

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی خواص نوری، مورفولوژی و اندازه نانو ذرات نقره تهیه شده با لیزر Nd:YAG نانوثانیه در مایع

### مقاله پژوهشی

احسان نادری سامانی<sup>۱\*</sup>، رضا شجاع رضوی<sup>۲</sup>، مهدی غلامپور<sup>۳</sup>، مهدی پولادزاده<sup>۴</sup>، حامد نادری سامانی<sup>۵</sup>

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.

۲- استاد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.

۳- استادیار، دانشگاه افسری امام علی (ع)، گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، تهران، ایران.

۴- محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.

۵- محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.

h.naderi@mut.ac.ir\*

#### چکیده

در این مطالعه اثر طول موج، دمای محلول و محیط سنتز روی ماهیت نانو ذرات نقره تهیه شده به روش فرسایش لیزری در مایع (LAL) با استفاده از لیزر Nd:YAG نانوثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات نقره با استفاده از روش LAL در طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm، در دمای محیط و حمام یخ در آب مقطر سنتز شدند که بهترین نتایج مربوط به طول موج ۱۰۶۴ nm و دمای محیط بود. پس از یافتن طول موج و دمای بهینه (طول موج ۱۰۶۴ nm و دمای محیط)، سنتز نانو ذرات نقره در محیط‌های آب مقطر، استون، ستیل تری متیل آمونیوم کلراید (CTAC)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) انجام گرفت. برای مشخصه یابی نانو ذرات سنتز شده از آنالیزهای طیفسنجی نوری مرئی - فرابنفش (UV-Vis)، طیفسنجی جذب اتمی (AAS)، پراش نور دینامیکی (DLS)، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا (HR-TEM) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج نشان داد که اندازه و بازده نانو ذرات نقره سنتز شده تحت تأثیر طول موج لیزر، دمای محلول و محیط سنتز است. نانو ذرات سنتز شده در محیط‌های مختلف دارای اندازه ذرات نانومتری و مورفولوژی کروی می‌باشند. بالاترین میزان بازده تولید نانو ذرات در محلول SDS برابر با ۳۳/۸ ppm است. میانگین اندازه نانو ذرات و بلورک‌های نانو ذرات نقره سنتز شده در محیط استون با توجه به آنالیزهای HR-TEM و XRD به ترتیب برابر با ۶۵ nm و ۴۴ nm به دست آمد.

#### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۲

کلید واژگان:

سنتز نانو ذرات نقره

فرایند فرسایش لیزری

محلول کلوتیدی.

### Investigating Optical Properties, Morphology and Size of Silver Nanoparticles Prepared by Nanosecond Nd:YAG Laser in Liquid

Ehsan Naderi-Samani<sup>1\*</sup>, Reza Shoja Razavi<sup>2</sup>, Mahdi Gholampour<sup>3</sup>, Mahdi PooladZadeh<sup>4</sup>, Hamed Naderi-Samani<sup>5</sup>

1, 2, 4, 5- Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

3- Assistant Professor, Physics Group, Faculty of Basic Sciences, Imam Ali University, Tehran, Iran.

\* h.naderi@mut.ac.ir

#### Article Information

Original Research Paper

Doi:

#### Keywords:

Synthesis of Silver Nanoparticles

Laser Ablation Method

Colloidal Solution.

#### Abstract

In this study, the effect of wavelength, liquid temperature and synthesis environment on the nature of silver nanoparticles prepared by laser ablation in liquid (LAL) using nanosecond Nd:YAG laser was investigated. Silver nanoparticles were synthesized using the LAL method at wavelengths of 532 nm and 1064 nm, at ambient temperature and ice bath in distilled water, and the best results were related to the wavelength of 1064 nm and ambient temperature. After finding the optimal wavelength and temperature (wavelength 1064 nm and ambient temperature), silver nanoparticles were synthesized in distilled water, acetone, cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), sodium dodecyl sulfate (SDS), and polyvinylpyrrolidone (PVP). For the characterization of synthesized nanoparticles from ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), atomic absorption spectroscopy (AAS), dynamic light Scattering (DLS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic Force Microscopy (AFM), high Resolution-Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) and X-ray diffraction (XRD) were used. The results showed that the size and yield of synthesized silver nanoparticles are affected by laser wavelength, liquid temperature and synthesis environment. Nanoparticles synthesized in different environments have nanometer particle size and spherical morphology. The highest production efficiency of nanoparticles in SDS solution equals 33.8 ppm. According to HR-TEM and XRD analysis, the size of nanoparticles and crystallite of silver nanoparticles synthesized in an acetone environment were 65 nm and 44 nm, respectively.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ehsan Naderi-Samani, Reza Shoja Razavi, Mahdi Gholampour, Mahdi PooladZadeh, Hamed Naderi-Samani, Investigating Optical Properties, Morphology and Size of Silver Nanoparticles Prepared by Nanosecond Nd:YAG Laser in Liquid, New Process in Material Engineering, 2024, 18(2), 47-61.

## ۱- مقدمه

و مورفولوژی نانو ذرات نقره مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این تحقیق نشان دادن اثرات پارامترهای لیزر و محیط سنتز روی جوانه زنی، مکانیسم های رشد و توزیع اندازه نانو ذرات نقره است.

نانو ذرات فلزات نجیب به دلیل خواص منحصربه فردشان نسبت به مواد توده، مورد توجه تحقیقات قرار گرفته اند. این خواص به اندازه و مورفولوژی نانو ذرات بستگی دارد. نانو ذرات نقره به دلیل رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا در مقایسه با سایر مواد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. علاوه بر این نانو ذرات نقره دارای اثرات ضد میکروبی<sup>۱</sup>، فعالیت کاتالیزوری بالا و خواص نوری مهم هستند. همچنین از نانو ذرات نقره به عنوان پرکننده و عامل رسانایی در جوهر رسانا<sup>۲</sup> استفاده می شود [۱].

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی با خلوص بالا تهیه شدند. توده نقره با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت پارسیس گلد (ایران) تهیه شد. استون<sup>۵</sup> (AC)، سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم کلرید<sup>۶</sup> (CTAC)، سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات<sup>۷</sup> (SDS) و سورفکتانت پلیمری پلی وینیل پیرولیدون<sup>۸</sup> (PVP) با وزن مولکولی متوسط ۲۵۰۰۰ از محصولات شرکت مرک آلمان استفاده شد. آب دیونیزه<sup>۹</sup> (DW) از شرکت قطران شیمی (ایران) تهیه گردید. محلول های آبی همه در آب یونیزه تهیه شدند.

روش های مختلفی از قبیل روش های شیمیایی و فیزیکی برای تولید نانو ذرات استفاده می شود. هر روش دارای معایب و محدودیت هایی است. روش فرسایش لیزری در مایع<sup>۳</sup> (LAL) به عنوان جایگزینی مناسب برای روش شیمیایی است؛ زیرا از آلودگی و وجود ناخالصی در محصولات به دست آمده جلوگیری می کند. روش LAL یک روش فیزیکی از بالا به پایین برای تولید انواع مختلف نانو ذرات در محلول های مختلف بدون هیچ گونه مواد شیمیایی است. در روش LAL نانو ذرات با لیزر پالسی در مایع تولید می شوند. معمولاً برای تولید نانو ذرات به روش LAL از لیزر هایی با مدت زمان پالس های کوتاه نظیر لیزر های نانوثانیه، فمتوثانیه و پیکوثانیه استفاده می شود. با کنترل پارامترهای لیزر و نوع محلول می توان اندازه و مورفولوژی نانو ذرات را کنترل کرد [۲].

### ۲-۲- سنتز نانو ذرات نقره

طرح واره سنتز نانو ذرات نقره توسط روش LAL در شکل (۱) نشان داده شده است. برای سنتز نانو ذرات نقره از لیزر Nd:YAG پالسی نانوثانیه با مدت زمان پالس ۱۰ ns، انرژی ۴۵۰ mJ/pulse، فرکانس ۳ Hz، طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ و فاصله کانونی ۶۵ mm استفاده شد. قطر پرتو لیزر در فاصله کانونی در محدوده ۱ mm روی توده مس و نقره با ابعاد ۱۰ × ۱۰ × ۲ mm<sup>۳</sup> تنظیم شد. برای رویش سطح نمونه در جهت XY و تنظیم فاصله کاری هد تا سطح نمونه از یک میز CNC ۳ محوره با سرعت رویش ۶ mm/s استفاده شد. همچنین از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰ rpm برای جلوگیری از تجمع و پخش یکنواخت نانو ذرات در محلول استفاده شد که مطابق شکل (۱) کریستالیزور حاوی محلول و توده قطعه روی آن قرار گرفته بودند.

