Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

Study optical and structural properties of copper oxide nanoparticles prepared by pulse laser ablation technology in (LC/MS) water

Ammar J. Aswad[1], Sabah J. Fathi [2], Raad M. S. Al-haddad[3].

[1,2]University of Kirkuk/ Science College- Department of Physics.

[3]University of Kirkuk/ Science College- Department of Physics.

ABSTRACT

Copper oxide nanoparticles (CuO NPs) were prepared by pulse laser (Nd: YAG Q-switch, λ=1064nm, frequency=6 Hz) ablation technology for copper target in height purity water type liquid chromatography / mass spectrometry (LC/MS), at energy (200) mJ and different pulses (100, 200, 300, 400) pulse to formation colloidal solution. Found surface Plasmon resonance (SPR) at (200) mJ and (100) pulses is (625) nm, when increases in pulses the (SPR) is nearly constant. The indirect optical energy gab for these solution (4, 2.7, 2.75, 2.5) respectively, with the increase in number of pulses, the energy gap by using Fluorescence Spectrophotometer (3.543) eV.

Keywords: laser ablation technology, CuO NPs, LC/MS, SPR.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

دراسة الخواص البصرية والتركيبية لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في ماء (LC/MS)

عمار جدوع اسود[١]، صباح جلال فتحي[٢]، رعد محمد صالح الحداد[٣].

[٢،١] جامعة كركوك \ كلية العلوم - قسم الفيزياء.

[1]amar_8711@yahoo.com

Dr_sabahjalal2014@yahoo.com[2]

[3] جامعة بغداد \ كلية العلوم - قسم الفيزياء.

Rmsalhaddad61@gmail.com[3]

الملخص:

حضرت جسيمات أوكسيد النحاس النانوية (CuO NPs) بتقنية الاستئصال بواسطة ليزر النيديميوم-ياك النبضي لهدف من النحاس في ماء عالي النقاء نوع (LC/MS water)، عند طاقة mJ (٢٠٠)، ونبضات مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) لتكوين محلول عالق. تم حساب رنين بلازمون السطح (SPR)، عند طاقة mJ (٢٠٠) تساوي nm (٦٢٥) وعند زيادة عدد النبضات تكون تقريبا ثابتة. تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة لهذه المحاليل النانوية، تكون eV (٤، ٢,٧، ٢,٧٥، ٢,٥) على التوالي مع زيادة عدد النبضات، تكون فجوة الطاقة باستخدام مطياف التألق eV (٣,٥٤٣).

كلمات دالة: تقنية الاستئصال بالليزر، CuO NPs، LC/MS، SPR.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

المقدمة:

زاد الاهتمام في السنوات الأخيرة على الجسيمات النانوية للمعادن التي تظهر خواص فيزيائية وكيميائية جديدة تختلف عن المادة الأصلية بسبب صغر حجمها وكبر المساحة السطحية التي تعطيها الخواص الفريدة، درجة انصهار هذه الجسيمات تنخفض بشكل حاد كما يقلل من حجمها، وقد اجتذبت من هذه المعادن جسيمات النحاس النانوية كثير من الاهتمام بسبب خواصها المحفزة والبصرية وعالية التوصيل الكهربائي والحراري.[1]

تقسم تقنية النانو في تصنيع المواد النانوية إلى طريقتين أساسيتين : الأولى هي الانهيار (من الأعلى إلى الأسفل) وتتم هذه بتسليط قوه خارجية تؤدي إلى تفكيك المادة إلى جزيئات صغيرة , أي تبدأ من حجم كبير إلى تنتهي بالنانو مثل الاستئصال بالليزر النبضي (PLA) , سلك التفريغ النبضي (PWD) , ميكانيكي (الطحن) , التصنيع الميكانيكي-الكيميائي و تحلل المذيب-حراريا , والثانية هي التراكم (من الأسفل إلى الأعلى) وتبدأ من الذرات والجزيئات إلى إن البناء يصل إلى النانو مثل الترسيب بالليزر النبضي (PLD)، SOL-GEL method، ترسيب البخار الكيميائي (CVD) والفيزيائي , الاختزال الكيميائي , وSonochemical method. [2-4]

