

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ

الرَّحِيمِ

گزارش نهایی طرح اعتبار پژوهشی:

مطالعه تجربی در زمینه ذرات نانویی در بر همکنش لیزر
های نانو ثانیه با فلزات در محیط کولوئیدی

قرارداد شماره: 160/244 مورخ: 93/1/15
معاونت پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران

محمد حسین مهدیه

دانشکده فیزیک

آبان 1393

خلاصه طرح

در این گزارش موضوع ذیل که یکی از کاربردهای مهم لیزر می باشد مطالعه و مورد بررسی قرار گرفته است:

“مطالعه تجربی در زمینه ذرات نانویی در برهمکنش لیزرهای نانو ثانیه با فلزات در محیط کولوئیدی”

موضوع فوق زمینه فعالیت مطروحه در قرارداد شماره: 160/244 مورخ: 93/1/15، معاونت پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران بوده است که مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

در این تحقیق، ایجاد ذرات فلزی (در این تحقیق نقره) با ابعاد نانویی در محیط کولوئیدی نظیر آب مقطر مورد نظر بوده است. این ذرات با تابش دهی هدف های فلزی نظیر نقره توسط لیزرهای پالسی نانو ثانیه با انرژی مناسب بوده است. در این تحقیق ابعاد ذرات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که ابعاد ذرات و توزیع آنها به شرایط تابش دهی وابسته است.

1) مقدمه:

در سالهای اخیر، استفاده از نانوذرات کلوئیدی مورد توجه بسزایی از محققین قرار گرفته است. تحقیقات در این زمینه به بدلی کاربردهای متنوعی است که ذرات کلوئیدی دارند. به عنوان مثال می توان به کاربردهای زیستی، لومینسانس و آشکارسازی SERS (Surface enhanced Raman scattering) اشاره کرد [1-3]. روشهای مختلفی برای ساخت نانوذرات کلوئیدی وجود دارد. در این رابطه می توان به روش شیمیایی و روش لیزری اشاره کرد. روش شیمیایی اساساً بر پایه سل-ژل قرار دارند. روش شیمیایی بدلی داشتن معایبی مانند زمانهای واکنش طولانی، فرایندهای چند مرحله ای تولید و همچنین نگرانی به استفاده از مواد خطرناک و سمی برای تولید نانوذرات مناسب نیستند. به دلیل این معایب، در چند سال اخیر از روش ماده برداری لیزری (Laser ablation) در محیط مایع بعنوان روش مناسب تر برای ساخت نانوذرات کلوئیدی استفاده شده است. ماده برداری لیزری بدلی دارا بودن مزایایی چون ساده و سریع بودن، تنوع ساخت نانوذرات مواد مختلف و همچنین عدم نگرانی به مواد جانبی خطرناک و سمی مورد توجه بسزایی از گروههای تحقیقاتی قرار گرفته است [4-5].

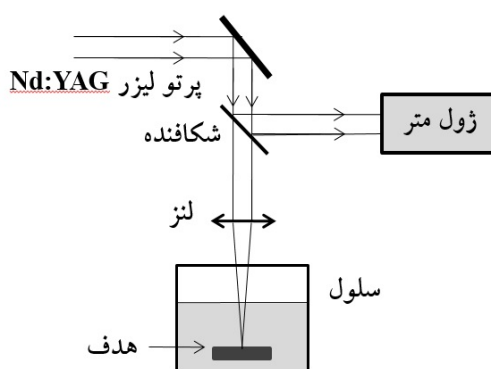
در ساخت نانوذرات به روش ماده برداری لیزری از تمرکز پرتوی لیزر پالسی بر روی یک هدف جامد استفاده می شود. برهم کنش پرتوی لیزر با ماده در محیط مایع انجام می گیرد. فرایند تشکیل نانوذرات با سازوکارهای مختلفی از جمله هسته زایی و رشد یا خروج قطرات داغ و تکه های جامد از هدف صورت می گیرد. پارامترهای موثر در تولید نانوذرات به روش لیزری شامل مشخصات ماده (هدف، مایع، دما و فشار سرعته) و مشخصات لیزر (طول موج، شار، تعداد پالس و غیبه) می باشد. تحقیقات نشان داده است که با تغییر پارامترهای لیزر و ماده، سازوکارهای موجود در تشکیل نانوذرات تغییر می کنند و بنابراین امکان ساخت نانوذراتی با خصوصیات مورد نظر فراهم می شود.