به طور خلاصه در این روش، پرتو لیزر پالسی روی توده<sup>۴</sup> هدف متمرکز شده و سطح ماده را تحت کند و پاش و فرسایش قرار می دهد. در طی فرآیند LAL، انرژی فوتون لیزر توسط هدف فلزی جذب می شود و گرمایش و یونیزه شدن را در ناحیه تحت تابش ایجاد می کند و باعث رخداد فرایندهای ذوب، تبخیر و پلاسما می شود. این فعل و انفعالات باعث خارج شدن مواد از سطح هدف جامد به شکل بخارات و قطرات مایع از سطح توده ماده شده و در محیط مایع تشکیل نانو ذرات را می دهند [۳]. در این پژوهش، تأثیر طول موج لیزر، دمای محلول و محیط سنتز روی خواص نوری، اندازه

آلودگی قرار گرفت. در ادامه توده نقره در ظرف کریستالیزور قرار گرفت و ۲۵ mL محلول موردنظر به آن اضافه شد به گونه‌ای که ارتفاع محلول بالای سطح نمونه به ۵ mm رسید. انجام فرایند LAL در سه نوع محلول سورفکتانت آبی SDS (۱۰ mM)، CTAC (۱۰ mM)، PVP (۱۰ mM)، DW و AC در دمای محیط توسط ۱۰،۰۰۰ پالس لیزر انجام شد. لازم به ذکر است که با توجه به مکانیسم عمل مختلف هریک از این پایدارکننده‌ها برای سنتز نانو ذرات نقره به روش LAL انتخاب شدند.

پایدارکننده PVP، مکانیسم حفاظتی آن به عنوان نوعی سورفکتانت غیر یونی کاملاً از سورفکتانت‌های یونی متمایز است. سورفکتانت PVP می‌تواند از طریق اتم‌های N یا O روی سطح نانو ذرات نقره جذب شود و برهمکنش قوی با آن‌ها داشته باشد؛ بنابراین یک لایه پوششی کامل روی سطح نانو ذرات ایجاد می‌شود که از رشد و تجمع نانو ذرات نقره جلوگیری می‌کند.

سورفکتانت CTAC در این تحقیق به جای استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) انتخاب شد زیرا منجر به تولید رسوب هالید Ag در محلول آبی نمی‌شود. علاوه بر این، حضور کلر با ایجاد بار منفی روی نانو ذرات نقره منجر به ایجاد دافعه بین نانو ذرات می‌شود و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند؛ بنابراین در حضور سورفکتانت CTAC زنجیره بلند CTA<sup>+</sup> که در اثر یونیزاسیون CTAC به وجود آمده روی سطح نانو ذرات نقره جذب می‌شود و نانو ذرات را احاطه می‌کند و باعث کاهش قابل توجه اندازه نانو ذرات می‌گردد [۴].

سورفکتانت آنیونی SDS تأثیر قابل توجهی بر بار سطحی نانو ذرات نقره دارد. سورفکتانت SDS حاوی بخش‌های آب‌گریز و آب‌دوست است. گروه آب‌گریز شامل یک زنجیره ۱۲ کربنی با یک سر متصل به یک گروه سولفات آبی‌دوست است. مکانیسم عمل SDS به خوبی توسط مافونه و همکاران<sup>۱۱</sup> ارائه شده است. آن‌ها پیشنهاد کردند که محلول SDS در غلظت ۱۰ میلی مولار یک لایه دوگانه الکتریکی قوی در اطراف سطوح نانو ذرات ایجاد می‌کند.

مکانیسم آن بدین صورت است که اولین لایه زمانی ایجاد می‌شود که گروه‌های آب‌دوست SO<sup>4-</sup> به سمت سطح دارای بار مثبت نقره جذب می‌شوند و انتهای آب‌گریز آن به سمت خلاف نانو ذرات نقره در جهت محیط آبی قرار می‌گیرند. لایه دوم برعکس تشکیل می‌شود، بدین صورت که گروه‌های آب‌گریز به یکدیگر متصل می‌شوند و گروه‌های آب‌دوست SO<sup>4-</sup> آن‌ها به سمت محیط آبی جهت می‌گیرند. بدین صورت لایه‌های دوگانه در اطراف نانو ذرات شکل می‌گیرد و مانع از اتصال نانو ذرات به یکدیگر می‌شود [۵]. استون یک محلول مناسب برای پایداری نانو ذرات نقره می‌باشد. عملکرد استون بدین صورت است که یک برهمکنش قوی بین گروه کربونیل با سطح نانو ذرات نقره شکل می‌گیرد. هنگامی که در اطراف نانو ذرات نقره مولکول‌های استون جذب می‌شوند یک لایه دوقطبی سطحی محافظ با گروه‌های متیل در اطراف نانو ذرات تشکیل شود و باعث ایجاد دافعه بین نانو ذرات و جلوگیری از تجمع آن‌ها می‌شود [۶].

جهت بررسی تأثیر دمای محلول روی سنتز نانو ذرات نقره، فرایند LAL توده نقره در محلول آب مقطر در دمای محیط و در حمام یخ<sup>۱۱</sup> (IB) در ۵۰۰۰ پالس لیزر در طول موج nm ۵۳۲ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی دقیق‌تر اثر طول موج (در طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm) روی سنتز نانو ذرات نقره فرایند LAL در آب مقطر در تعداد پالس‌های ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ پالس به‌طور جداگانه انجام شد. باید توجه داشت که بقیه پارامترها مانند فاصله کانونی، انرژی، فرکانس، سرعت هم خوردن محلول و ... ثابت نگه داشته شدند.

منبع تابش CuK $\alpha$  با طول موج  $\lambda = 1.51418 \text{ \AA}$ ، ولتاژ kv ۴۰ و جریان ۳۰ mA استفاده شد.

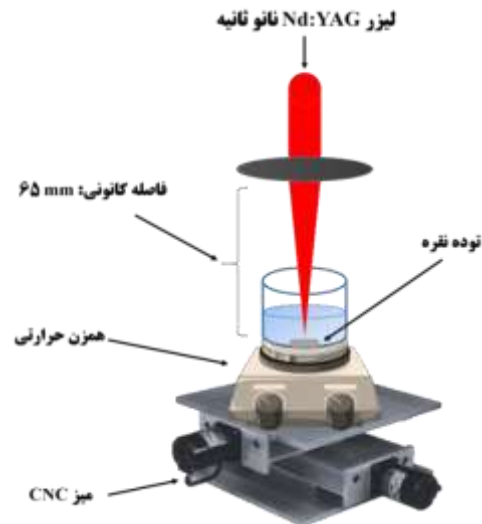
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی تأثیر دمای محلول روی سنتز نانو ذرات نقره

جهت بررسی اثر دمای محلول، فرایند LAL توده نقره در محلول آب مقطر (DW) در دمای محیط و در حمام یخ (IB) (قرارگیری کریستالیزور در ظرف پر از یخ) در طول موج nm ۵۳۲ در ۵۰۰۰ پالس انجام گرفت.

در شکل (۲) طیف جذبی نانو ذرات نقره سنتز شده در طول موج nm ۵۳۲ در محلول آب مقطر در دمای محیط و حمام یخ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود نانو ذرات نقره سنتز شده در دمای محیط دارای پیک جذبی بالاتری نسبت به حالت حمام یخ می‌باشد؛ بنابراین بازده تولیدی نانو ذرات در آب معمولی بیشتر است. مقدار پیک جذبی در آنالیز UV-Vis حاکی از راندمان تولید می‌باشد که نانو ذرات تولید شده در این طول موج دارای راندمان تقریباً برابری می‌باشند [۷]. علت این امر می‌تواند به خاطر تأثیراتی باشد که روی توده قطعه و در محلول ایجاد شده است، باشد. به عبارتی دمای پائین محلول باعث کاهش رسانایی گرمایی و کاهش دمای توده قطعه می‌شود؛ بنابراین باعث می‌شود فرایندهای LAL (ذوب، تبخیر و تشکیل پلاسما) با کندی صورت پذیرد. همچنین افزایش دانسیته محلول در حالت حمام یخ نیز می‌تواند دلیلی بر کاهش تولید نانو ذرات باشد. در جدول (۱) نتایج آنالیز AAS به‌منظور بررسی دقیق‌تر بازده تولیدی نانو ذرات در دمای محیط و در حمام یخ آورده شده است. غلظت نانو ذرات تولیدی در دمای محیط و حمام یخ به ترتیب برابر با  $7 \pm 0.5 \text{ ppm}$  و  $2.8 \pm 0.5 \text{ ppm}$  است. نتایج آنالیز AAS تأییدی بر نتایج آنالیز UV-Vis است.

