

ساخت نانوذرات طلا، نقره و مس به روش کندوسوز لیزر پالسی

متفرقه تیلکی^۱، رضا؛ ایرجی زاد، اعظم^{۱،۲}؛ مهدوی، سید محمد^۱

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

^۲ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

چکیده

در این پژوهش نمونه‌های نانوذرات طلا، نقره و مس در مایع‌های مختلف به روش کندوسوز لیزر پالسی نئودیمیم یاگ ساخته شدند. با مشاهدات TEM اندازه و توزیع ذرات در محدوده نانومتر تعیین گردید. خواص نوری نانو ذرات در محیط‌های آبی، استن و اتانول با استفاده از اندازه‌گیری طیف‌های خاموشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده است که با استفاده از مایع‌های با گشتاور دوقطبی مولکولی زیاد مانند استن می‌توان ذرات ریزتر با پایداری بهتری ساخت. محیط کندوسوز هم می‌تواند در ترکیب نانوذرات موثر باشد. برای مثال استفاده از آب می‌تواند به اکسایش نانوذرات منجر شده و روش مناسبی را برای ساخت برخی نانوذرات اکسیدی فراهم آورد.

Preparation of gold, silver and copper nanoparticles via pulsed laser ablation

Motefaregheh Tilaki, Reza; Irajy Zad, Azam^{1,2}; Mahdavi, Seyyed Mohammad¹

¹Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran

²The Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, Tehran

Abstract

Gold, silver and copper nanoparticles were prepared via pulsed Nd:YAG laser ablation in different liquids. Optical properties and size of the nanoparticles were characterized by UV/visible spectroscopy and TEM observations respectively. Our data shows that increase in dipole moment of liquid molecules results the stable colloidal solution with smaller size of the particles. In addition, ablation environment influences the composition of the particles for example ablation of copper in water can oxidize the nanoparticles. This provides the simple and flexible method for fabrication of oxide nanoparticles.

PA CS No. 68-78

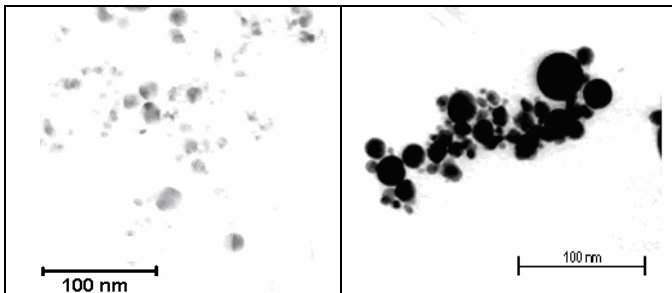
و نانوذرات مس برای ساخت نانوشاره‌ها، کاتالیستها و مواد روان‌کننده بکار می‌روند[۴].
خواص نوری نانوذرات فلزی در کاربردهایی مانند قطعات و حافظه‌های اپتیکی دارای نقش تعیین‌کننده‌ای است و به عوامل متعددی که مهمترین آنها شکل و اندازه‌ی نانوذرات هستند، وابسته است. علاوه بر خواص نوری سایر خواص مانند خواص مغناطیسی، گرمای ویژه، رسانش و خواص شیمیایی به اندازه و شکل نانوذرات بستگی دارد[۵]. با توجه به این مطلب، مطالعه عوامل موثر در اندازه و شکل نانوذرات در هر روشی که برای ساخت نانوذرات بکار می‌رود از اهمیت خاصی برخوردار است و می‌تواند به کنترل اندازه و شکل در فرایند ساخت نانوذرات برای برخی کاربردهای مشخص کمک کند.

مقدمه

نانوذرات فلزی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی متفاوت از توده از خود نشان می‌دهند. این مواد به علت داشتن خواص جالب اپتیکی و الکتریکی در ساخت قطعات اپتیکی و اپتیک غیرخطی، کاتالیستها و حافظه‌های اپتیکی کاربرد دارند. در این میان ساخت و مطالعه ویژگیهای ذرات نانومتری طلا، نقره و مس به دلیل داشتن خواص نوری و کاتالیستی مورد توجه خاصی قرار گرفته است. از جمله کاربردهای ذرات نانومتری طلا می‌توان به حافظه‌های اپتیکی، برجسبهای بیولوژیک و تبدیل کاتالیستی منوکسید کربن اشاره کرد[۱-۲]. نانوذرات نقره به عنوان مواد ضدباکتری کاربرد دارند[۳]

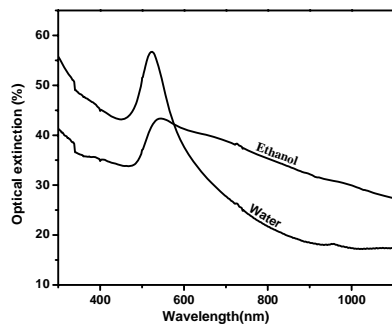
بحث و نتیجه گیری

در هریک از مواد ساخته شده، بعد از ساخت نمونه‌ها آزمایش عبور نوری آنها اندازه‌گیری شد. برای ساخت نمونه جهت تصویربرداری TEM یک قطره از مایع حاوی ذرات روی شبکه مسی پوشانده شده با لایه نازک کربن چکانده و در دمای اتاق خشک شده است. در ادامه نتایج آزمایشها به ترتیب برای طلا، نقره و مس مورد بحث قرار می‌گیرد.