در این گزارش شار لیزر (انرژی در واحد سطح) به عنوان پارامتر متغیری در نظر گرفته

شده است که تاخیرات تغییر این پارامتر بر خصوصیات اندازه (اندازه می‌نگین) و نرخ تولید نانوذرات کلوئیدی نقره در محیط آب مقطر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

(2) آزمایش

در شکل (1) طرحواره ای از چیدمان آزمایش نشان داده شده است.



شکل (1): طرحواره ای از چیدمان آزمایش

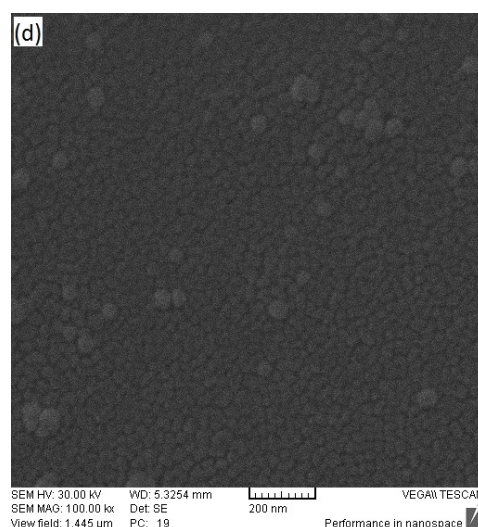
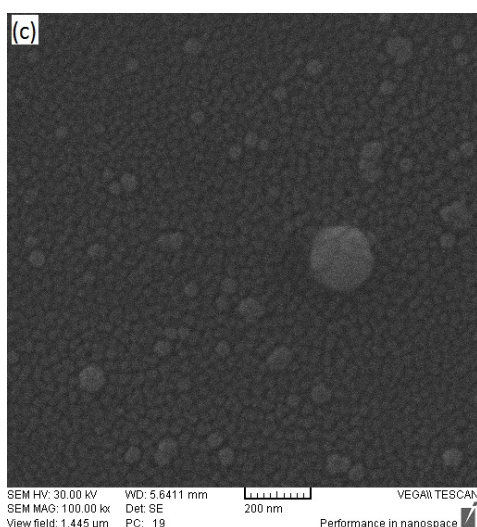
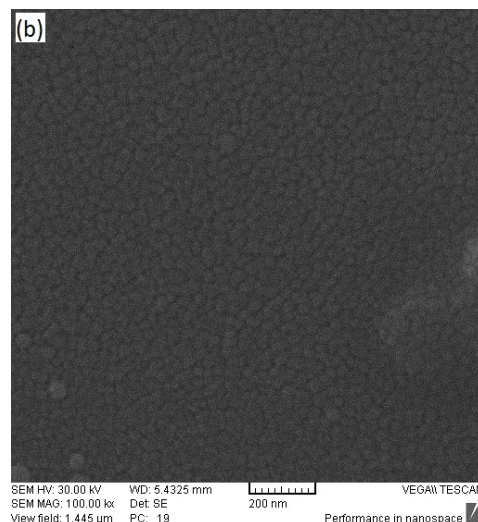
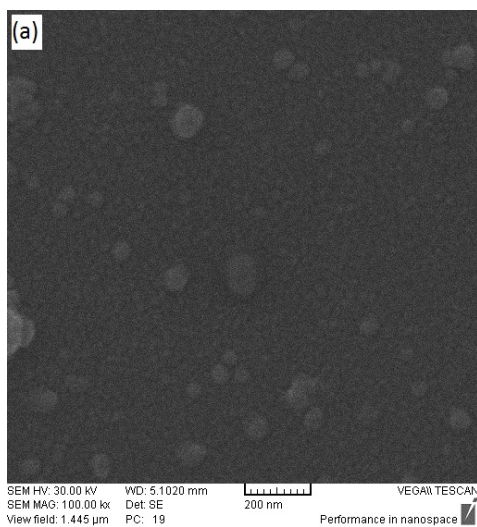
پرتو لیزر Nd:YAG با طول موج 1064 نانومتر، طول پالس 10 نانوثانیه و فرکانس تکرار 10 هرتز پس از عبور از یک پرتوگستر توسط یک عدسی با فاصله کانونی 18 سانتی متر بر روی هدف متمرکز می‌شود. بخشی از پرتو توسط یک شکافنده به یک انرژی سنج فرستاده می‌شود تا میزان انرژی پالس لیزر اندازه‌گیری گردد. بدین ترتیب می‌توان مقدار شار لیزر بر روی هدف را محاسبه نمود. قطر لکه لیزر بر روی هدف اندازه‌گیری شد که بطور تقریبی 150 میکرومتر می‌باشد. برای تابش دهی و تولید ذرات نانویی، از یک قطعه فلز نقره با ضخامت 2 میلی‌متر به عنوان هدف استفاده شده است. قطعه فلزی در کف یک سلول شیشه‌ای حاوی 15 میلی‌لیتر آب مقطر (محیط برهم‌کنش) قرار داده شد و فاصله آن تا محل تمرکز عدسی، با استفاده از یک تنظیم‌کننده

