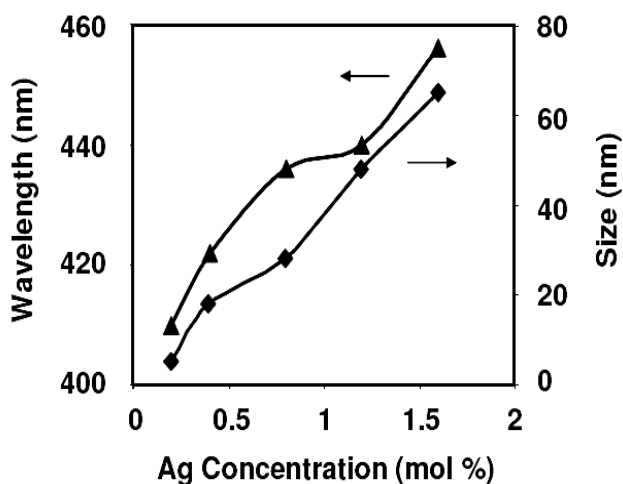
تغییر اندازه ذرات و مکان‌های جذب بر حسب تغییر غلظت نقره در لایه‌های نازک سیلیکا در شکل ۵ نشان داده شده است. از تحلیل این نمودارها مشخص می‌شود که با تغییر غلظت ماده اولیه (نیترا نقره) می‌توان اندازه نانوذرات را کنترل کرد. همچنین مشاهده می‌شود که با کاهش غلظت، اندازه ذرات کوچکتر شده و قله جذبی پلاسماونی آنها به سمت طول موجهای کمتر<sup>۱</sup> جابه‌جا شده که با نتایج گزارش شده دیگر محققین به خوبی مطابقت دارد [۱۲،۸].

دارای ساختار F.C.C با پارامتر شبکه  $4\sqrt{3}$  آنگستروم هستند. همان طور که می‌دانیم، فلز نقره در حالت کپه‌ای دارای ساختار F.C.C و پارامتر شبکه آن  $4/09$  آنگستروم است که نشان می‌دهد پارامتر شبکه عناصر در اندازه‌های نانومتری بیشتر می‌شود [۹].

برای بررسی توپوگرافی سطح نمونه‌ها و مطالعه ساختار آنها در مقیاس نانومتری و مطالعه تأثیر درصد غلظت نقره در اندازه ذرات تولید شده در غلظتهای مختلف از تکنیک آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. شکل ۳ نمایش سه بعدی از تصویر AFM لایه نازک سیلیکا با غلظت نقره ۱/۶٪ که در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  پخت شده است، نشان می‌دهد. همچنین نمایش سه‌بعدی از تصویر AFM لایه نازک سیلیکا حاوی نانوذرات نقره با غلظت ۸٪ نقره پخت شده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در این شکل مشاهده می‌شود.

برای بررسی خواص نوری لایه نازک  $\text{SiO}_2$  حاوی ذرات نانومتری نقره، منحنی تغییرات طیف جذبی آنها را در غلظتهای مختلف و در دو حالت خشک شده در  $100^{\circ}\text{C}$  و پخت شده در  $200^{\circ}\text{C}$  مورد مطالعه قرار دادیم. وقتی که اندازه ذرات، به ابعاد زیر  $100$  نانومتر برسند خواص نوری آنها تغییرات جالب توجهی خواهند داشت [۱۰]. نقره در حالت کپه‌ای دارای قله جذبی در طول موج  $316$  nm است در حالی که نانوذرات نقره طول موج جذبی در محدوده  $430$  nm دارند

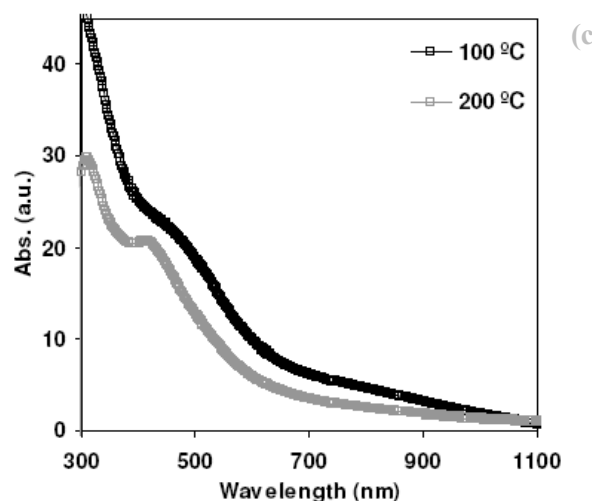
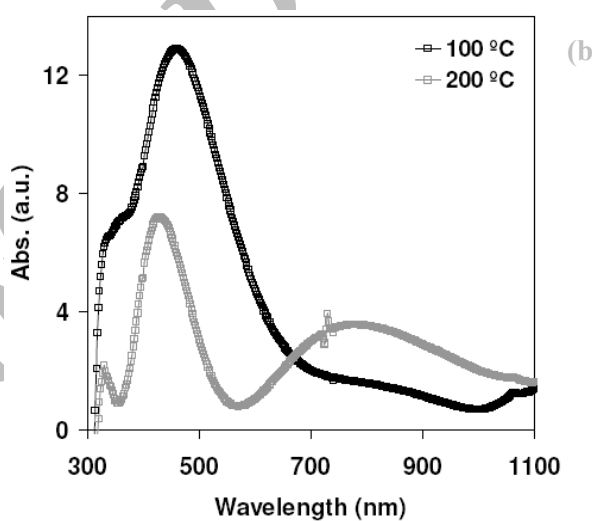
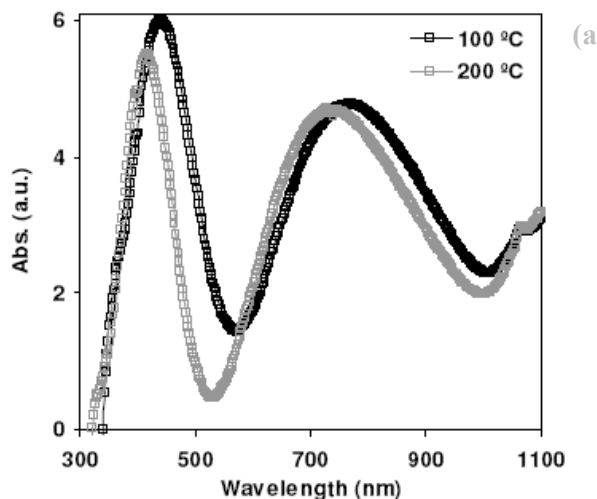
۱. Blue-shift