شکل ۱: تصاویر TEM نانوذرات طلا در اتانول (راست) و آب (چپ)

تصاویر TEM ذرات ساخته شده در آب و اتانول در شکل ۱ آورده شده است. ذرات در آب دارای توزیع باریکتر و میانگین اندازه ذرات حدود ۷ نانومتر است. در اتانول توزیع ذرات بهتر و میانگین اندازه ذرات به حدود ۱۸ نانومتر افزایش یافته است.



شکل ۲: منحنی خاموشی نمونه‌های طلا ساخته شده در محیطهای آب و اتانول

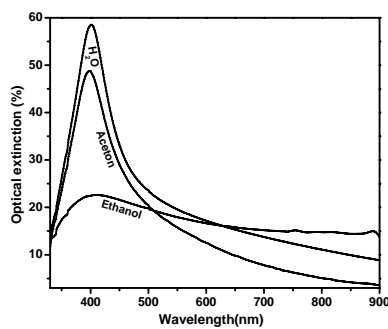
منحنی خاموشی نمونه‌های طلا ساخته شده در محیطهای آب و اتانول در شکل ۲ نشان داده شده است. کاهش عبور اپتیکی در طول موجهای معین و سپس افزایش آن به جذب تشدید پلاسمونی مربوط می‌شود. طول موج جذب تشدید پلاسمونی علاوه بر خواص دی‌الکتریک اطراف آن با شکل و اندازه‌ی ذره ارتباط نزدیکی دارد و با بزرگتر شدن ذره جذب تشدید پلاسمونی در طول موجهای بلندتری رخ می‌دهد [۹]. در صورتی که نسبت ابعاد

تاکنون روشهای مختلف مانند کاهش شیمیایی، فتوشیمیایی و کندوسوز لیزرپالسی برای ساخت نانوذرات طلا، نقره و مس بکار رفته است [۶، ۷ و ۸]. با روش کندوسوز لیزری می‌توان نانوذرات فلزی را با خلوص زیاد در محیط خلاء، گاز زمینه و یا محیط مایع تولید کرد. در صورت استفاده از محیط مایع نیازی به استفاده از سیستم خلاء نیست و از این رو نسبت به کندوسوز در خلاء سریعتر و ارزانتر است. در این مطالعه نانوذرات طلا، نقره و مس به روش کندوسوز لیزر پالسی در محیط مایع ساخته شده است. فرایند خوشه‌ای شدن و تشکیل نانوذرات علاوه بر نوع ماده هدف، چگالی توان و طول موج لیزر به نوع مایع محیط کندوسوز بستگی دارد [۸]. در ادامه خواص نوری، شکل و اندازه ذرات ساخته شده با استفاده از عبور اپتیکی در محدوده نور مرئی و میکروسکوپ عبور الکترونی مطالعه شده و همچنین اثر محیط کندوسوز لیزر بر ترکیب شیمیایی، اندازه و خواص نوری ذرات مورد بررسی قرار گرفته است.

روش آزمایش

در این روش از لیزر پالسی با چگالی توان مناسب برای کندوسوز هدف در داخل مایع و تشکیل خوشه‌های اتمی برای تولید نانوذرات استفاده می‌شود. برای این منظور از لیزر پالسی نفوذیمیم استفاده شد. باریکه‌ی لیزر با استفاده از عدسی روی سطح هدف که در عمق ۵ سانتیمتری محیط کندوسوز قرار داده می‌شود تابانده شد. استوانه‌های طلا، نقره و مس خالص با قطر و ضخامت ۳ میلیمتر به عنوان هدف بکار رفته و کندوسوز لیزر پالسی در محیط های کندوسوز آب بدون یون، اتانول و استن انجام شد. برای بررسی خواص اپتیکی نانوذرات ساخته شده، عبور اپتیکی در محدوده ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر با استفاده از طیف نگار نوری مرئی / فرابنفش Jasco-۵۳۰ و برای مطالعه اندازه و شکل ذرات از تصویربرداری TEM Philips 200 FEG استفاده شدند که در ادامه به بررسی نتایج خواهیم پرداخت.