أوكسيد النحاس (CuO) هو شبه موصل نوع-P يمتلك فجوة طاقة ضيقة بين (1.2-1.5)eV مع تركيب بلوري أحادي، ويستعمل في تطبيقات عديدة منها تصنيع الخلايا الشمسية، تستخدم بشكل واسع في صناعة انود بطارية ايون الليثيوم، وسائط التخزين المغناطيسية، أجهزة استشعار الغاز، العوامل المضادة للجراثيم، والمكثفات الفائقة. وايضا يحمل خصائص حفزية (catalytic) مميزة ويستخدم كمواد موصلة ضوئيا (photoconductive material). [6,5] وجسيمات أوكسيد النحاس النانوية تمتلك حاجز جهد منخفض اقل المعدن الذي يؤثر على خصائص مجال الانبعاث الإلكترون، وبالتالي يطبق كمصادر الإلكترون في أنبوب أشعة الكاثود والشاشة المسطحة.[7]

المجهر المجس الماسح (SPM) هو واحد من تقنيات البحث الحديثة الواسعة النطاق التي تسمح للبحث في الخصائص الموضعية من سطح الجسم الصلب بدقة مكانية عالية كالتضاريس السطحية. وتطبق هذه التقنية عمليا في كل الأبحاث في مجال الفيزياء السطحية وتقنيات الأغشية الرقيقة وغيرها من التطبيقات بغض النظر إذا كانت هذه السطوح موصلة او غير موصلة. [8]

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

العملي:

استخدم الهدف من معدن النحاس عالي النقاء الذي يكون بشكل أسطواني بقطر mm (١٠) وارتفاع mm (٧)، تم إضافة ml (٤) من ماء (LC/MS water) الى بيكر صغير، ثم وضع الهدف النحاسي في قعر البيكر مغمورا في الماء. بواسطة ليزر النيديميوم-ياك النبضي ذي الطول الموجي nm (١٠٦٤) بتردد Hz (٦) تم قصف الهدف النحاسي لتحضير محاليل جسيمات (CuO) النانوية. حيث تكون اشعة الليزر مبؤرة على الهدف بقطر mm (٢) والمسافة تكون بين سطح الهدف وبؤرة العدسة cm (١٤)، ويكون ارتفاع السائل فوق سطح الهدف mm (٤).

حضرت محاليل جسيمات (CuO) النانوية المحضرة بواسطة ليزر النيديميوم-ياك النبضي عند طاقةmJ (٢٠٠) ونبضات مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) نبضة، ثم قطرت على شرائح زجاجية نظيفة، ثم وضعت في فرن حراري لمدة (١٥) دقيقة عند درجة حرارة (٨٠) مئوية. بعدها تم فحص (SPM).

محاليل جسيمات (CuO) النانوية تميزت باستخدام مطياف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية نوع (UV-1800 SHIMADZU)، مطياف التألق نوع Agilent Technologies Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer، المجهر المجس الماسح نوع scanning probe microscope (SPM) [AA3000]. ومطياف الامتصاص الذري نوع AA-7000.

النتائج والمناقشة:

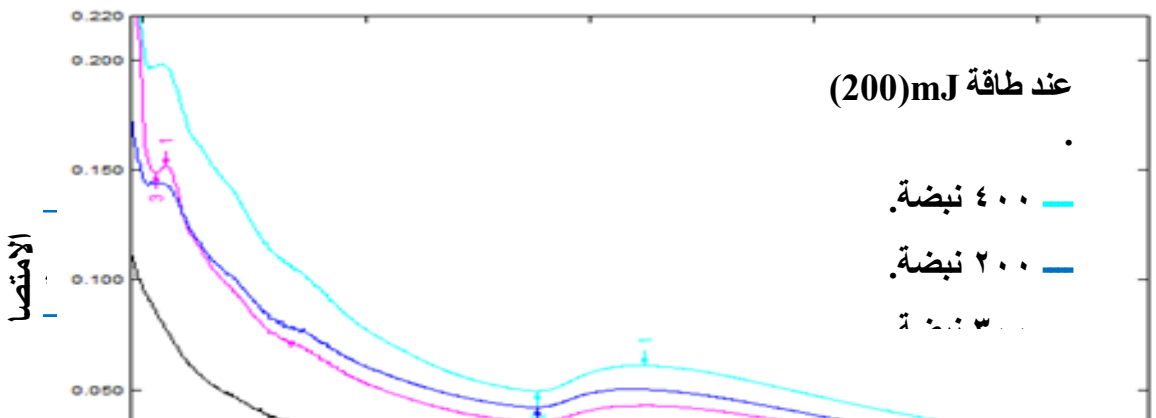
١- الخواص البصرية:

