ساخت نانوذرات TiN به روش کندگی لیزر تپی Ce:Nd:YAG

مرضیه اسماعیل زاده، حسین دیزجقربانی اقدم، هاجر آزادی و رسول ملک‌فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

چکیده - در این مقاله به روش کندگی لیزر تپی Ce:Nd:YAG ، ساخت نانوذرات نیترید تیتانیوم (TiN) مورد بررسی قرار گرفت. قرص خالص TiN (۹۹/۹۹٪) در محیط تولوئن تثبیت شده و در معرض تابش تپی هماهنگ اصلی لیزر تپی Ce:Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، با پهنای تپ ۸ نانوثانیه و نرخ تکرار ۱۰ هرتز قرار داده شد. نانوذرات سنتزشده با روش های طیف سنجی جذب مرئی/ فرابنفش (UV-Visible)، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) ، طیف سنجی پراکندگی رامان، پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مشخصه یابی شدند. الگوهای پراش XRD و طیف های FTIR شکل گیری نانوذرات TiN در نمونه را تائید می‌کنند. یکی از مهمترین خواص نانوذرات TiN ، پلاسمونی بودن این نوع نانوذرات می باشد ولی طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که نانوذرات سنتز شده خاصیت پلاسمونی از خود بروز نمی‌دهند و مشخص شد عدم وجود قله پلاسمونی در طیف جذبی بخاطر شکل گیری هاله‌ی ماتریس کربنی است که در نتیجه اندرکنش لیزر با پیوندهای هیدروکربنی موجود در تولوئن بوده و در نهایت این بافت های کربنی نانوذرات TiN را احاطه می کنند. طیف رامان نیز وجود هاله کربنی به صورت ماتریس گرافیتی روی نانوذرات را تایید کرد.

کلید واژه- نانوذرات نیترید تیتانیوم، کندگی لیزری، لیزر تپی سریوم –نئودیمیوم- یاگ، تولوئن

TiN NPs Synthesis Using Ce:Nd:YAG Pulsed Laser

Marzieh Esmaeilzadeh, Hossein Dizajghorbani Aghdam, Hajar Azadi and Rasoul Malekfar

Atomic and Molecular Physics Group, Department of Physics, Tarbiat Modares University,

Tehran, P.O. Box 14115-175 I.R Iran

Abstract- In this paper, the synthesis of titanium nitride (TiN) nanoparticles has been investigated by using Ce:Nd:YAG pulsed laser ablation method. A pure tablet of TiN (with 99.99% purity) was stabilized in toluene and exposed to the fundamental harmonic pulse radiation of Ce:Nd:YAG laser operating at 1064 nm wavelength with the pulse width of 8 ns and a repetition rate of 10 Hz. The synthesized NPs were characterized by UV-Visible absorption spectroscopy, Fourier transform (FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffractometery (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM), techniques. The XRD patterns and FTIR spectra reveal the formation of TiN NPs in the sample. One of the most important properties of the TiN NPs are the plasmonic characteristics of these NPs, but the UV-Vis spectroscopy showed that the synthesized nanoparticles did not exhibit plasmonic properties, and it was found that the absence of plasma peak in the absorption spectrum was due to the formation of the carbon matrix halation, which in the result, is the interaction of the laser with hydrocarbon bonds in toluene, which eventually surrounds the carbon of TiN NPs. The Raman spectra also confirmed the presence of carbon halation as a graphite matrix on NPs.

Keywords: Titanium nitride nanoparticles, Laser ablation, Ce:Nd:YAG pulsed laser, Toluen