مکانیکی انجام گرفت.

همانگونه که در بخش قبل ذکر شد، در این تحقیق کمیت شار لیزر بر روی سطح هدف به عنوان کمیت متغی در نظر گرفته شده است. در آزمایش ها هدف نقره به ترتیب با شارهای لیزر 31، 46، 63 و 78 ژول بر سانتی متر مربع با تعداد پالس ثابت 12000 پالس تحت تابش دهی قرار گرفته است. برای مشخصه طیفی اندازه و نرخ تولید نانوذرات از میکروسکوپی الکترونی پیمایشی (SEM) به همراه روش پردازش تصویری و طیف نمایی مرئی-فرابنفش (UV-vis) استفاده شده است.

3) نتایج و تفسیر:

شکل (2) تصاویری میکروسکوپی الکترونی پیمایشی از نانوذرات کلویی نقره که با تابش دهی هدف نقره تحت شارهای مختلف لیزر ساخته شده اند را نشان می دهد. همانگونه که این تصاویری نشان می دهند، نانوذرات تولید شده دارای سطح مقطع موثر دایوی می باشند.

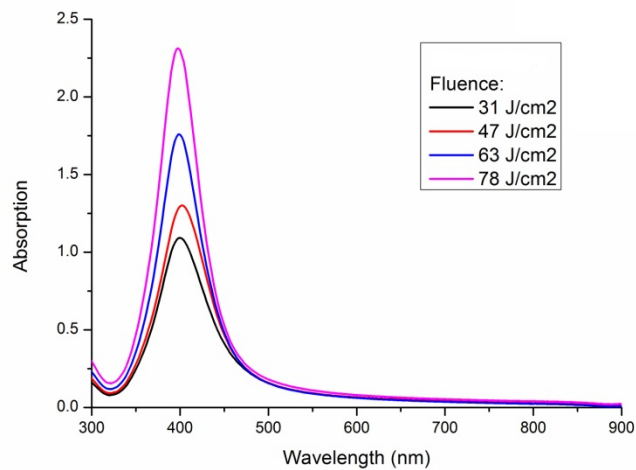


شکل (2) تصاویر میکروسکوپی الکترونی پهنابندی از نانوذرات کلویی نقره با استفاده از تابش دهی لیزری با شارهای (31، 46، 63، 78) ژول بر سانتی متر مربع نتایج مربوط به میانگین اندازه نانوذرات ساخته شده با تابش دهی هدف نقره با شارهای مختلف لیزر در جدول (1) خلاصه شده است.

جدول 1. اندازه میانگین نانوذرات برای شارهای مختلف

78	63	46	31	شار لیزر (ژول بر متر مربع)
33	30	29	23	اندازه میانگین (نانومتر)

جدول (1) نشان می دهد که با افزایش شار لیزر، اندازه میانگین نانوذرات بیشتر می شود. برای داشتن اطلاعات از توزیع اندازه ذرات، طیف جذبی محلول بررسی گردید. شکل (3) طیفهای جذب مربوط به نانوذرات کلوییسی تولید شده توسط شارهای مختلف لیزر را نشان می دهد.