الشكل (١) يوضح طيف الامتصاصة لجسيمات CuO النانوية في ماء عالي النقاء(LC/MS) عند طاقة mJ(٢٠٠) ونبضات مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) نبضة. يمكن ان نلاحظ قمة امتصاصية ذات شدة عالية حول nm(270) وقمة حول nm(650) منخفضة الشدة. وتفسر القمة حول nm(270) بسبب انتقال الشحنة بين مدارات الأوكسجين 2P ومدارات ايونات النحاس Cu^{2+}، بينما تعزى القمة حول nm(650) الى انتقال الالكترون من مستويات العليا المتداخلة في حزمة التكافؤ. [9] حيث تكون موقع قمة (SPR) تساوي nm (٦٢٥) عند

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

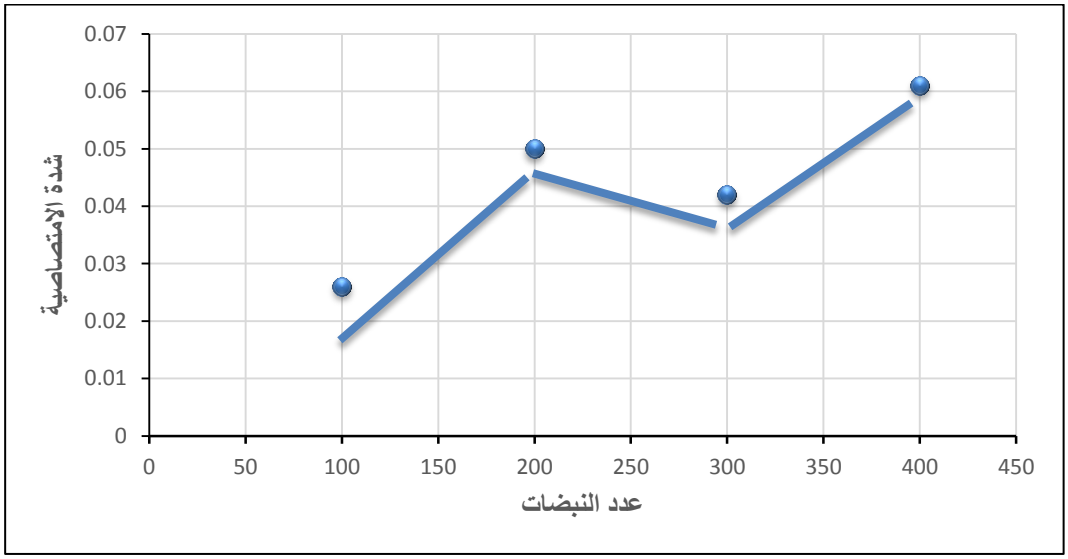
(١٠٠) نبضة وبزيادة عدد النبضات تكون (SPR) ثابتة تقريبا. يزداد طيف الامتصاصية بزيادة عدد النبضات كما في الشكل (٢) بسبب زيادة تركيز جسيمات أوكسيد النحاس النانوية عندما يزداد زمن الاستئصال ولكن طيف الامتصاصية عند (٢٠٠) نبضة يكون اعلى من طيف الامتصاصية عند (٣٠٠) نبضة وهذا ما أكده نتائج مطياف الامتصاص الذري الموضح في الشكل (٣).

هذه النتائج التي حصلنا عليها نستدل على انه العلاقة بين زيادة عدد النبضات والتركيز ليست خطية عند الطاقة القليلة mJ (٢٠٠) والنبضات (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) نبضة. أفضل طيف امتصاصية حصلنا عليه عند (٤٠٠) نبضة الموضحة في الشكل (١). هذه النتائج تكون متفقه مع البحوث المنشورة. [13-9]