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

۱- مقدمه

نیترید فلزات واسطه برای برخی کاربردهای خاص در پلاسمونی به جای فلزات نجیب پیشنهاد شده اند.
نیتریدهای فلزی (TiN, ZrN, HfN) موادی جدید از نظر خصلت پلاسمونی هستند. این مواد خواص پلاسمونی مشابه طلا دارند. این مواد دیرگداز بوده و خواص پلاسمونی آن‌ها با استفاده از استوکیومتری نیتروژن/ فلز قابل تنظیم است و می‌تواند تغییر کند[۱]. دیرگداز بودن به این معناست که این مواد می‌توانند دماهای بالا را بدون ذوب شدن تحمل کنند. این خاصیت مهم آن‌ها را برای کاربردهایی مانند ثبت و ضبط مغناطیسی به کمک حرارت [۲] و ترموفوتوولتایی سلول های خورشیدی [۳] مناسب ساخته است. این مواد دارای خواص پلاسمونی در طول موج‌های بلند ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک هستند[۳]. نانوذرات نیترید تیتانیوم به صورت پودر با استفاده از نیتریداسیون تیتانیوم (Ti) یا دی اکسید تیتانیوم (TiO2) در دماهای بالا تولید می‌شوند [۴]. از دیگر روش‌های تولید نانوذرات تیتانیوم نیترید می‌توان به کندگی لیزری تیتانیوم یا دی اکسیدتیتانیوم، آلیاژهای مکانیکی و تکنیک پلاسمای مایکرویو اشاره کرد [۵].
روش کندگی لیزری پالسی در محیط مایع یکی از مهم‌ترین روش‌های دست‌یابی به مواد نانوساختاری در محیط مایع است. کندگی لیزری روشی نسبتا ساده، ارزان، موثر و زیست سازگار است. کنترل پارامترهایی مانند طول‌موج لیزری، انرژی تپ، نرخ تکرار، تعداد تپ ها و محیط مایع ساخت نانوذرات کلوئیدی با مشخصات مطلوب را، برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد.
تاکادا (Takada) و همکارانش نانوذرات نیترید تیتانیوم را در اندازه‌ی ۸۰۰ نانومتر به روش کندگی لیزری در محیط نیتروژن مایع ساختند.
در این تحقیق سنتز نانوذرات نیترید تیتانیوم در محیط تولوئن با کندگی لیزری تپی انجام گرفته و به منظور مشخصه‌یابی نانوذرات کلوئیدی از طیف سنجی جذب مرئی/ فرابنفش(UV-Vis) ، طیف سنجی فروسرخ (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراکندگی رامان و تصویر TEM استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

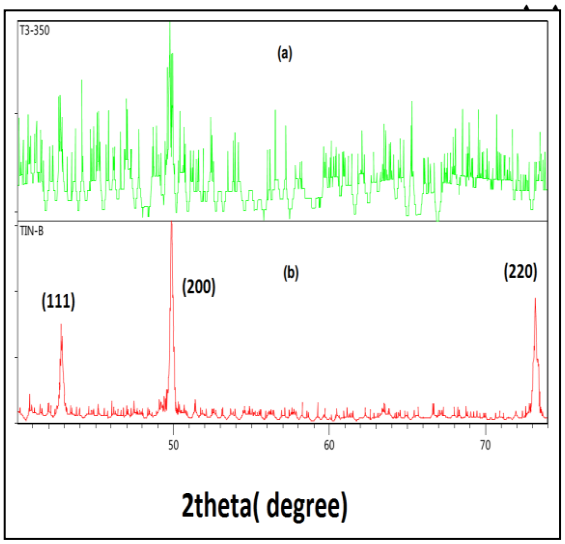
برای ساخت نانوذرات نیترید تیتانیوم از تپ پایه ۸ نانوثانیه لیزر Ce:Nd:YAG به طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و فرکانس تکرار ۱۰ هرتز استفاده شد. بدین منظور پودر نیترید تیتانیوم (Sgma-Aldrich با خلوص ٪۹۹/۹۹) تهیه و به روش تف‌جوشی پلاسما (Spark Sintering Plasma) به صورت قرص ساخته شد. برای این کار ابتدا ۲۰ گرم پودر نیترید تیتانیوم را در یک پوشش کربنی قرار داده، سپس به طور همزمان تا دمای ۲۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس با نرخ C/min ۶۰ تحت گرمادهی و فشارMP ۴۰ قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه، اعمال فشار متوقف و در مدت زمان ۱۰ دقیقه دما به ۳۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. برای انجام فرآیند کندگی لیزری قرص نیترید تیتانیوم در یک بشر حاوی تولوئن قرار داده شد. حجم تولوئن ۷ میلی لیتر و ارتفاع آن روی هدف ۵ میلیمتر تنظیم شد. پرتو لیزر با انرژی۲۰۰ میلی ژول بر تپ توسط روی هدف متمرکز شده و هدف به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش لیزری قرار داده شد.
تصویر محلول نانوذرات در شکل ۳-b نشان داده شده است. برای اندازه گیری طیف جذبی ذرات در محدوده UV-Vis از طیف سنج PG مدل T80 ، پراش اشعه ایکس نمونه ها با دستگاه XRD فیلیپس مدل Xpert، ساختارهای مولکولی نانوذرات نیز با استفاده از طیف‌سنج فروسرخ مدل NEXUS 670 FTIR در دمای اتاق مشخصه‌یابی شده است. طیف پراکندگی رامان نمونه‌ها نیز با استفاده از طیف سنج رامان Thermo Nicolet Almega Dispersive Raman ثبت و ضبط شده است.

نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوی پراش پرتو X قرص نیترید تیتانیوم مورد استفاده و صفحات بلوری نانوذرات ساخته شده در حلال تولوئن نشان داده شده است.

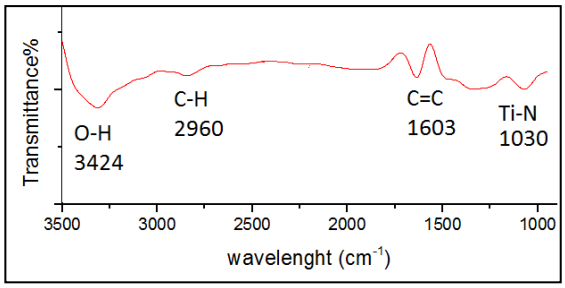
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]



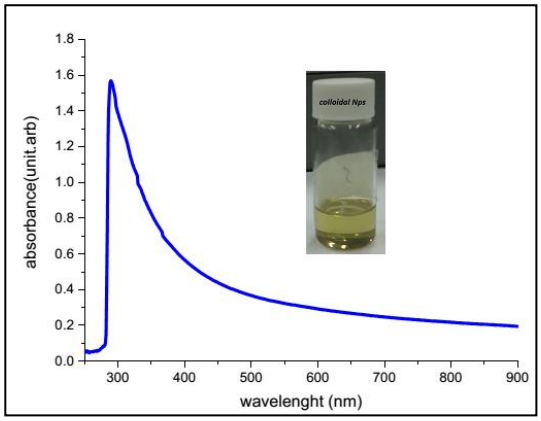
شکل ۱: الگوی پراش پرتو X (a) نانوذرات نیترید تیتانیوم سنتز شده به روش کندگی لیزری (b) قرص نیترید تیتانیوم استفاده شده

در این الگو سه قله پراش در 42.84°، 49.89° و 73.23° متناظر با صفحات بلوری (۲۰۰)، (۱۱۱) و (۲۲۰) قرص TiN مشاهده می‌شود. موقعیت و شدت قله‌های پراش در شکل ۱-a نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری نانوذرات نیترید تیتانیوم با ساختار FCC و ثابت شبکه‌ی a= 0.0424 nm هستند.



شکل ۲: طیف FTIR نانوذرات نیترید تیتانیوم.

طیف FTIR نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در این طیف نوار ۳۴۲۳ cm^{-1} به پیوند کششی (H–O–H) ناشی از رطوبت و بخار آب جذب شده اختصاص دارد.نوارهای ۱۶۰۳ cm^{-1} و ۲۹۶۰ cm^{-1} به ترتیب متناظر با پیوندهای (C-C) مربوط به تولوئن و پیوند کششی (C-H) هستند. نوار (C-C) وجود ماتریس کربن گرافیتی را نشان می‌دهد. نوار مشاهده شده در ۱۰۳۰ cm^{-1} نیز به نانوذرات نیترید تیتانیوم اختصاص داشته و تاییدی بر حضور نانوذرات نیترید تیتانیوم است.

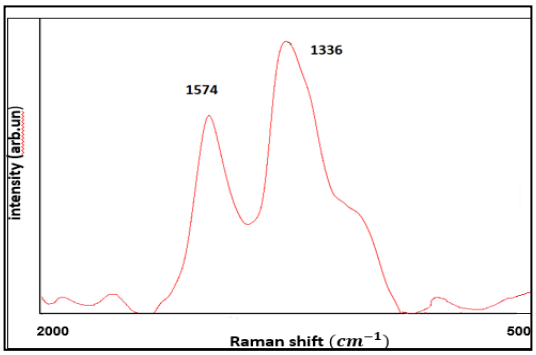


شکل ۳: طیف جذبی UV-Vis و محلول کلوئیدی نانوذرات نیترید تیتانیوم ساخته شده در حلال تولوئن به روش کندگی لیزری.

