مقاله نامه ششمین کنفرانس ملّی خلأ ایران
دانشگاه شهید چمران اهواز
۱۶ و ۱۷ بهمن ماه ۱۳۹۲

مطالعه و سنتز نانوذرات نقره در محلول آب نمک با غلظت های مختلف با استفاده از روش کند و سوز لیزر پالسی

شریف، مژده[۱] ؛درانیان ، داود[۲]

[۱] دانشکده علوم پایه گروه فیزیک ، مجتمع پیامبر اعظم،دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی ، تهران
[۲] آزمایشگاه لیزر ،مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، تهران

چکیده

نانوذرات نقره با استفاده از کند وسوز لیزر پالسی هدف نقره در آب مقطر و محلول آب نمک با غلظت های ۵ mM، ۱۰ mM، ۱۵ mM تهیه شده است. پالس لیزر Q سوئیچ شده Nd:YAG با طول موج ۱۰٦٤ nm و نرخ تکرار ۷ ns برای تابش هدف جامد در آب و محلول های نمک به کار برده شده است.تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاکی از آن است که نانوذرات ما به شکل کروی هستند، همچنین چسبندگی و تعداد نانوذرات نقره تولید شده در آب بیش از سایر نمونه ها است. از طرفی اندازه نانوذرات تولید شده در نمک کوچکتر از اندازه نانوذرات تولید شده در آب است، و با افزایش غلظت نمک سایز نانوذرات افزایش یافته است . برای بررسی انرژی تراز های نانوذرات نقره از آنالیز فوتولومینسانس استفاده کردیم که قله های نمونه در محدوده ٤٢٦ nm تا ٤٢٧ nm است و برای بررسی پیوند های شیمیایی محلول ها نیز از آنالیز FTIR استفاده کردیم که محلول های ما دارای پیوند های مربوط به پیوند خمشی و کششی O-H وهمچنین پیوند C=O می باشد.

Study of Silver Nanoparticles Produced by 1064 nm Pulsed laser Ablation in NaCl Solution

Sharif, Mozhdeh[1];Dorranian, Davoud[2]

[1]*Department of Physic, Science Faculty, Islamic Azad University of central Tehran Branch , Tehran*
[2] *Laser lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University , Tehran*

Abstract

Silver nanoparticles were synthesized using pulsed laser ablation of Ag metal plate in distilled water and NaCl solution with concentrations of 5, 10 ,15 mM. Pulses of a Q-switched Nd:YAG laser of 1064 nm wavelengths at 7 ns pulse duration has been employed to irradiate the solid target in distilled water and NaCl solutions. Our nanoparticles are spherical and the aggregation and number of nanoparticles in distilled water are more than NaCl solutions. Therefore, the size of nanoparticles in NaCl solutions are smaller than the ones in distilled water, and by increasing the concentration of NaCl the size of nanoparticles is increased. For the analysis of the energy levels of silver nanoparticles we used photoluminescence in which the samples peaks are between 426 nm to 427 nm and to recognize the type of chemical bonds, we used FTIR analysis according to which there are flexural and tensile O-H and C=O bonds.

PACS No. *فرایندهای تشکیل و تولید نانوساختارها*

مقدمه

نانوذرات نقره کلوئیدی به خاطرخواص کاتالیزوری [۱]، حسگرهای شیمیایی[۲]، بیوحسگرها[۳] ،فوتونیک[٤]، الکترونیک[٥] وداروسازی[٦] بطور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند. تنوع و اهمیت این کاربرد ها علایق زیادی را در پیشرفت روش های گوناگون تولید نانوذرات ایجاد کرده است . تولید نانوذرات در محیط مایع می تواند به روش های مختلفی مانند