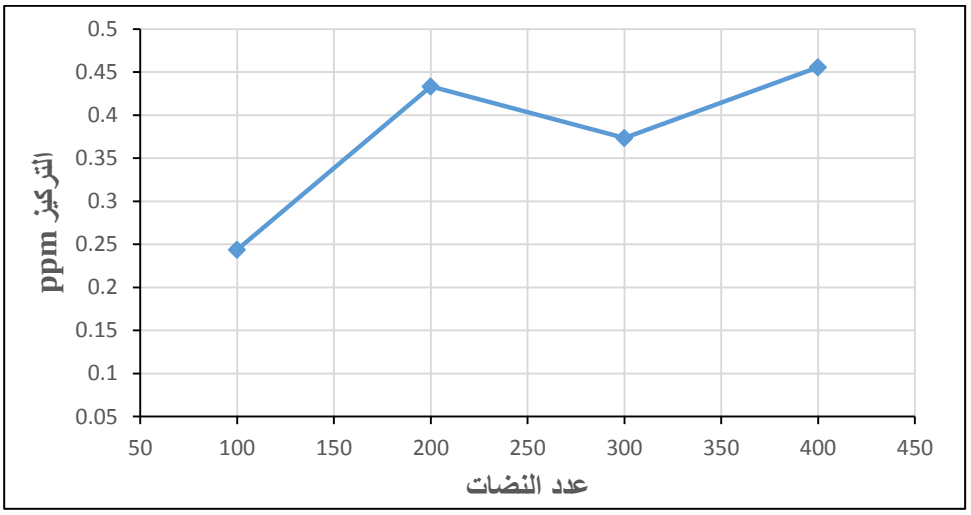
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

الشكل (1) طيف الامتصاصة لمحاليل جسمات CuO النانوية في ماء عالي النقاء(LC/MS) عند طاقة mJ(٢٠٠) ونبضات مختلفة.



الشكل (2) تغيير شدة القمة بزيادة النبضات

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



الشكل (3) العلاقة بين عدد النبضات والتركيز

تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة كما في الشكل (٤) لمحاليل جسيمات (CuO) النانوية من طيف الامتصاصية باستخدام المعادلة التالية:

$$\propto h\nu = A(h\nu - E_g)^r \qquad (1)$$

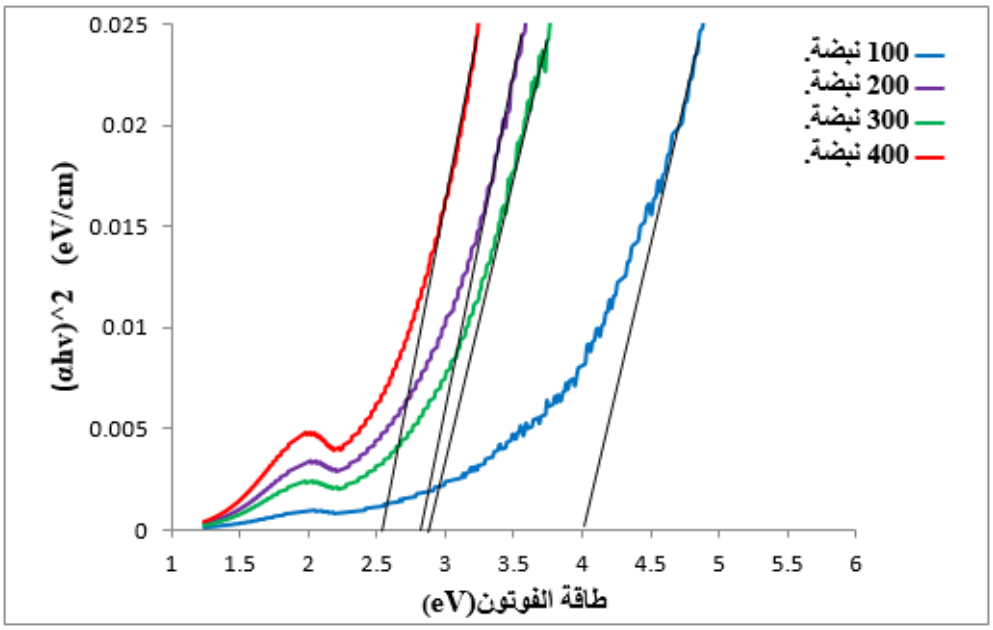
$\propto$: معامل الامتصاص. A: تابت. h: ثابت بلانك. ν: تردد الفوتون. E_g: فجوة الطاقة. r يساوي ٢ للانتقال الغير المباشر المسموح، ويساوي ٣ للانتقال الغير المباشر الممنوع، ويساوي ١/٢ للانتقال المباشر المسموح. ويساوي ٣/٢ للانتقال المباشر الممنوع وترتبط الطاقة والطول الموجي للفوتون بالعلاقة التالية. [15, 14]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (2)$$