مطابق شکل (۲) پیک رزونانس پلاسما سطحی<sup>۲۲</sup> (SPR) ظاهر شده در دمای محیط و حمام یخ به ترتیب برابر با nm ۴۰۸ و nm ۴۰۴ است. پیک SPR در محدوده طول موج nm ۴۸۰ - ۳۸۰ مربوط به نانو ذرات نقره می‌باشد [۸-۹]؛

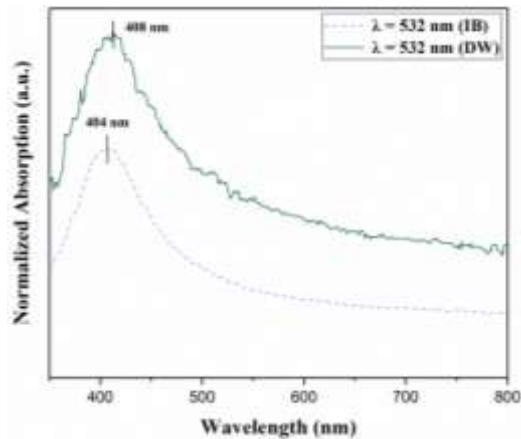


شکل (۱): طرح‌واره مجموعه تنظیم شده برای سنتز نانو ذرات نقره با استفاده از روش LAL.

#### ۳-۲- روش‌های مشخصه‌یابی

به‌منظور تأیید حضور نانو ذرات و بررسی کیفی اندازه نانو ذرات در محلول کلئیدی از طیف‌سنجی نوری مرئی - فرابنفش<sup>۱۲</sup> (UV-Vis) در محدوده nm ۸۰۰ - ۳۵۰ مدل Nanodrop Ar 2015 ساخت شرکت طیف‌سنج پیشرو پژوهش ایران استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانو ذرات از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱۳</sup> (FE-SEM) مدل TESCAN ساخت جمهوری چک با ولتاژ ۲۰ کیلوولت استفاده شد. علاوه بر این برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانو ذرات از میکروسکپ نیروی اتمی<sup>۱۴</sup> (AFM) مدل JPK NanoWizard II ساخت شرکت بروکر ۱۵ آلمان و میکروسکپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا<sup>۱۶</sup> (HR-TEM) مدل TEC9G20 ساخت شرکت الکترون میدانی و یون<sup>۱۷</sup> (FEI) آمریکا استفاده شد. بررسی توزیع و قطر متوسط هیدرودینامیکی نانو ذرات با استفاده از دستگاه پراش نور دینامیکی<sup>۱۸</sup> (DLS) مدل Nano ZS ساخت شرکت Malvern انگلیس انجام گرفت. برای به دست آوردن غلظت کلئیدهای حاوی نانو ذرات از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی<sup>۱۹</sup> (AAS) مدل AA240 ساخت شرکت Agilent آمریکا استفاده شد. همچنین جهت بررسی فازها از الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۲۰</sup> (XRD) مدل AW-XDM300 ساخت شرکت آسنور<sup>۲۱</sup> چین استفاده گردید. از

یخ، ادامه بررسی‌ها در دمای محیط انجام می‌گیرد.



شکل (۲): پیک‌های جذبی محلول کلوئیدی نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر (DW) در دمای محیط و در حمام یخ (IB) برای طول موج ۵۳۲ nm در ۵۰۰۰ پالس لیزر.

جدول (۱): نتایج آنالیز AAS برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر در دمای محیط و در حمام یخ برای طول موج ۵۳۲ nm در ۵۰۰۰ پالس لیزر.

غلظت (ppm)	محیط مایع	طول موج (nm)
۷ ± ۰/۵	آب مقطر در دمای محیط	۵۳۲
۲/۸ ± ۰/۵	آب یخ	

### ۲-۳- بررسی اثر طول موج روی سنتز نانو ذرات نقره

بررسی اثر طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در دمای محیط در تعداد ۵۰۰۰ پالس در محلول آب مقطر انجام گرفت. شکل (۳) پیک‌های جذبی محلول کلوئیدی نانو ذرات نقره را در طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در تعداد ۵۰۰۰ پالس به روش LAL نشان می‌دهد.

پیک SPR برای طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۴۰۸ نمایان شده است که تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره در محلول کلوئیدی است؛ اما طول موج ۵۳۲ nm دارای پیک جذبی بالاتری نسبت به طول موج ۱۰۶۴ nm است. طبق معادله انرژی فوتون  $E = hc/\lambda$ ، طول موج فوتون با انرژی رابطه معکوس دارد؛ بنابراین لیزر در طول موج‌های سبز (۵۳۲ nm - UV) در مقایسه با طول موج‌های قرمز (۱۰۶۴ nm - IR) انرژی فوتون بیشتری را از طریق پالس‌های لیزر به توده قطعه

بنابراین پیک جذبی مشاهده شده در شکل (۲) تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره است. بر اساس تئوری مای ۳، اگر اندازه نانو ذرات افزایش یابد منجر به انتقال پیک SPR به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر می‌شود [۱۰-۱۲]؛ بنابراین طبق این تئوری با کم شدن طول موج پیک SPR به سمت طول موج‌های آبی (UV) از دمای محیط به نزدیکی دمای صفر درجه سانتی‌گراد، حاکی از کاهش اندازه نانو ذرات است. متعاقباً، محیط حمام یخ نقش مهمی در کاهش دمای نانو ذرات اولیه پس از خارج شدن از توده پلاسما دارد و از تجمع نانو ذرات با یکدیگر در محیط آب یخ جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، سرعت سرد شدن پلوم پلاسما در محیط آب یخ در طی فرآیند فرسایش لیزری، باعث خاموش شدن پلوم پلاسما<sup>۲۴</sup> در مدت زمان کوتاهی می‌شود که می‌تواند عاملی برای تولید نانو ذرات کوچک‌تر در مقایسه با محیط آب در دمای اتاق است. همچنین به دلیل چگالی بیشتر آب یخ در مقایسه با آب در دمای اتاق، نانو ذرات اولیه محصور شده و حرکت آن‌ها محدود می‌شود. به همین علت به ذرات اولیه اجازه می‌دهد تا قبل از ترکیب شدن با نانو ذرات دیگر از پلوم پلاسما یا ماده هدف خارج شوند و در مدت زمان کوتاهی تشکیل نانو ذرات را دهند. به همین علت نانو ذرات نقره تشکیل شده در محیط آب یخ دارای اندازه ذرات کوچک‌تر از محیط آب در دمای اتاق است و پیک SPR مربوط به محیط آب یخ به سمت چپ (طول موج‌های کمتر) جابجا شده که نشان‌دهنده اندازه ذرات کوچک‌تر است.

حاماد و همکاران<sup>۲۵</sup> تحقیقاتی را در سال‌های ۲۰۱۵ و ۲۰۲۰ به ترتیب با استفاده از لیزرهای پیکوثانیه (در طول موج ۱۰۶۴ nm) و نانوثانیه (در طول موج ۵۳۲ nm) برای سنتز نانو ذرات به روش LAL انجام دادند [۱۴-۱۳]. آن‌ها تأثیر دمای آب را روی نانو ذرات نقره - اکسید تیتانیم (در سال ۲۰۱۵) و نقره (در سال ۲۰۲۰) مورد بررسی قراردادند. آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که با کاهش دمای آب در حالت آب یخ، بازده و اندازه ذرات کاهش می‌یابد؛ بنابراین با توجه به بازده بالاتر تولید نانو ذرات نقره در دمای محیط نسبت به حمام

جدول (۲): نتایج آنالیز AAS برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ در ۵۰۰۰ پالس لیزر

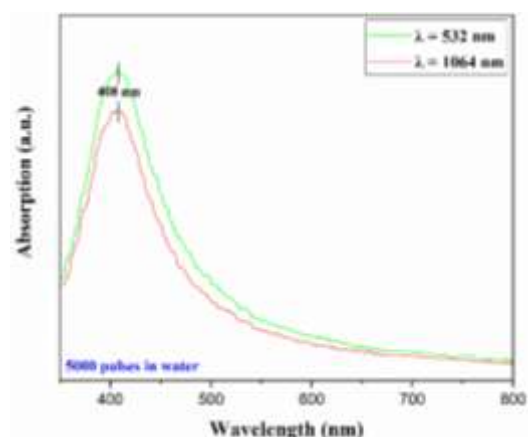
محیط مایع	طول موج (nm)	غلظت (ppm)
آب مقطر	۵۳۲	۷ ± ۰/۵
	۱۰۶۴	۶/۶ ± ۰/۵