Archive of SID
www.SID.ir

روش های شیمیایی ، الکتریکی و کند و سوز لیزری پالسی انجام شود[۷-۹] .نتایج نشان می دهد که روش آخر بر روش های دیگر ارجحیت دارد زیرا در روش کند و سوز لیزری، با تغییر پارامتر های مرتبط با لیزر مانند طول موج ،پهنای پالس و اندازه لکه می توانیم خواص نانوذرات را کنترل کنیم. کند وسوز لیزری در مایع که شامل پودر هدف فلزی در محیط مایع است ، فرصت استثنائی را در حل مشکل سمی بودن آن در اختیار ما قرار می دهد. روش های نانو تولید شیمیایی می تواند در یک محیط تمیز مانند آب انجام شود که منجر به تولید نانوذرات بسیار خالص می شود[۱۰]. یکی از روش های رایج تولید نانوذرات فلزی در محلول روش کاهش شیمیایی یون های فلزی است . بر طبق این روش نمک فلزی حل شده در آب درون مایسل های معکوس در محلول غیر قطبی احاطه می شوند و نانو ذرات فلزی در مایسل های معکوس در اثر فرآیند کاهش شیمیایی تولید می شوند. دلیل اصلی به کارگیری محلول نمک به عنوان محیط مایع برای تولید نانوذرات نقره در این پروژه، از همین حقیقت ناشی می شود.

در این آزمایش تجربی از روش کند وسوز لیزری پالسی برای تولید نانوذرات نقره در محلول نمک با غلظت های مختلف استفاده نمودیم و اثر غلظت های مختلف نمک بر طیف فوتولومینسانس و مورفولوژی و پیوندهای شیمیایی نانوذرات نقره نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و شرایط آزمایشگاهی

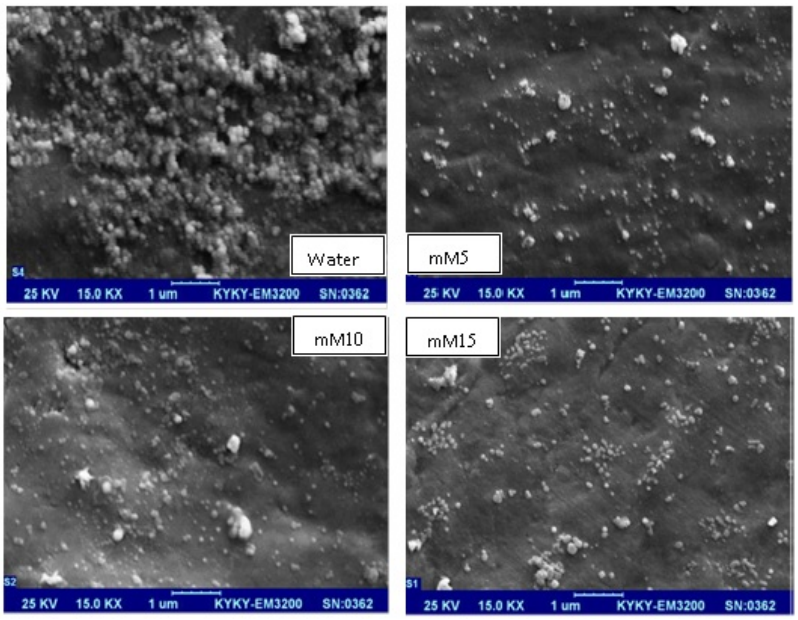
ورقی از نقره با خلوص ۹۹/۹٪ درون کوت شیشه ای پرشده از ۲۰ml محلول نمک و آب مقطر قرار می دهیم. اولین هارمونیک لیزر Nd:YAG (1064nm) با مد Q سوئیچ شده روی ورقه نقره توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۸۰ mm متمرکز می شود. لیزر با پهنای پالس ۷ ns و نرخ تکرار ۱۰Hz و چگالی انرژی هر پالس ۵ J/cm2 و قطر پرتو قبل از عدسی ٦ mm تنظیم شده است. ارتفاع محلول روی سطح هدف ۱/۲ cm بوده است و تحت تابش ۵۰۰ پالس لیزر قرار گرفته است . چهار غلظت ۱۰،۵،۰ و ۱۵ mM از محلول نمک به عنوان محیط کند وسوز در نظر گرفته شده است. آنالیز های متفاوتی برای تعیین مشخصات محصول به کار گرفته شده است. مورفولوژی نانوذرات نقره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه KYKY-EM 3200 مشخص شده است. برای به دست آوردن طیف فوتولومینسانس نانوذرات نقره از دستگاه PERKIN-ELMER-L55 استفاده شده است .همچنین برای بررسی نوع پیوند های موجود در سوسپانسیون بدست آمده از کند وسوز لیزری، از دستگاه طیف سنجی Infrared Spectroscopy FT-IR استفاده شده است.