وجد انه عند زيادة عدد النبضات حافة فجوة الطاقة تنزاح نحو الطاقة الواطئة. وتكون فجوة الطاقة في كل عينة أكبر من فجوة الطاقة لمعدن (CuO) والتي تكون eV (٢). ولأكثر العينات تقل حافة فجوة الطاقة بزيادة عدد النبضات. وهذه الزيادة في فجوة الطاقة في المحاليل النانوية ربما تنشا من تناقص حجم الجسيمات المستأصلة وتأثير الحجم

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

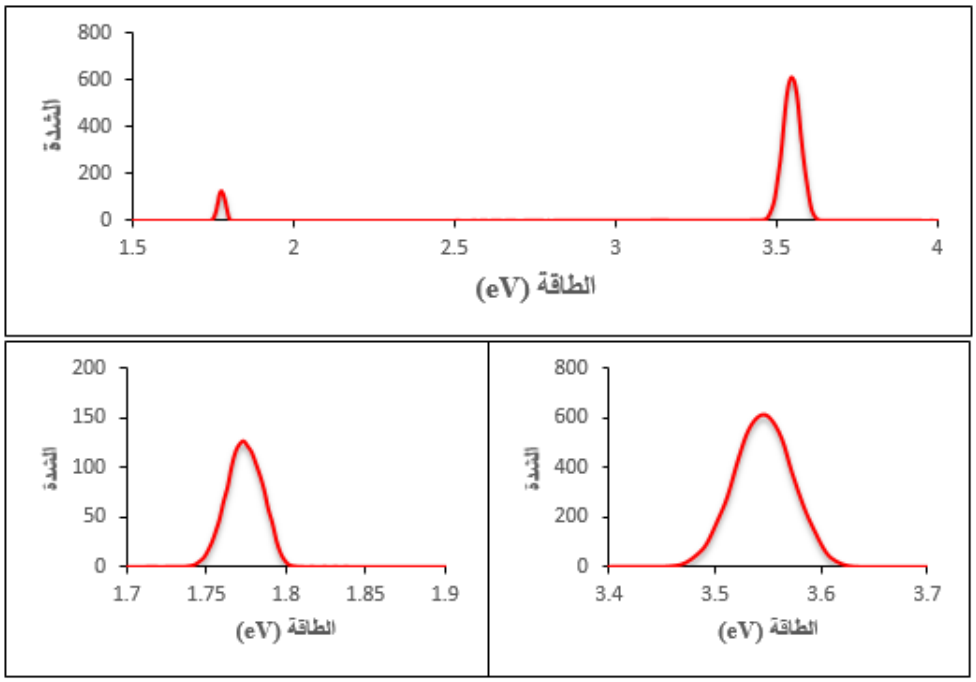
الكمي. فجوة الطاقة البصرية المباشرة لهذه المحاليل تكون eV (٤، ٢,٧، ٢,٧٥، ٢,٥) على التوالي مع زيادة عدد النبضات (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) نبضة. وأفضل فجوة طاقة بصرية مباشرة تكون عند طاقة mJ(٢٠٠) لأنها تكون قريبة من نتائج طيف التألق وهي eV(٣,٥٤٣). وهذه النتائج تتفق مع الباحث (Nayef). [16]



الشكل (4) يوضح طيف فجوة الطاقة لمحلول الماء (LC/MS) عند طاقة mJ(٢٠٠) ونبضات مختلفة.

يستخدم طيف التألق لتحديد فجوة الطاقة البصرية لأشباه الموصلات، وإيجاد النقاوة والشوائب في اشباه الموصلات. ويتغير طيف التألق بتغير حجم الجسيمات النانوية وبتغيير الطول الموجي المتهيج. وكل طيف من محلول جسيمات (CuO) النانوية يظهر قمة اولى في منطقة الفوق البنفسجية eV (٣,٥٤٣) وتسمى انبعاث قرب حافة الحزمة، وقمة ثانية في المنطقة المرئية eV (١,٧٧) كما في الشكل (٥). وتعزى انبعاث القمة الأولى الى إعادة اتحاد الالكترونات مع الفجوات، والقمة الثانية تعزى الى وجود عيوب سطحية. [17] هذه النتائج تكون متفقة مع الباحث (Dagher) [8] الى حد ما.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