شکل ۵. نمودار تغییرات اندازه ذرات و تغییرات مکان قله جذبی  $(\lambda_{\max})$  نانوذرات نقره در غلظتهای مختلف.

### ۵. نتیجه گیری

سنتز و ساخت نانوذرات نقره در غلظتهای مختلف  $\text{AgNO}_3$  و به روش شیمیایی سل-ژل انجام شد. مشخصه یابی و مطالعه اثر غلظت ماده اولیه نیترات نقره و دمای پخت بر خواص نمونه ها توسط تکنیکهای مختلف آنالیز تعیین شد. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که تشکیل نانوذرات نقره در محدوده غلظتهای نقره معینی صورت می گیرد، به طوری که با کاهش بیش از اندازه غلظت نقره، تشکیل نمی شود و با افزایش بیش از حد آن نیز اندازه ذرات به سمت حالت کپهای (بزرگتر از  $100 \text{ nm}$ ) میل می کند. برای غلظت  $0.2\%$  در شرایط بدون پخت، نانوذره تشکیل نمی شود ولی با پخت آن در دمای  $200^\circ\text{C}$  نانوذرات با متوسط اندازه  $4 \text{ nm}$  به دست می آیند. همچنین با افزایش غلظت به  $0.8\%$  نیز چنین شرایطی ایجاد شد و ذراتی با میانگین سایز  $120 \text{ nm}$  به دست می آیند. برای غلظتهای میانی، بدون انجام عملیات پخت اندازه ذرات بین  $12$  تا  $65 \text{ nm}$  به دست آمدند. با کم شدن غلظت نقره جابه جایی قله جذبی به سمت طول موجهای کمتر، مشاهده شد که نشان دهنده کاهش اندازه نانوذرات نقره در لایه نازک  $\text{SiO}_2$  است.



شکل ۴. نمودار طیف جذبی لایه های نازک سیلیکا حاوی غلظتهای مختلف نقره (a)  $0.2\%$ ، (b)  $1.6\%$  و (c)  $8\%$  نقره پخت شده در دو دمای  $100^\circ\text{C}$  و  $200^\circ\text{C}$ .

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف به خاطر حمایت‌های مالی این

پروژه و آقای عظیمی راد و خانم ناصری کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## مراجع

1. A Henglein, *Top. Curr. Chem.*, **143** (1988) 113.
2. U Schürmann, W Hartung, H Takele, V Zaporojtchenko and F Faupel, *Nanotechnology*, **16** (2005) 1078.
3. JT Lue, *J. Phys.Chem. Solids*, **62** (2001) 1599.
4. A A Scalisia, G Compagninia, L D'Ursoa, O Puglisia, *Appl. Surf. Sci.*, **226** (2004) 237.
5. S A Moshkalyov, M D Moreau, H R Gutiérrez, M A Cotta and J W Taylor *Materials Science and Engineering B*, **112**, 2-5 (2004) 147.
6. H J Jeon, C Y Park, S G Oh, *Biomaterials*, **24** (2003) 4921.
7. A Babapour, O Akhavan, R Azimirad and A Z Moshfegh *Nanotechnology*, **17** (2006) 763.
8. A Babapour, O Akhavan, A Z Moshfegh and A A Hosseini, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 771.
9. Charles P Poole, Jr Frank, J Owens, "Introduction to Nanotechnology", John Wiley (2003).
10. C A Foss, G L Hornyak, J A Stockert, C R Martin, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 2963.
11. Z-J Jiange et al., *Appl. Surf. Sci.*, **233** (2004) 135.
12. W Li et al., *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 9553.

Archive of SID