برای بررسی محلول کلئیدی در غلظت های بالاتر نانو ذرات نقره، محلول کلئیدی در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm تهیه شد. طیف جذبی UV-Vis از محلول کلئیدی حاوی نانو ذرات نقره به دست آمده از روش LAL در محلول آب مقطر (دمای محیط) در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس در محدوده اندازه گیری طول موج ۸۰۰ - ۳۵۰ nm در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور در شکل ۴ مشاهده می شود هر دو پیک مربوط به طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm دارای پیک جذبی در ۴۰۶ nm می باشند. پیک SPR در محدوده طول موج ۴۸۰ - ۳۸۰ nm مربوط به نانو ذرات نقره می باشد [۹-۸]؛ بنابراین پیک جذبی مشاهده شده در شکل (۴) تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره است. تغییر در موقعیت پیک SPR ممکن است نشان دهنده اندازه ذرات متفاوت باشد. به عبارتی با تغییر پیک به سمت طول موج های بالاتر نشان دهنده افزایش اندازه نانو ذرات است. در این نمونه ها که دارای پیک جذبی یکسان هستند نشان می دهد که اندازه نانو ذرات تقریباً با یکدیگر برابر می باشند. همچنین مقدار پیک جذبی در آنالیز UV-Vis حاکی از بازده تولید می باشد که نانو ذرات تولید شده در این طول موج دارای بازده تقریباً برابری می باشند [۷]. لذا به منظور بررسی کمی بازده تولید نانو ذرات در این طول موج ها، از نمونه ها آنالیز AAS تهیه شد. در جدول (۳) غلظت نانو ذرات تولید شده در طول موج های ۵۳۲ و ۱۰۶۴ آورده شده است. مطابق جدول (۳) غلظت نانو ذرات تولید شده در طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm به ترتیب برابر با  $۱۵/۱ \pm ۰/۵$  ppm و  $۱۷/۶ \pm ۰/۵$  ppm است. علت این کاهش بازده در طول موج ۵۳۲ nm نسبت به طول موج ۱۰۶۴ nm به خاطر بیشتر بودن اثر خود جذب نانو

منتقل می کند [۱۵]. به منظور بررسی بیشتر بازده تولید نانو ذرات در طول موج های سبز و قرمز در جدول (۲) نتایج آنالیز AAS ارائه شده است. در طول موج های سبز و قرمز به ترتیب غلظت نمونه ها در ۵۰۰۰ پالس برابر با  $۷ \pm ۰/۵$  ppm و  $۶/۶ \pm ۰/۵$  است که طول موج سبز دارای بازده تولید بالاتری می باشد. این اثر انرژی فوتون بالاتر طول موج سبز تا زمانی که محلول کلئیدی به حالت اشباع نرسیده است باعث بازده بالاتر نسبت به طول موج قرمز می شود [۱۶].

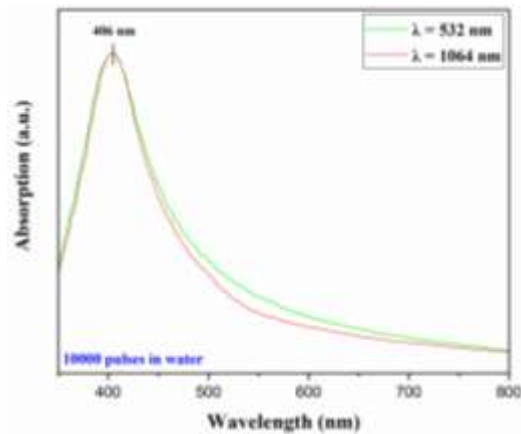
همان طور که مشاهده می شود در تعداد پالس های ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ هر دو طول موج ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm دارای پیک جذبی برابری بودند که نشان دهنده این است که در این تحقیق طول موج تأثیر قابل توجهی روی اندازه نانو ذرات نداشته است. از طرف دیگر پیک جذبی در ۵۰۰۰ پالس از ۴۰۸ nm به ۴۰۶ nm در ۱۰۰۰۰ پالس کاهش داشته است که این می تواند به خاطر خرد شدن نانو ذراتی باشد که در مسیر پالس های لیزر قرار گرفته بودند.

در تحقیقی مشابه توسط حیدر و همکاران [۱۷]<sup>۲۶</sup> به نتایج مشابهی با لیزر Nd:YAG نانو تازیبه با انرژی ۸۰۰ mJ فرکانس ۱ HZ در طول موج های ۳۵۵ nm، ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ برای ۵۰۰ پالس رسیدند. به طوری که میزان پیک جذبی برای طول موج های ۳۵۵ nm و ۵۳۲ nm بیشتر از طول موج ۱۰۶۴ nm بود.



شکل (۳): پیک های جذبی محلول کلئیدی نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ در ۵۰۰۰ پالس لیزر.

جذبی بالاتری نسبت به طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۳۵۵ nm می‌باشد. این افزایش جذب در طول موج‌های بالاتر به خاطر زمان و انرژی کافی در تولید نانو ذرات بوده است. در حالی که در طول موج‌های پایین‌تر به خاطر اثر خود جذب نانو ذرات بازده تولید نانو ذرات و جذب پیک UV-Vis کاهش پیدا کرده است.



شکل (۴): پیک‌های جذبی محلول کلئیدی نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر.

جدول (۳): نتایج آنالیز AAS برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به روش LAL در آب مقطر برای طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر.

محیط مایع	طول موج (nm)	غلظت (ppm)
آب مقطر	۵۳۲	۱۵/۱ ± ۰/۵
	۱۰۶۴	۱۷/۶ ± ۰/۵

### ۳-۳- جمع‌بندی اثر طول موج و دمای محلول در سنتز نانو ذرات نقره

بررسی اثر طول موج روی سنتز نانو ذرات نقره به روش LAL انجام گرفت تا بهترین طول موج برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردد. همچنین بررسی اثر دمای محلول نیز برای سنتز نانو ذرات نقره به روش LAL در طول موج ۵۳۲ nm در آب مقطر در دمای محیط و حمام یخ انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که نانو ذرات نقره سنتز شده در دمای محیط دارای بازده بالاتر و اندازه ذرات بزرگ‌تری نسبت به حمام یخ می‌باشند. از آنجاکه بازده بالای نانو ذرات یکی از

ذرات در طول ۵۳۲ nm نسبت به طول موج ۱۰۶۴ nm است [۱۸]. به طوری که میزان جذب نقره در طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ به ترتیب برابر با ۰/۲۸ و ۰/۱ می‌باشد [۱۹]. در این حالت در طول موج ۵۳۲ nm با افزایش نانو ذرات تولیدی در محلول کلئیدی باعث کاهش برخورد پرتو ورودی به توده نمونه و تولید نانو ذرات کمتر می‌شود.

طول موج لیزر اساساً بر میزان فرسایش در LAL تأثیر می‌گذارد. تقریباً اکثر مطالعات راندمان بالاتر با استفاده از نور لیزر IR را در مقایسه با UV یا Vis نشان می‌دهند. باین حال، در فرایند LAL، محافظت ناشی از نانو ذرات به دلیل پراکندگی رایلی<sup>۲۷</sup> [۲۰] نیز می‌تواند باعث تفاوت‌ها در راندمان شود. علاوه بر این، تقریباً برای همه فلزات سطح مقطع جذب بالاتری برای نانو ذرات در طول موج‌های UV یا Vis در مقایسه با طول موج‌های IR ارائه می‌شود [۳]. وقتی فرسایش لیزری در محیط مایع انجام می‌شود، تأثیر طول موج بسیار محسوس است؛ زیرا همان‌طور که قبلاً هم گفته شد در محیط مایع ذرات در مسیر پالس‌های بعدی لیزر قرار می‌گیرند که این عامل دارای اثرات منفی می‌باشد و نرخ فرسایش را کاهش و توزیع اندازه ذرات را گسترش می‌دهد؛ بنابراین این اثر باز جذب را می‌توان با استفاده از طول موج لیزر نزدیک به مادون قرمز از بین برد [۲۱].

در تحقیقی مشابه توسط حیدر و همکاران [۱۷] سنتز نانو ذرات نقره را در محلول آب مقطر با لیزر Nd:YAG نانوتانیبه با مدت زمان پالس ۱۰ ns، انرژی ۸۰۰ mJ و فرکانس ۱ Hz برای طول موج‌های ۳۵۵ nm، ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm انجام دادند. در این تحقیق مشاهده شد هرچه تعداد پالس از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ پالس افزایش می‌یابد، طول موج‌های بالاتر دارای جذب بالاتری در مقایسه با طول موج‌های پایین‌تر دارند. به طوری که در ۱۰۰۰ پالس جذب طول موج‌های ۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ برابر و بیشتر از طول موج ۳۵۵ nm می‌باشد. همچنین در تحقیقی دیگر توسط تسوجی و همکاران<sup>۲۸</sup> سنتز نانو ذرات نقره را با لیزر Nd:YAG نانوتانیبه با چگالی انرژی mJ/pulse ۱۲ به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آب انجام دادند [۱۹]. در این تحقیق مشاهده شد که طول موج ۱۰۶۴ nm دارای پیک

پیک می‌باشد که حاکی از بازده بالای تولید نانو ذرات در این محلول می‌باشد. بر اساس آنالیز UV-Vis ترتیب بازده تولید نانو ذرات در محلول به صورت  $SDS > CTAC > AC > PVP > DW$  می‌باشد.