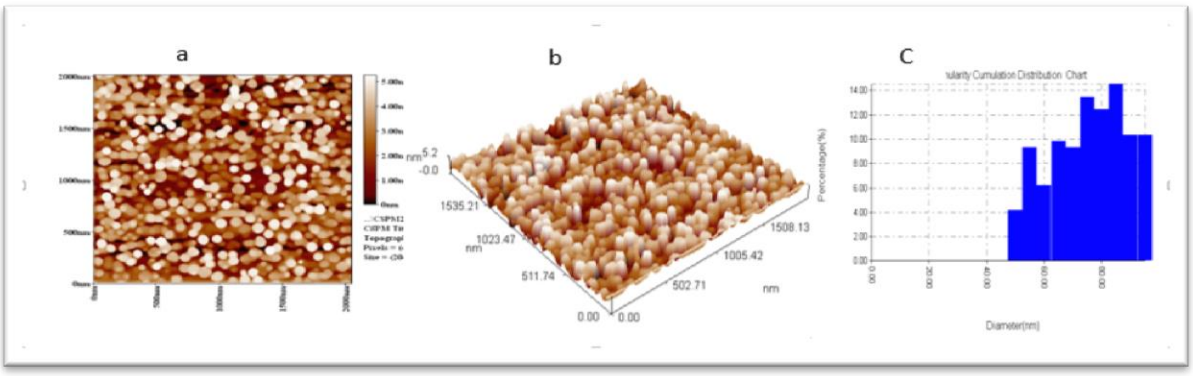
الشكل (5) طيف التألق لمحلول الماء المحضر عند طاقة mJ(٢٠٠) و(٣٠٠) نبضة والطول الموجي للمصدر المتهيج nm(٣٥٠).

٢- الخواص التركيبية:

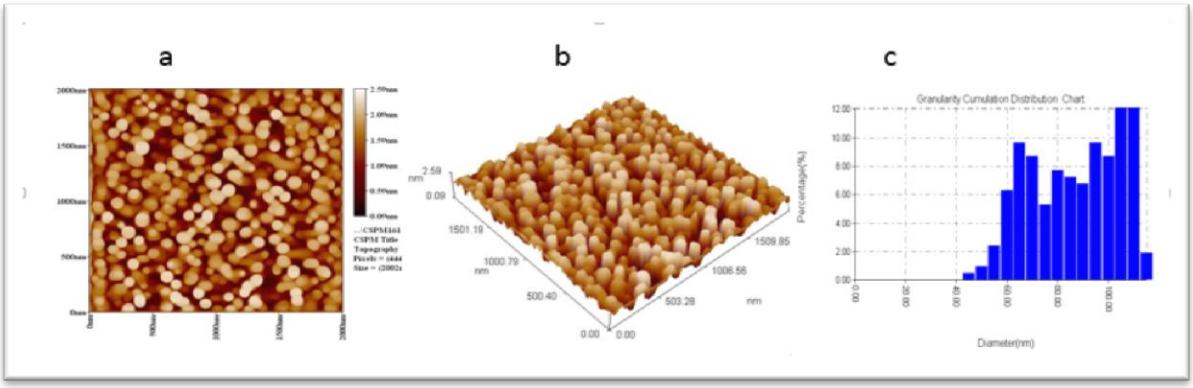
الأشكال (6-9) الجزء (a) يوضح صورة في بعدين، الجزء (b) يوضح صورة في ثلاثة ابعاد، والجزء (c) رسم يوضح النسبة المؤية لتوزيع حجم الجسيمات. من خلال الملاحظة من الجزئيين (a)و (b) انه يكون اغلب أشكال جسيمات (CuO) النانوية كرويا. أظهرت نتائج الفحص (SPM) انه يقل معدل حجم الجسيمات النانوية بزيادة

عدد النبضات لأنه العوالق النانوية المتكونة من النبضات الأولى سوف تصبح هدف بالإضافة للهدف النحاس وكلما كانت عدد هذه العوالق كبيرا تقل الطاقة الواصلة للهدف النحاس، وبالتالي يقل حجم الجسيمات المستأصلة. [9] والجدول (١) يوضح قيم خشونة السطح ومعدل قطر توزيع الجسيمات النانوية عند نبضات مختلفة (١٠٠، ٢٠٠، ٣٠٠، ٤٠٠) نبضة وطاقة mJ (٢٠٠). وعند (٣٠٠) نبضة نحصل على أفضل حجم الجسيمات النانوية واقل خشونة للسطح.