شکل (3) طیفهای جذب نانوذرات برای شارهای مختلف لیزر

طیفهای جذبی در شکل (3) نشان می دهند که در یک محدوده معین طیفی، ذرات معلق در محلول جذب قابل توجهی نسبت به بخش های دیگر طیف دارند. طیف جذبی نشان می دهند که با افزایش شار لیزر، قله جذب نیز افزایش یافته است. رابطه بین جذب و غلظت توسط قانون بئیر-لامبرت (Beer-Lambert) بیان می شود. این قانون بیان می کند که یک ارتباط مشخصی بین میزان جذب و کمیت غلظت وجود دارد. بر اساس نتایج با کاهش غلظت، میزان جذب نیز کاهش می یابد. بنابراین با توجه به نمودار طیفهای جذب شکل (3) ملاحظه می شود که میزان جذب نانوذرات کلوییسی نقره که با شارهای بالاتر لیزر ساخته شده اند.

افزایش یافته است. این نتایج نشان می دهند که با افزایش شار لیزر، غلظت نانوذرات و در نتیجه نرخ تولد بیشتر آنها می باشد.

علت این نتایج به تغییرات شار لیزر در هر مورد بر می گردد. در واقع شار لیزر بر میزان ماده برداری و سازوکار آن تاثیر می گذارد. نرخ تولد نانوذرات تقریباً بطور خطی با شار لیزر افزایش می یابد، البته این امر تا زمانی است که ساز و کار ماده برداری غالب بدون تغییر باقی بماند [6]. زمانیکه شار لیزر افزایش می یابد، اندازه های مکنگین بزرگتر مشاهده می شود. این یک تازگی پیوسته از میزان بیشتر ماده برداری می باشد که بیانگر غلظت بیشتر گونه های هدف در پلوم پلاسما و جداسازی تکه های جامد و مذاب می باشد که در شارهای بالای لیزر محتمل تر است. بطور جزئی تر، با افزایش شار لیزر، سازوکارهای جداسازی ماده ی چندگانه ای به طور همزمان ممکن می شود که از آن جمله می توان به خرد شدگی (fragmentation)، انفجار فاز (phase explosion)، جوشش و تبخیر اشاره کرد. سازوکارهای گرمایی بیشتر در لبه حفره تشکلی شده بر روی هدف محتمل هستند، در حالیکه سازوکارهای خرد شدگی در قسمت مرکزی لکه لیزر بر روی هدف اتفاق می افتند و بر خصوصیات اندازه نانوذرات تولد شده تاثیر می گذارند [7].

4) نتیجه گیری

در این گزارش تاثیر شار لیزر بر اندازه و نرخ تولد نانوذرات کلویی نقره تولد شده با روش ماده برداری لیزری در محیط مایع (اب مقطر) بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهند که با افزایش شار لیزری فرودی بر سطح هدف، اندازه مکنگین نانوذرات تولد شده افزایش می یابد. همچنین افزایش میزان جذب در طیفهای گرفته شده برای نانوذرات ساخته شده توسط شارهای لیزر بالاتر بیانگر این می باشد که با افزایش شار لیزر، نرخ تولد (غلظت) نانوذرات افزایش می یابد.

از جناب آقای دکتر اژییان و دانشجویان ایشان در آزمایشگاه SEM دانشکده فیزیک برای تصاویر میکروسکوپی صمیمانه تشکر می گردد.

مراجع

[1] S. Petersen and S. Barcikowski; "In situ bioconjugation: single step approach to tailored nanoparticle-bioconjugates by ultrashort pulsed laser ablation"; *Advanced functional materials* 19, No. 8 (2009) 1167-1172

[2]H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai;"Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes:defect origins and emission"; *Advanced functional materials* 20, No. 4 (2010) 561-572

[3]M. Prochazka, P. Mojzes, J. Stepanek, B. Vlckova, P. Y. Turpin;"Probing applications of laser-ablated Ag colloids in SERS spectroscopy: improvement of ablation procedure and SERS spectral testing"; *Analytical chemistry* 69, No. 24 (1997) 5103-5108

[4]H. Zeng, X. W. Du, S. C. Singh, S. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai;"Nanomaterials via laser ablation /irradiation in liquid:a review"; *Advanced functional materials* 22, (2012) 1333-1353

[5]V. Amendola and M. Meneghetti;"What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?" *Physical chemistry chemical physics* 15; (2013) 3027-3046

[6]A. V. Kabashin and M. Meunier;"Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water"; *Journal of applied physics* 94; (2003) 7941-7943

[7]L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov," Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion"; *Journal of physical chemistry C* 113; (2009) 11892-11906