علت افزایش بازده محلول‌های حاوی پایدارکننده نسبت به DW می‌تواند به خاطر افزایش چگالی و ویسکوزیته حلال باشد که باعث محصور شدن پلاسما در نزدیکی سطح توده نقره می‌شود. این پلاسمای محصورشده به دلیل فشار بالای امواج ضربه‌ای که ایجاد می‌کند به فرسایش سطح نقره کمک می‌کند [۲۳]. البته لازم به ذکر است که افزایش زیاد چگالی و ویسکوزیته نیز خود مانعی بر سر راه عبور پرتو لیزر است و باعث کاهش بازده می‌گردد. همان‌طور که در شکل ۵ نیز مشاهده می‌شود PVP بازده پائین تری نسبت به CTAC و SDS دارد که این به خاطر بالا بودن ویسکوزیته و چگالی محلول PVP می‌باشد؛ بنابراین افزایش ویسکوزیته و چگالی مقدار بهینه‌ای دارد. در تحقیقی توسط بایی و همکاران<sup>۲۰</sup> تأثیر غلظت PVP (۰، ۰/۰۱ و ۰/۴) را روی فرایند LAL نقره مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آنالیز UV-Vis نشان داد که با افزایش غلظت PVP از ۰/۰۱ mM به ۰/۴ mM باعث افزایش شدت پیک جذبی می‌شود. علت این افزایش شدت پیک را در پلاسمای محصورشده روی سطح توده قطعه و ایجاد موج ضربه‌ای روی هدف در غلظت‌های بالاتر PVP دانستند که منجر به تولید نانو ذرات بیشتر می‌شود [۲۳]. بالا بودن میزان شدت پیک AC نسبت به DW را نیز می‌توان با توجه به خواص فیزیکی این دو حلال تحلیل کرد. پرتو لیزر قبل از رسیدن به سطح هدف دارای دو فرآیند بازتابی انعکاس از سطح مشترک هوا - مایع (ضریب شکست) و بازتاب از فصل مشترک سطح مایع - هدف است. با توجه به اینکه ضریب شکست AC و DW تقریباً برابر و جنس هدف نیز ثابت است، عامل میزان عبور نور می‌تواند در LAL توده قطعه تأثیرگذار باشد. با توجه به اینکه عبور نور در AC و DW به ترتیب برابر با ۱، ۰/۵۴۵۵۹ است [۲۵]؛ بنابراین فرایند LAL در DW به‌عنوان محیط برهمکنش باعث می‌شود انرژی لیزر توسط DW جذب گردد و انرژی لیزر کمتری به سطح هدف

اولویت‌های مهم روش LAL است و در بحث اندازه نانو ذرات نیز هر دو دمای محیط و حمام یخ نانو ذرات در مقیاس نانومتر می‌باشد، دمای محیط برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

فرایند LAL توده نقره در محلول آب مقطر نشان داد که طول موج ۱۰۶۴ nm با توجه به نتایج آنالیز AAS در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر دارای بازده بالاتری نسبت به طول موج ۵۳۲ nm است. همچنین در این طول موج‌ها (۵۳۲ nm و ۱۰۶۴ nm) با توجه به پیک SPR یکسان آن‌ها اندازه نانو ذرات تولید شده توسط این دو روش با توجه به نتایج آنالیز UV-Vis تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. از طرف دیگر با توجه بررسی‌های انجام شده اثر خود جذب نانو ذرات در طول موج ۱۰۶۴ nm کمتر از طول موج ۵۳۲ nm است؛ بنابراین برای فرایند LAL نقره طول موج ۱۰۶۴ nm مناسب‌تر می‌باشد. پس به‌عنوان یک نتیجه‌گیری کلی طول موج ۱۰۶۴ nm و دمای محیط به‌عنوان شرایط بهینه برای بررسی‌های بعدی در نظر گرفته می‌شود.

### ۳-۴- بررسی اثر محلول روی سنتز نانو ذرات نقره

#### ۳-۴-۱- آنالیز UV-Vis

در شکل ۵ طیف‌های جذبی به‌دست‌آمده از محلول‌های کلوتیدی حاوی نانو ذرات نقره به‌دست‌آمده توسط روش LAL در طول موج ۱۰۶۴ nm را در محیط‌های AC، CTAC، PVP، SDS و DW نشان می‌دهد. طیف جذبی نانو ذرات نقره برای محیط‌های AC، CTAC، PVP، SDS و DW به ترتیب در طول موج‌های ۴۰۸، ۴۱۰، ۴۰۸، ۴۱۰، ۴۰۶ و ۴۰۸ nm نمایان شده است. پیک‌های SPR ظاهر شده مربوط به نانو ذرات نقره کرووی یا نیمه کرووی می‌باشد [۲۲-۲۳]. کمترین طول موج هم مربوط به DW است که بر طبق نظریه مای نشان‌دهنده اندازه ذرات کوچک‌تر آن می‌باشد. در DW به علت کم بودن حرکت براونی<sup>۲۹</sup> نانو ذرات در محلول و عدم وجود مانع به دلیل راندمان پائین تولید در محیط DW، باعث کاهش اندازه نانو ذرات تولیدی به خاطر برهمکنش پائین نانو ذرات با یکدیگر می‌شود [۲۴].

همان‌طور که از نتایج آنالیز UV-Vis مشاهده می‌شود محلول کلوتیدی نقره حاوی پایدارکننده SDS دارای بیشترین شدت



### ۳-۴-۲- آنالیز AAS

به منظور بررسی کمی تولید نانو ذرات نقره در محلول‌های مختلف غلظت محلول‌های کلونیدی با اندازه‌گیری AAS مشخص شد. در جدول (۴) غلظت نانو ذرات نقره بر اساس آنالیز AAS با درصد خطای  $\pm 0/5$  برای محلول‌های AC، CTAC، DW، PVP و SDS آورده شده است. مطابق جدول (۴) غلظت نانو ذرات نقره برای محلول‌های AC، CTAC، DW، PVP و SDS به ترتیب برابر با  $32/4$ ،  $23/6$ ،  $16/5$ ،  $17/6$  و  $33/8$  است. محلول‌های مختلف دارای ویژگی‌های نوری متفاوتی هستند که باعث تأثیرپذیری روی برهمکنش پرتو لیزر با هدف می‌شود. غلظت‌های به دست آمده از آنالیز AAS تأیید کننده نتایج حاصل از آنالیز UV-Vis در ارتباط با بازده تولید نانو ذرات نقره در محلول‌های مختلف می‌باشد.

جدول (۴): غلظت نانو ذرات نقره بر اساس نتایج آنالیز AAS.

غلظت (ppm)	محیط‌های مایع مختلف
۲۳/۶	AC
۳۲/۴	CTAC
۱۶/۵	DW
۱۷/۶	PVP
۳۳/۸	SDS

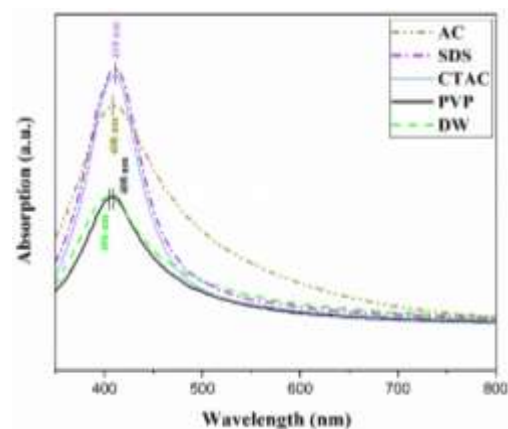
### ۳-۴-۳- آنالیز DLS

توزیع اندازه نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محیط‌های AC، DW، CTAC، PVP و SDS با استفاده از آنالیز DLS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمودار آماری و توزیع اندازه ذرات نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محیط‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های ۶ (الف - ه) و ۶ (و) آورده شده است. قطر متوسط نانو ذرات نقره  $Z^{33}$  میانگین) در محلول‌های AC، DW، CTAC، PVP و SDS به ترتیب برابر با  $82/5$ ،  $226$ ،  $86$ ،  $750$  و  $112$  نانومتر بود. این نتایج به خوبی تأثیر محلول سورفکتانت را بر اندازه هیدرودینامیکی نانو ذرات نشان می‌دهد. علت تفاوت نتایج DLS با آنالیز UV-Vis در این است که در آنالیز DLS قطر هیدرودینامیکی نانو ذرات اندازه‌گیری می‌شود و از طرف دیگر اندازه‌گیری ذرات بزرگ‌تر بر اندازه ذرات کوچک‌تر غالب است. در واقع، تقریب ریلی<sup>۳۴</sup> می‌تواند نشان دهد که شدت پراکندگی متناسب با  $D^6$  است (D قطر ذره). به عنوان مثال، اگر دو ذره را در نظر بگیریم که قطر یک ذره

برسد. لذا فرایند LAL در AC باعث تولید نانو ذرات بیشتری می‌شود.

در تحقیقی توسط مهدیه و همکاران<sup>۳۱</sup> فرایند LAL آلومینیوم را در طول موج  $1064 \text{ nm}$  در محیط‌های مختلف مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از طیف جذبی نشان داد که پیک جذبی در محیط AC بیشتر از DW است که این محققین علت آن را به خاطر در صد عبور نور بالاتر در محیط AC نسبت به DW مربوط دانستند [۲۶]. بیشتر بودن پیک مشخصه SPR در SDS، CTAC، PVP و AC نسبت به DW نیز می‌تواند به دلیل اثر محلول و عامل‌های پوشاننده باشد که باعث تغییر جذب پلاسمون شده است [۲۳]. همچنین عامل دیگر تأثیرگذار روی پیک جذبی یا راندمان تولید نانو ذرات پتانسیل احیای محلول‌های مختلف می‌باشد که در احیای یون‌ها به نانو ذرات فلزی تأثیرگذار است [۲۷].