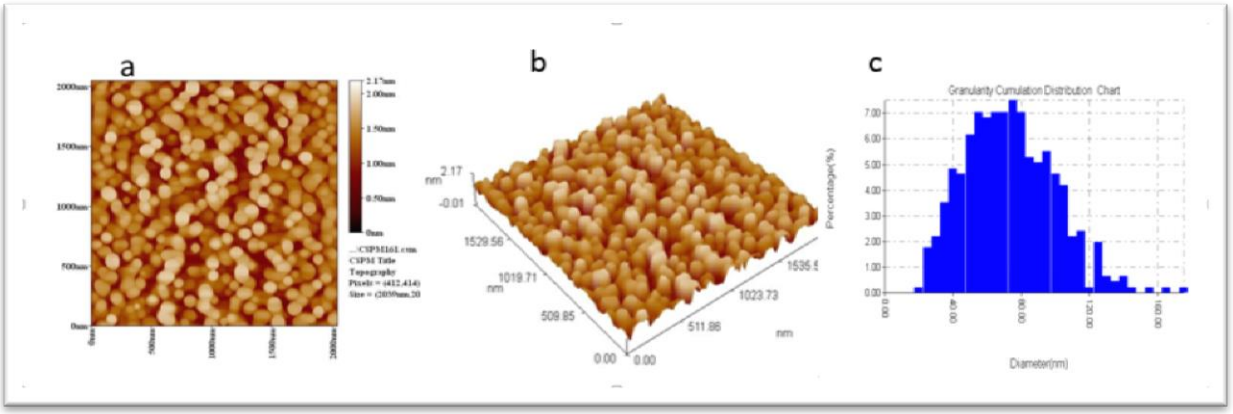
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



الشكل (٦) مخطط (SPM) لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية في ماء (LC/MS) المحضرة عند طاقة mJ (٢٠٠) وعدد نبضات (١٠٠) نبضة.

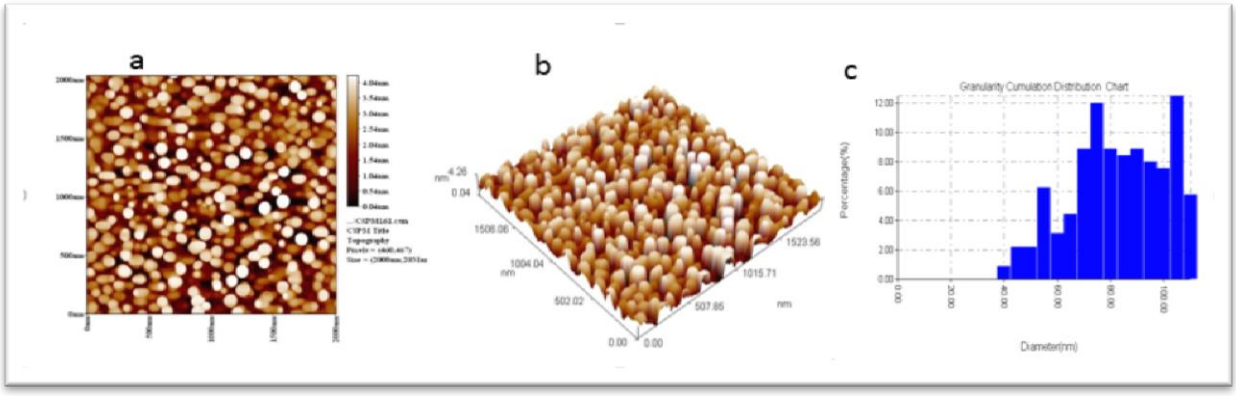


الشكل (7) مخطط (SPM) لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية في ماء (LC/MS) المحضرة عند طاقة mJ (٢٠٠) وعدد نبضات (٢٠٠) نبضة.



الشكل (8) مخطط (SPM) لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية في ماء (LC/MS) المحضرة عند طاقة mJ (٢٠٠) وعدد نبضات (٣٠٠) نبضة.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849



الشكل (9) مخطط (SPM) لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية في ماء (LC/MS) المحضرة عند طاقة mJ (٢٠٠) وعدد نبضات (٤٠٠) نبضة.

جدول (١): قيم خشونة السطح ومعدل قطر الجسيمات عند نبضات مختلفة.