۱-میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر بدست آمده در شکل۱ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر با انرژی ۲۵ KV انجام شده است. در این میکروسکوپ، الکترون به سطح نمونه تابیده شده ،منعکس و توسط دتکتور ها جمع آوری می شود و در نهایت تبدیل به فوتون نوری می شود تا تصویر مرئی ایجاد شود .برای گرفتن تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ابتدا چند قطره از محلول های حاصل بر روی ورقه آلمینیومی ریخته شده و سپس روی گریدهایی از جنس طلا خشک می شود. در این مرحله تصاویر میکروسکوپ الکترونی از آنها گرفته می شود. لازم به ذکر است که در میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات ریزتر قابل مشاهده نیستند و هدف از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی عمدتاً شناخت مورفولوژی ذرات می باشد. همانطور که در شکل ۱ مشخص است نانوذرات شکل گرفته در این شرایط آزمایشگاهی عمدتاً کروی شکل هستند.چسبندگی نانوذرات تولید شده در آب بیش از سایر نمونه ها است. تعداد نانوذرات تولید شده در آب بیش از دیگر نمونه ها است، همچنین میزان نانوذرات در آب بیش از دیگر نمونه ها است. البته در نمونه های تهیه شده در نمک طعام تفاوت چشمگیری در میزان نانوذرات تولید شده مشاهده نمی شود. همانطور که در شکل ۱ مشخص است، اندازه نانوذرات تهیه شده در محلول های نمک کوچکتر از نانوذرات تولید شده در آب است.در عین حال با افزایش غلظت نمک باز هم سایز نانوذرات افزایش یافته است.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۱:تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات نقره در محلول آب نمک با غلظت های ۵و۱۰وmM ۱۵ وآب مقطر.

۲-طیف فوتولومینسانس

لومینسانس فرآیند نشر نور از حالت های برانگیخته الکترونی است.بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبعی صورت گرفته باشد انواع مختلفی از فوتولومینسانس رخ می دهد. در فوتولومینسانس که یکی از انواع لومینسانس است ، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام می شود ، در حقیقت در این فرآیند انتقال به سطح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین تر با جذب و نشر فوتون همراه است. برای گرفتن طیف فوتولومینسانس ابتدا نمونه با پرتو تکفام لیزر که در مورد آزمایش ما nm ۲۲۰ است ،برانگیخته می شود.سپس فوتون های گسیلی از نانوذرات طیف سنجی می شوند، نمونه ای از این طیف گسیلی در شکل ۲ نمایش داده شده است. بدیهی است که قله یا قله های مربوط به طیف گسیلی بیانگر میزان ترازها و مقدار انرژی شکل گرفته در نانوذرات می باشند.

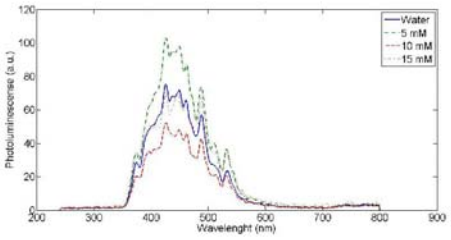
همانطور که در شکل ۲ می بینیم قله فوتولومینسانس نمونه ها در محدوده nm ٤٢٦ تاnm ٤٢٧ ظاهر شده است. لازم به ذکر است محدودهnm ۳۰۰ تا nm ۵۵۰ مربوط به بازترکیب الکترون –حفره می باشد.

نمودار برانگیختگی و مکانیسم بازترکیب ساختار نواری برای یک فلز نجیب مانند نقره در شکل ۳ نمایش داده شده است. برانگیختگی از حالت های بالای باند d به ترازهای بالای انرژی فرمی (نوار رسانش) صورت می گیرد. هنگامی که اندازه حرکت فوتون ها کوچک است ،گذار را مستقیم در نظر می گیریم. گسیل فوتولومینسانس از بازترکیب مستقیم الکترون های باند رسانش با حفره های نوار d که دارای اندازه حرکت کوچکتراز اندازه حرکت فرمی هستند ، صورت می گیرد. هنگامی که انرژی برانگیختگی به اندازه کافی زیاد باشد، احتمال برانگیختگی الکترون های نوار d به مکان های خالی نوار رسانشی وجود دارد ، که منجر به حفره در نوار d می شود. هرچه این فرآیند بازترکیب دیرتر اتفاق بیافتد ، حفره ها ابتدا به الکترون های نوار رسانشی نزدیکتر می شوند.