در تحقیقی توسط جیانفنگ و همکاران<sup>۳۲</sup> نانو ذرات مس را به روش شیمیایی در مدت‌زمان‌های مختلف سنتز کردند. آن‌ها عدم وجود پیک جذبی در آنالیز UV-Vis را مربوط به یون‌های مس دانستند که در زمان‌های پایین واکنش (۰، ۱ و ۴ دقیقه) هیچ پیک SPR از نمونه‌ها پدیدار نشده است. با تکمیل واکنش و احیای یون‌های مس، پیک SPR نمونه در آنالیز UV-Vis ظاهر شده است [۲۷]. برای تأیید یا رد نتایج حاصل از آنالیز UV-Vis در ادامه آنالیزهای کمی بیان خواهد شد.



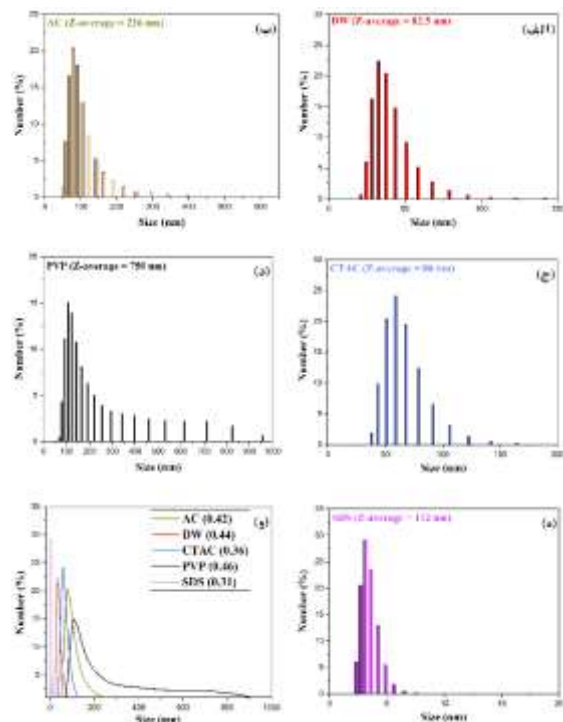
شکل (۵): طیف جذبی UV-Vis نانو ذرات نقره در محیط‌های مایع مختلف.

سنتز شده به روش LAL در محیط‌های AC، DW، CTAC، PVP و SDS در شکل (۷) نشان داده شده است. نانو ذرات سنتز شده در شکل (۷) با مورفولوژی کروی یا نیمه کروی به صورت روشن در تصاویر مشخص است. در فرآیند LAL پلوم پلاسمای ایجاد شده مخلوطی از مواد فرسایش یافته (نانو ذرات)، فازهای مایع و بخار با فشار موضعی بالا است. تفاوت بین فشار مایع و بخار محیط در مرز پلوم پلاسمای به اضافه امواج ضربه‌ای ناشی از برخورد پرتو لیزر با توده ماده باعث ایجاد نانو ذرات کروی مانند می‌شود [۳۱].

بارهای سطحی نانو ذرات نقره در محیط‌های مایع مختلف تغییر می‌کند و منجر به برهمکنش‌های متفاوتی بین نانو ذرات می‌شود. برای نمونه آب مقطر در شکل (الف) تجمع بین نانو ذرات رخ داده است. در نمونه استون به دلیل گشتاور دوقطبی زیاد مولکول‌های استون در اطراف نانو ذرات مانع از تجمع آن‌ها شده است. به عبارتی عواملی مانند گشتاور دوقطبی و ویسکوزیته حلال به‌عنوان عواملی مهم برای جلوگیری از تجمع بین نانو ذرات طبق نظر محققین در نظر گرفته شده‌اند [۳۲]. گشتاور دوقطبی مولکول‌های حلال برهمکنش الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهند و یک لایه الکتریکی دوگانه قوی در سطح نانو ذرات ایجاد می‌کنند. به همین دلیل، در استون به خاطر گشتاور دوقطبی بیشتر از آب (حدوداً ۱/۵ برابر) باعث ایجاد دافعه بین نانو ذرات شده و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند.

در نمونه‌های CTAC، PVP و SDS که به ترتیب در شکل‌های (ج، د و ه) نشان داده شده‌اند، به دلیل پایداری الکترواستاتیکی و فضایی ایجاد شده بین نانو ذرات نقره، از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌شود.

۱۰ برابر بزرگ‌تر از ذره دیگر باشد، فاکتور  $D^6$  بیانگر این خواهد بود که بزرگ‌ترین ذره می‌تواند  $10^6$  برابر نور بیشتری را در مقایسه با کوچک‌ترین ذره پراکنده کند. از طرف دیگر نوری را که توسط ذرات بزرگ‌تر پراکنده می‌شوند می‌توانند نور پراکنده شده از ذرات کوچک‌تر را پنهان کنند [۲۸-۲۹]؛ بنابراین، اندازه نانو ذرات به‌دست آمده توسط تجزیه و تحلیل DLS بزرگ‌تر از اندازه واقعی آن‌ها است.

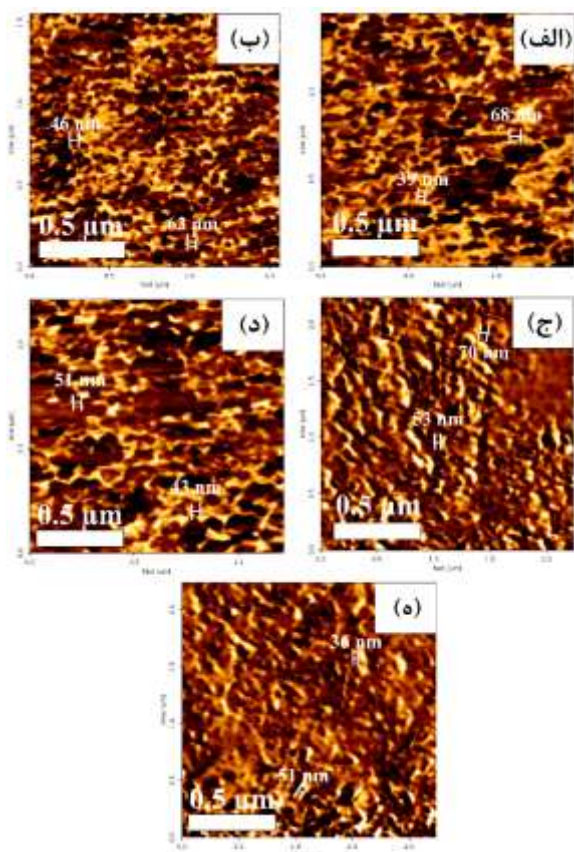


شکل (۶): نمودار آماری اندازه نانو ذرات نقره در (الف) DW، (ب) AC، (ج) CTAC، (د) PVP، (ه) SDS و (و) توزیع اندازه ذرات نقره در محیط‌های مایع مختلف (مقدار PDI در پرانتز).

مقادیر شاخص چند پراکنندگی  $PDI^{۳۵}$  برای نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محیط‌های AC، DW، CTAC، PVP و SDS به ترتیب برابر با ۰/۴۶، ۰/۳۶، ۰/۴۲، ۰/۴۴ و ۰/۳۱ می‌باشند (شکل ۴-۷ (و)). با توجه به مقادیر PDI، نانو ذرات نقره در محلول‌های CTAC و SDS دارای پراکنندگی متوسط  $۳۶$  و در محلول‌های AC، DW و PVP دارای پراکنندگی گسترده  $۳۷$  می‌باشند [۳۰].

### ۳-۴-۴- آنالیزهای AFM و HR-TEM

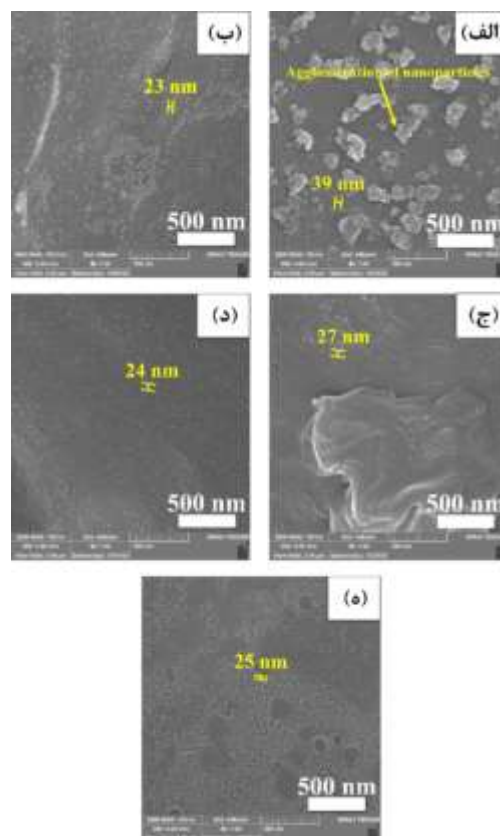
مورفولوژی و اندازه نانو ذرات نقره با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر مربوط به نانو ذرات



شکل (۸): تصاویر AFM از نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محیط‌های الف (DW، ب) AC، ج) CTAC، د) PVP و ه) SDS.