عدد النبضات	ماء (LC/MS)	
	معدل قطر الجسيمات (nm)	خشونة السطح (nm)
100	73.01	1.17
200	84.05	0.428
300	70.82	0.245
400	80.08	0.984

الاستنتاج:

تقنية الاستئصال بواسطة الليزر النبضي لهدف معدني مغمور في السائل هي طريقة سهلة لتكوين الجسيمات النانوية. عند زيادة عدد نبضات الليزر بثبوت الطاقة سوف يزداد طيف الامتصاصية لأنه يزداد زمن الاستئصال ولكن عند الطاقة القليلة mJ (٢٠٠) يكون شدة طيف الامتصاصية عند (٢٠٠) نبضة اعلى من شدة الامتصاصية عند (٣٠٠) نبضة، وهذا ما أكده مطياف الامتصاص الذري. بزيادة عدد النبضات سوف يقل معدل الحجم الجسيمات النانوية. وأيضا بزيادة تركيز جسيمات أوكسيد النحاس النانوية سوف تقل فجوة الطاقة البصرية المباشرة ولكن تكون أكبر من فجوة الطاقة البصرية المباشرة لمعدن النحاس.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 12, Issue 1, January 2017
ISSN 1992 – 0849

المصادر:

[1] Devi H. S. and Singh T. D.," Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles by a Novel Method and its Application in the Degradation of Methyl Orange", Vol.4, No.1, pp. 83-88, (2014).

[2] Sattler K. D.," Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots", CRC Press, (2016).

[3] Nalwa H. S., "Nanostructured Materials and Nanotechnology", Academic Press. Japan (2002).

[4] Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K. and Kumar B. M.," Copper Nanoparticles: Synthetic Strategies, Properties and Multifunctional Application", Vol. 13, No. 2, pp. 1430001 (22), (2014).

[5] Sierra-Ávila R., Pérez-Alvarez M., Cadenas-Pliego G., Padilla V. C., Ávila-Orta C., Camacho O. P., Jiménez-Regalado E., Hernández-Hernández E. and Jiménez-Barrera R.," Synthesis of Copper Nanoparticles Using Mixture of Allylamine and Polyallylamine", Vol.2015, Article ID 367341, pp. 9, (2015).

[6] Bouazizi N., Bargougui R., Oueslati A. and Benslama R.," Effect of synthesis time on structural, optical and electrical properties of CuO nanoparticles synthesized by reflux condensation method", Adv. Mater. Lett. 2015, Vol.6, No.2, pp.158-164. (2015).

[7] Hsieh C. and Chen J.," Field emission from various CuO nanostructures", Applied Physics Letters, Vol.83, No.16, pp. 3383-3385, (2003).

[8] Mironov V. L.," Fundamentals of scanning probe microscopy", Textbook for students of the senior courses of higher educational institutions, (2004).

[9] Giacomo A. D., Dell'Aglio M., Santagata A., Gaudiuso R., Pascale O. D., Wagener P., Messina G. C., Compagninie G. and Barcikowskid S.," Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water During nanoparticles production", Phys. Chem., Vol.15, No.9, pp.3083-3092, (2013).

[10] Yang G.W.," Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals", Progress in Materials Science Vol.52, No.4, pp.648-698, (2007).

[11] Nichols W. T., Sasaki T. and Koshizaki N.," Laser ablation of a platinum target in water. Ablation mechanisms", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol,100, No,11, pp.114911(6), (2006).

[12] Dell'Aglio M., Gaudiuso R., De Pascale O. and De Giacomo A.," Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticleproduction", Applied Surface Science, Vol.348, Articles.3, pp.4-9, (2015).

[13] Liu P., Wang H., Li X., Rui M., and Zeng H.," Localized Surface Plasmon Resonance of Cu Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media", Royal Society of Chemistry Advances, Vol.5, No.97, (2015).

[14] Mahmoud A. K., Dawood F. K. and Taha A. H., "the optical properties of films (zno) prepared deviation thermal evaporation," Journal of El Fath, Vol.34, pp.1-14, (2008).

[15] GrundmannM.,"The Physics of Semiconductors:An Introduction Including nophysics and Applications", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010).

[16] Nayef U. M. and Hadi A. J., "Study of the Effect of laser Pulses on Synthesis of SnO2 Nanoparticles by Laser Ablation in Methanol", Eng. &Tech. Journal, Vol.32, Part (B), No.6, (2014).

[17] Dagher S., Haik Y., Ayesh A. I. and Tit N.," Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles", Journal of Luminescence, Vol.151, Articles. 25, pp.149-154, (2014).