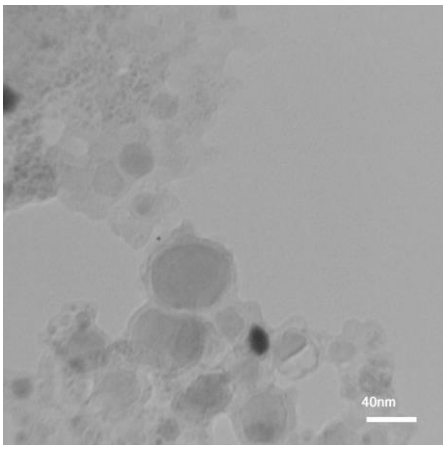
در شکل ۳ طیف جذبی UV-Vis نانوذرات نیترید تیتانیوم که در حلال تولوئن به روش کندگی لیزری ساخته شده اند، نشان داده شده است. این طیف بر خلاف انتظار پیک تشدید پلاسمون سطحی مربوط به نانوذرات نیترید تیتانیوم در محدوده‌ی فروسرخ وجود ندارد. عدم وجود قله پلاسمونی در طیف جذبی بخاطر شکل گیری هاله‌ی ماتریس کربنی است که در نتیجه اندرکنش لیزر با پیوندهای کربنی موجود در تولوئن بوده که در دما و فشار بالای ایجاد شده توسط تپ های لیزری از هم گسسته شده و سپس بصورت ماتریس کربنی گرافیتی تغییر فاز داده و در نهایت این بافت های کربنی گرافیتی نانوذرات TiN را احاطه می کنند. این هاله های کربنی باعث حذف قله پلاسمونی در محدوده فروسرخ نزدیک طیف جذبی UV-Vis-NIR نانوذرات TiN می شود.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]



شکل ۴: طیف پراکندگی رامان نانوذرات نیترید تیتانیوم ساخته شده در حلال تولوئن به روش کندگی لیزری.



شکل۵: تصویر TEM نانوذرات TiN ساخته شده

در شکل ۴ طیف رامان نانوذرات نیترید تیتانیوم نشان داده شده است، که در آن دو قله‌ی پهن مربوط به دو قله مشخصه‌ی کربن گرافیتی مشاهده می‌شود. قله $1336\ cm^{-1}$معرف نوار D و $1574\ cm^{-1}$ معرف نوار G است که تایید کننده‌ی وجود ماتریس کربن گرافیتی در پیرامون نانوذرات هستند و باعث شده اند قله مربوط به طیف رامان نانوذرات نیترید تیتانیوم در طیف رامان آشکارسازی نگردد.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود ، شکل نانوذرات کروی است. هاله‌ی کربنی که ذرات را احاطه کرده است نیز به وضوح مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات نیترید تیتانیوم به روش کندگی لیزری تپی در حلال تولوئن ساخته شد. نتایج نشان می دهد که با روش لیزر تپی نئودیمیوم- یاگ و با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر هماهنگ اصلی می‌توان نانوذرات نیترید تیتانیوم با اندازه های مطلوب در مقیاس نانو متری ساخت. نتایج مشخصه یابی های انجام شده در این تحقیق موید این حقیقت می باشند که نانوذرات ساخته شده دارای پوششی گرافیتی می باشند که باعث حذف خاصیت پلاسمونی نانوذرات نیترید تیتانیوم می شود و برای کاربردهای پلاسمونی این نوع نانوذرات مناسب نمی‌باشند. اندرکنش لیزر با محیط تولوئن که همراه با ایجاد دما و فشار بالا (دمای ۳۰۰۰ درجه سلسیوس) بوده پیوندهای هیدروکربنی ساختار محلول تولوئن را از هم گسسته و در حضور دما و فشار بالا، کربن های تولوئن به شکل ماتریس گرافیتی تغییر فاز داده و در نهایت این بافت های گرافیتی، نانوذرات TiN را پوشش می دهند.

مراجع

[1] **Lalisse, A., et al., Plasmonic efficiencies of nanoparticles made of metal nitrides (TiN, ZrN) compared with gold. Scientific reports, 2016. 6.**

[2] **Guler, U., et al., Performance analysis of nitride alternative plasmonic materials for localized surface plasmon applications. Applied Physics B, 2012. 107(2): p. 285-291.**

[3] **Guler, U., et al., Local heating with lithographically fabricated plasmonic titanium nitride nanoparticles. Nano letters, 2013. 13(12): p. 6078-6083.**

[4] **Li, J., et al., Synthesis of nanocrystalline titanium nitride powders by direct nitridation of titanium oxide. Journal of the American Ceramic Society, 2001. 84(12): p. 3045-3047.**

[5] **Takada, N., T. Sasaki, and K. Sasaki, Synthesis of crystalline TiN and Si particles by laser ablation in liquid nitrogen. Applied Physics A, 2008. 93(4): p. 833-836.**

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]