به منظور بررسی‌های بیشتر جهت بررسی اندازه نانو ذرات و فازهای تشکیل شده به ترتیب از آنالیزهای HR-TEM و XRD استفاده شد. بدین منظور نانو ذرات سنتز شده در محلول AC برای ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید. از آنجا که اندازه نانو ذرات سنتز شده در محدوده نانومتری بودند و AC به عنوان یک حلال غیرآبی دارای نتایج قابل قبولی بود انتخاب گردید. علاوه بر این AC به خاطر وجود زنجیره‌های هیدروکربنی می‌تواند مانع از اکسیداسیون و تجمع نانو ذرات شود و به عنوان یک حلال مناسب و بدون پایدارکننده خارجی دیگر در فرایند LAL مورد استفاده قرار گیرد [۱].

به منظور اطمینان از اندازه و مورفولوژی نانو ذرات نقره در محلول AC از آنالیز HR-TEM استفاده شد (شکل ۹). شکل ۹ الف) تصویر HR-TEM نشان می‌دهد که نانو ذرات تقریباً کروی با میانگین اندازه ذرات ۶۵ nm هستند. در شکل ۹ ب) و ج) به ترتیب تصویر با وضوح بالا از یک نانو ذره

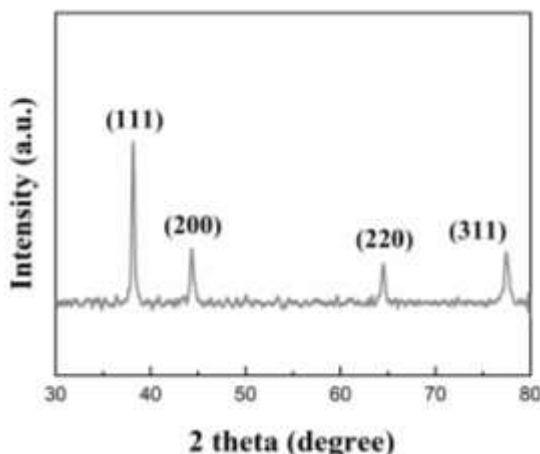


شکل (۷): تصاویر FE-SEM از نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محیط‌های الف (DW، ب) AC، ج) CTAC، د) PVP و ه) SDS.

AFM یک روش برای مطالعه مورفولوژی و اندازه نانو ذرات است. شکل ۸ الف - ه) تصاویر AFM از نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL را در محیط‌های DW، AC، CTAC، PVP و SDS نشان می‌دهد. تصاویر AFM نشان می‌دهد که ذرات دارای ابعاد نانومتری با مورفولوژی کروی یا شبه کروی می‌باشند. افزایش اندازه نانو ذرات می‌تواند به دلیل در کنار هم قرار گرفتن نانو ذرات روی بستر سیلیکونی باشد. همان‌طور که در شکل ۸ الف) مشخص است به دلیل نبود هیچ‌گونه عامل محافظت‌کننده‌ای در آب مقطر، نانو ذرات بیشتر تمایل دارند به یکدیگر متصل شوند.

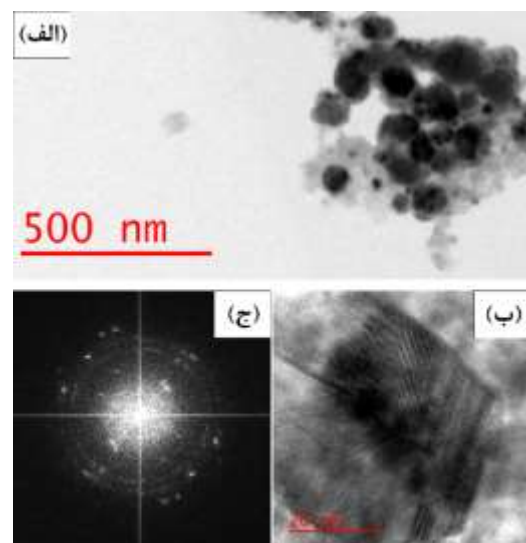
این پایداری در برابر اکسیداسیون احتمالاً ناشی از وجود لایه کربنی در سطح نانو ذرات است. در طول سنتز نانو ذرات، هسته‌های نقره می‌توانند با اتم‌های کربن موجود در AC پیوند برقرار کنند. به طوری که نانو ذرات سنتز شده توسط یک لایه جذب شده از کربن پوشیده می‌شوند [۳۳]. اندازه بلورک‌های ۴۰ نانو ذرات نقره با استفاده از رابطه دبی شرر مطابق رابطه ۱ محاسبه شد [۳۴]. در این رابطه  $K = 0.9$  فاکتور شکلی،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (معادل  $\text{\AA}$   $1/540598$ )،  $\beta$  پهنای کامل در نصف حداکثری پیک پراش و  $\theta$  زاویه مربوط به پیک پراش می‌باشد. اندازه بلورک‌های نانو ذرات نقره محاسبه شده از رابطه ۱ برابر با  $44 \text{ nm}$  می‌باشد. اندازه بلورک‌های حاصل شده نانو ساختار بودن نانو ذرات را تأیید می‌کند؛ بنابراین با توجه به نتایج حاصل شده از XRD نانو ذرات نقره سنتز شده عاری از اکسید و ناخالصی و با ساختار نانو می‌باشند که نشان می‌دهد محلول استون محیطی مناسب برای سنتز نانو ذرات نقره است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$



شکل (۱۰): الگوی XRD نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محلول استون.

نقره و تبدیل فوریه سریع<sup>۳۸</sup> (FFT) مربوط به آن نشان داده شده است. تصویر FFT برای درک بهتر صفحات نانو ذرات نقره با توجه به پرتو الکترونی مورد استفاده قرار گرفت. فاصله صفحات اندازه گیری شده برای این نانو ذره  $0.24 \text{ nm}$ ،  $0.21 \text{ nm}$ ،  $0.14 \text{ nm}$ ،  $0.12 \text{ nm}$  و  $0.12 \text{ nm}$  بود که این اندازه گیری‌ها به ترتیب مطابق با صفحات کریستالی [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] نقره با ساختار کریستالی مکعبی وجوه مرکزدار<sup>۳۹</sup> (FCC) می‌باشد.



شکل (۹): (الف) تصویر HR-TEM از نانو ذرات نقره با مقیاس  $500 \text{ nm}$  (ب) تصویر HR-TEM از یک نانو ذره نقره با مقیاس  $20 \text{ nm}$  و (ج) تصویر FFT مربوط به تصویر (ب).

### ۳-۴-۵- آنالیز XRD

آنالیز فازی نانو ذرات نقره تهیه شده در AC به روش LAL با استفاده از آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای XRD نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL در محلول AC در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برای نانو ذرات نقره مطابق شکل ۱۰ پیک‌های ظاهر شده در  $0.4/44$ ،  $0.2/38$ ،  $0.5/64$  و  $0.5/77$  به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نقره با ساختار FCC هستند (-۰۸۷-۰۷۱۷). این پیک‌ها مشخصه تشکیل فاز نقره خالص FCC بدون اکسید یا سایر فازهای ناخالصی را تأیید می‌کند. عدم وجود پیک‌های اکسیدی و ناخالصی بیانگر این است که استون محیط مناسبی برای سنتز نانو ذرات نقره می‌باشد.

### ۴- نتیجه گیری

[6] H. H. Rashed & M. Wahid, "Examination of Silver Nanoparticles Formation by Laser Ablation in Organic Liquids", *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, vol. 12, no. 3, 2019.

[7] A. O. Kucherik & et al., "Cavitation-Free Continuous-Wave Laser Ablation from a Solid Target to Synthesize Low-Size-Dispersed Gold Nanoparticles", *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 9, pp. 1185-1191, 2017.

[8] C. G. Moura & et al., "Effects of laser fluence and liquid media on preparation of small Ag nanoparticles by laser ablation in liquid", *Optics & Laser Technology*, vol. 97, pp. 20-28, 2017.

[9] R. Zakaria, M. Mahbub & C. Lim, "Studies of Surface Plasmon Resonance Effect on Different Metallic Layers of Silver (Ag) and Copper (Cu) with Molybdenum Trioxide (MoO<sub>3</sub>) for Formaldehyde Sensor", *Results in Optics*, p. 100374, 2023.