۳- بررسی طیف عبوری FTIR نمونه ها در محدوده مادون قرمز

طیف عبوری نمونه ها در محدوده ٤٠٠ تا ٤٠٠٠ رسم شده است. در محدوده بین۳۲۰۰ تا ۳٦۰۰ پیک مربوط به مد ارتعاشی کششی O-H وجود دارد و همانطور که در شکل ٤ مشخص است شدت قله های آن با افزایش غلظت نمک کم می شود. در محدوده ۱۵۰۰

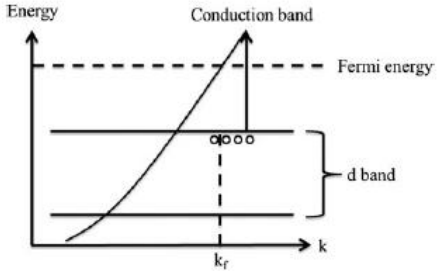
Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۲:نمودار فوتولومینسانس مربوط به نانوذرات نقره تولید شده در محلول های نمک با غلظت های 5،۱۰mM ۱۵وآب مقطر.

نتیجه گیری

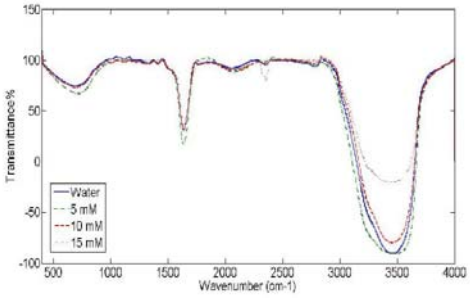
در این پژوهش اثر غلظت نمک در محیط کندو سوز روی تولید نانوذرات نقره به روش کند و سوز لیزری ورقه فلز نقره در آب مقطر و آب نمک مورد مطالعه قرار گرفته است. با افزایش غلظت نمک به محیط کندوسوز اندازه نانو ذرات افزایش می یابد و چسبندگی در محلول های نمک نسبت به آب مقطر کاهش می یابد. همچنین طیف نمونه ها در محدوده ۳۰۰nm تا ۵۵۰ nm مربوط به بازترکیب الکترون –حفره می باشد.



شکل ۳: مکانیسم برانگیختگی و بازترکیب درون ساختار فلزات نجیب مانند نقره .

مرجع‌ها

[1] N.R.Jana,T.K.Sau,T.Pal,J.*Phys.Chem.B.***103,**115(1999).
[2]F.Frederix et al.Anal.*Chem.***75**,6894(2003).
[3] W.Songping ,Shuyuan,Mat.Chem.Phys.**89**,423(2005).
[4]K.P.Velicov,G.E.Zegres,A.VonBlaaderen,*Langmuir***19**.1384 (2003).
[5] U.Kreibig,J.Phys.F:Met.*Phys*.**4**,999(1974).
[6]P.Galletto,P.F.Brevet,H.H.Girault,R.Antoine,M.Broyer,J.*Phys. Chem.B.***103**,8706(2004).
[7] J. Neddersen, G. Chumanov, T. Cotton, *Appl. Spectrosc*. **47**, 1959 (1993).
[8] M. Prochazka, P. Mojzes, J. Stepanek, B. Wickova, P. Turpin, Anal. *Chem*. **69**, 5103 (1997).
[9] P. Mulvaney ,T. Linnert and A. Henglein, *J. Phys. Chem*. **95**, 20 (1991).
[10] C. H. Bae, S. H. Nam, S. M. Park, *App. Sur. Scie*. ,**628** (2002).



شکل ٤:طیف FTIR نانوذرات نقره تولید شده در به روش کند

تا ۱۷۰۰ مربوط به مد ارتعاشی خمشی O-H است که شدت قله مربوط به ۵ mM بیش از سایر محلول ها است.محدوده ۲۳۰۰ تا ۲٤۰۰ مربوط به پیوند C=O می باشد که علت آن به دلیل خشک شدن نمونه های ما در هوای آزاد است که به غیر از محلول mM ۵ آب نمک بقیه محلول ها دارای شدت یکسانی هستند.

Archive of SID
www.SID.ir