شکل ۵ منحنی خاموشی نمونه‌های نانوذرات نقره را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی‌ها مشاهده می‌شود که نمونه‌های ساخته شده در آب، اتانول و استن به ترتیب دارای جذب تشدید پلاسمونی در ۴۱۱، ۴۰۵ و ۳۹۹ نانومتر هستند. منحنی خاموشی در استن باریکتر و در اتانول پهن است. تفاوت قله خاموشی در این سه نمونه، از تفاوت متوسط اندازه ذرات ناشی می‌شود که در تصویر TEM به آن اشاره شده است. از آنجایی که بجز محیط آزمایش سایر شرایط ساخت یکسان بودند، تفاوت عمده در اندازه ذرات به اثر محیط مرتبط است.



شکل ۵: منحنی خاموشی نانوذرات نقره ساخته شده در محیط‌های آب، اتانول و استن

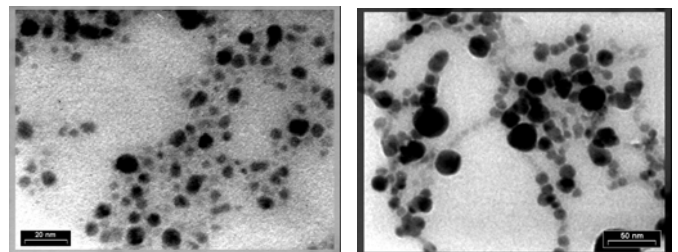
ممان دوقطبی مولکول احاطه کننده گدازه نقش مهمی در تعیین اندازه ذرات ایفا می‌کند [۸]. هر چه گشتاور دوقطبی مولکولی بیشتر باشد، اطراف نانوذرات را بهتر احاطه کرده و از رشد آنها جلوگیری می‌کند [۸]. از آنجایی که در مایعات بکار رفته گشتاور دوقطبی مولکول استن بیشترین و اتانول کمترین است ذرات در استن ریزتر و در اتانول درشت‌تر هستند. بنابراین نانوذرات نقره در استن پایدارند اما در آب به تدریج بعد از دو هفته و در اتانول بعد از ۲ روز ته‌نشین می‌شوند.

ساخت نانوذرات مس نیز در آب و استن مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی اندازه ذرات تصاویر TEM نمونه‌ها تهیه شده که در شکل ۶ آورده شده است. متوسط اندازه ذرات در آب ۳۰ و در استن ۳ نانومتر است. تفاوت اندازه ذرات منجر به انتقال به آبی در طول موج بیشینه خاموشی ذرات در استن شده است. در شکل‌های ۷ و ۸ قله جذب پلاسمونی نانوذرات در آب و استن به ترتیب در ۶۲۶ و ۵۷۵ نانومتر بیشینه خاموشی را نشان می‌دهند که

ذره بیش از یک باشد و به عبارتی ذره از حالت کروی خارج شود کمینه‌های دیگری نیز در نمودار عبور مشاهده می‌شود که به مدهای طولی مربوط می‌شود.

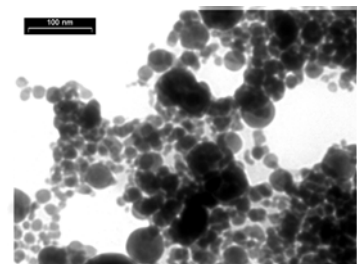
با توجه به منحنی‌ها مشاهده می‌شود که نمونه‌های ساخته شده در آب و اتانول به ترتیب دارای جذب تشدید پلاسمونی در ۵۲۲ و ۵۴۵ نانومتر هستند. از آنجایی که در محدوده اندازه‌گیری شده ضریب شکست آب و اتانول به هم نزدیک اند تفاوت عمده در طول موج قله خاموشی به اندازه ذرات مربوط می‌شود که تصاویر TEM نیز آنرا تأیید می‌کند.

پهن شدن نمودار خاموشی به طور عمده به نحوه توزیع اندازه ذرات بستگی دارد. در صورتی که نمونه دارای منحنی توزیع ذرات پهنی باشد، نمودار خاموشی آن نیز پهن خواهد بود. البته پهن‌شدگی به تجمع ذرات نیز مربوط می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود ذرات در اتانول تجمع یافته‌اند که این به دلیل کم بودن گشتاور دوقطبی مولکول اتانول و شکل فضایی توزیع بار آن است.