[10] C.-H. Tsai, S.-Y. Chen, J.-M. Song, I.-G. Chen, and H.-Y. Lee, "Thermal stability of Cu@ Ag core-shell nanoparticles", *Corrosion Science*, vol. 74, pp. 123-129, 2013.

[11] W. T. Osowiecki, X. Ye, P. Satish, K. C. Bustillo, E. L. Clark & A. P. Alivisatos, "Tailoring morphology of Cu-Ag nanocrescents and core-shell nanocrystals guided by a thermodynamic model", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 27, pp. 69-85, 2018.

[12] S. Tan, X. Zu, G. Yi & X. Liu, "Synthesis of highly environmental stable copper-silver core-shell nanoparticles for direct writing flexible electronics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 15899-15906, 2017.

[13] A. Hamad, L. Li, Z. Liu, X. L. Zhong & T. Wang, "Picosecond laser generation of Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles with reduced energy gap by ablation in ice water and their antibacterial activities", *Applied Physics A*, vol. 119, pp. 1387-1396, 2015.

[14] A. H. Hamad, "Nanosecond laser generation of silver nanoparticles in ice water", *Chemical Physics Letters*, vol. 755, p. 137782, 2020.

[15] K. A. Elsayed, H. Imam, M. Ahmed & R. Ramadan, "Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid", *Optics & Laser Technology*, vol. 45, pp. 495-502, 2013.

[16] P. Chewchinda, T. Tsuge, H. Funakubo, O. Odawara & H. Wada, "Laser wavelength effect on size and morphology of silicon nanoparticles prepared by laser ablation in liquid", *Japanese*

Nd:YAG لیزر با استفاده از LAL به روش نانو ذرات نقره در دماها، طول موج‌ها و محیط‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. اندازه و بازده نانو ذرات سنتز شده به دمای محلول، طول موج لیزر، محیط سنتز و تعداد پالس‌های لیزر بستگی دارد. نتایج آنالیزهای UV-Vis و AAS نشان داد که سنتز نانو ذرات نقره به روش LAL در دمای محیط، طول موج ۱۰۶۴ nm و محیط SDS دارای بالاترین بازده می‌باشد. اندازه‌گیری‌های آنالیز DLS برای محیط‌های سنتز مختلف نمایانگر قطر هیدرودینامیکی مختلف نانو ذرات بود که پوشش زنجیره‌ها و ترکیبات محلول در اطراف نانو ذرات منجر به این پدیده شده بودند. تصاویر FE-SEM و AFM نیز نشان دادند که در محیط آب مقطر به دلیل نبود محافظ مناسب منجر به تجمع نانو ذرات می‌شود. اندازه ذرات و بلورک‌های به دست آمده از تصویر TEM و آنالیز XRD به ترتیب نشان‌دهنده اندازه ۶۵ nm و ۴۴ nm بود. همچنین الگوهای پراش XRD حاکی از تشکیل نانو ذرات خالص و بدون هر گونه اکسید و ناخالصی بود.

## ۵- مراجع

[1] E. A. Ganash, "Synthesis of silver nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: a review", *Laser Physics Letters*, vol. 20, no. 1, p. 013001, 2022.

[2] A. M. Ondieki & et al., "Fabrication of surface-enhanced Raman spectroscopy substrates using silver nanoparticles produced by laser ablation in liquids", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p. 122694, 2023.

[3] E. Fazio & et al., "Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: Concepts and applications", *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, p. 2317, 2020.

[4] M. L. Soriano, C. Ruiz-Palomero & M. Valcárcel, "Ionic-liquid-based microextraction method for the determination of silver nanoparticles in consumer products", *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 411, pp. 5023-5031, 2019.

[5] F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow & H. Sawabe, "Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 8333-8337, 2000.

of Materials Chemistry, vol. 21, no. 40, pp. 15981-15986, 2011.

[28] A. Letzel, B. Gokce, A. Menzel, A. Plech & S. Barcikowski, "Primary particle diameter differentiation and bimodality identification by five analytical methods using gold nanoparticle size distributions synthesized by pulsed laser ablation in liquids", Applied Surface Science, vol. 435, pp. 743-751, 2018.

[29] R. G. Nikov, N. Nedyalkov & D. Karashanova, "Laser ablation of Ni in the presence of external magnetic field: Selection of micro-sized particles", Applied Surface Science, vol. 518, p. 146211, 2020.

[30] "Materials Talks, Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?, malvern panalytical, <https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>, plasmatur/img001.jpg, Last modified: 23 October 2017".

[31] N. F. V. Borrero, J. M. C. da Silva Filho, V. A. Ermakov & F. C. Marques, "Silver nanoparticles produced by laser ablation for a study on the effect of SERS with low laser power on N719 dye and Rhodamine-B", MRS Advances, vol. 4, no. 11-12, pp. 723-731, 2019.

[32] D. Oseguera-Galindo, A. Martinez-Benitez, A. Chavez-Chavez, G. Gomez-Rosas, A. Perez-Centeno & M. Santana-Aranda, "Effects of the confining solvent on the size distribution of silver NPs by laser ablation", Journal of Nanoparticle Research, vol. 14, pp. 1-6, 2012.

[33] P. H. Megat Abdul Hedei, S. K. Alsaee, A. F. Omar, U. Hashim & N. H. Mohd Kaus, "Spectral aging of gold and silver nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids", Journal of Nanophotonics, vol. 13, no. 2, pp. 020502-020502, 2019.

[34] H. Naderi-Samani, R. S. Razavi, M. R. Loghman-Estarki & M. Ramazani, "The effects of organoclay on the morphology and mechanical properties of PAI/clay nanocomposites coatings prepared by the ultrasonication assisted process", Ultrasonics Sonochemistry, vol. 38, pp. 306-316, 2017.

## ۶- پی نوشت

- [1] Antibacterial
- [2] Conductive Ink
- [3] Laser Ablation in Liquid
- [4] Bulk
- [5] Acetone

Journal of Applied Physics, vol. 52, no. 2R, p. 025001, 2013.

[17] M. J. Haider & M. S. Mahdi, "Effect of laser wavelengths on the silver nanoparticles size prepared by PLAL", Engineering and Technology Journal, vol. 34, no. 7, pp. 1324-1334, 2016.

[18] L. Torrisi and A. Torrisi, "Laser ablation parameters influencing gold nanoparticle synthesis in water", Radiation Effects and Defects in solids, vol. 173, no. 9-10, pp. 729-739, 2018.

[19] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe & M. Tsuji, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", Applied surface science, vol. 202, no. 1-2, pp. 80-85, 2002.

[20] J. W. Strutt, "LVIII. On the scattering of light by small particles", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 41, no. 275, pp. 447-454, 1871.

[21] A. Wazeer, A. Das, A. Sinha & A. Karmakar, "Nanomaterials synthesis via laser ablation in liquid :a review", Journal of The Institution of Engineers (India): Series D, vol. 104, no. 1, pp. 413-426, 2023.

[22] R. Tilaki, A. Iraj Zad & S. Mahdavi, "Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media", Applied Physics A, vol. 84, pp. 215-219, 2006.

[23] R. Baiee, Z. Liu & L. Li, "Understanding the stability and durability of laser-generated Ag nanoparticles and effects on their antibacterial activities", Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology, vol. 10, no. 3, p. 035001, 2019.

[24] S. Petrović & et al., "Agglomeration in core-shell structure of CuAg nanoparticles synthesized by the laser ablation of Cu target in aqueous solutions", Journal of Optics, vol. 17, no. 2, p. 025402, 2015.

[25] R. R. John, "CRC handbook of Chemistry and Physics", ed: CRC Press Boca Raton, FL, 2019.

[26] M. H. Mahdih & B. Fattahi, "Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence", Applied surface science, vol. 329, pp. 47-57, 2015.

[27] Y. Jianfeng, Z. Guisheng, H. Anming & Y. N. Zhou, "Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding", Journal

- [6] Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride
- [7] Sodium Dodecyl Sulfate
- [8] Poly Vinyl Pyrrolidon
- [9] Distilled Water
- [10] Mafune et al
- [11] Ice Bath
- [12] Ultraviolet–Visible Spectroscopy
- [13] Field emission scanning electron microscopy
- [14] Atomic Force Microscopy
- [15] Bruker
- [16] High Resolution-Transmission Electron Microscopy
- [17] Field Electron and Ion
- [18] Dynamic Light Scattering
- [19] Atomic Absorption Spectroscopy
- [20] X-Ray Diffraction
- [21] Asenware
- [22] Surface Plasmon Resonance
- [23] Mie theory
- [24] Plasma Plume
- [25] Hamad et al
- [26] Haider et al
- [27] Rayleigh
- [28] Tsuji et al
- [29] Brownian Motion
- [30] Baiee et al
- [31] Mahdih et al
- [32] Jianfeng et al
- [33] Z-average
- [34] Rayleigh approximation
- [35] Polydispersity Index
- [36] Moderately Polydisperse
- [37] Broad Polydisperse
- [38] Fast Fourier Transform
- [39] Face Centered Cubic
- [40] Crystallite