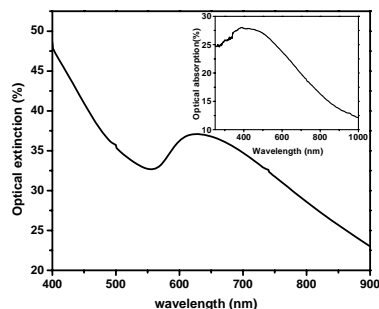


شکل ۳: تصاویر TEM نانوذرات نقره در آب (راست) و استن (چپ)

نانوذرات نقره در آب، اتانول و استن ساخته شده اند. شکل‌های ۳ و ۴ تصاویر TEM نانوذرات نقره را نشان می‌دهد. متوسط اندازه نانوذرات در استن، آب و اتانول به ترتیب برابر با ۵، ۱۳ و ۲۲ نانومتر است.



شکل ۴: تصویر TEM نانوذرات نقره در اتانول



شکل ۸: منحنی خاموشی نانوذرات مس ساخته شده در آب، نمودار داخل جذب نمونه را بعد دو هفته را نشان می دهد.

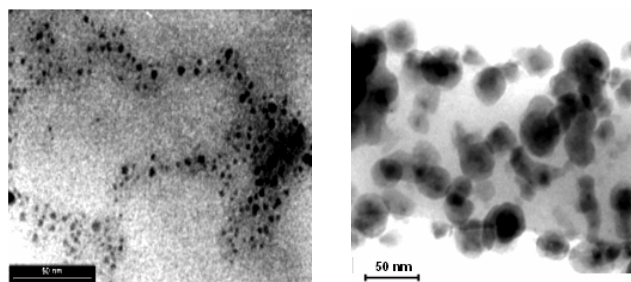
سپاسگزاری

از همکاری دکتر فریدون حصارى و فاطمه سادات تركنیک از پژوهشگاه مواد و انرژی برای تهیه تصاویر TEM تشکر می کنیم. این پژوهش با حمایت مالی مرکز صنایع نوین و وزارت علوم و تحقیقات انجام شده است.

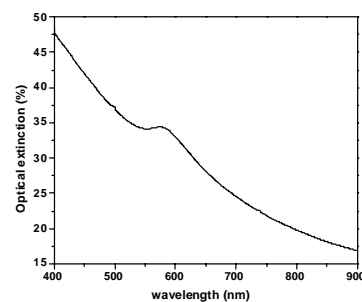
مراجع

- [1] Jae-Hyeok Shim, Byeong-Joo Lee, Young Whan Cho *Surface Science* **512**(2002).262.
- [2] Susumu Inasawa, Masakazu Sugiyama, Seiichiro Koda *Jpn. Appl. Phys.* **42** (2003)6705.
- [3] Caixia Song, Debao Wang, Yusheng Lin, Zhengshui Hu, Guohua Gu and Xun Fu, *Nanotechnology*, **15** (2004)962-965
- [4] H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin: *Nanotechnology* **16** (2005) 3079.
- [5] V. M. Renteria, J. Garcia-Macedo, *Materials Chem. and Phys.*, **91** (2005)88-93.
- [6] Xuping Sun, Shaojun Dong, Erkang Wang *Polymer* **45** (2003)2181.
- [7] A. Henglein, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6683.
- [8] R.M. Tilaki, A. Irajizad, S.M. Mahdavi: *Applied Physics A*, published online, DOI: 10.1007/s00339-006-3604-2.
- [9] C.N.R. Rao, A. Muller and A.K. Cheetham, "The chemistry of nanomaterials", Vol 1., Wiley-VCH (2004).
- [10] H. Wang, J. Xu, J. Zhu, H. Chen: *J. Crystal Growth* **244**, (2002)88.

نشان دهنده وجود مس در نمونه ها است. نانوذرات مس در استن زرد رنگ و پایدارند اما نمونه نانوذرات مس در آب ابتدا به رنگ سبزی و بعد از دو هفته رسوب قهوه ای تیره ای مشاهده شده است که منحنی جذب ذرات رسوب شده در داخل شکل ۸ آورده شده است. این منحنی جذب مشخصه ویژه نانوذرات اکسید مس CuO است [۱۰]



شکل ۶: تصاویر TEM نانوذرات مس در آب (راست) و استن



شکل ۷: منحنی خاموشی نانوذرات مس ساخته شده در استن

با توجه به موارد فوق علت اصلی دو ناحیه با وضوح متفاوت در تصویر هر نانوذره در آب می تواند اکسایش سطح ذرات است. به طور خلاصه در این پژوهش نمونه های نانوذرات طلا، نقره و مس در مایع های مختلف به روش کندوسوز لیزر پالسی ساخته شده و خواص اپتیکی نمونه ها و اندازه آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با استفاده از مایع های با گشتاور دوقطبی مولکولی زیاد می توان ذرات ریزتر با پایداری بهتری ساخت. همچنین استفاده از آب به عنوان محیط کندوسوز می توان منجر به اکسایش نانوذرات شده و روش مناسبی را برای ساخت برخی از نانوذرات اکسیدی را فراهم آورد.