

Preparation and study of some physical properties of silver nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids technique

Noor Atallah Al_Jubbori^{1*}, Mushtaq Abed Dawood Al-Jubbori²

^{1,2}Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq

E-mail: ^{1*}nooratallahaljubbori@gmail.com, ²mushtaq_phy8@yahoo.com

(Received January 23, 2022; Accepted February 27, 2022; Available online June 01, 2022)

DOI: [10.33899/edusj.2022.132843.1212](https://doi.org/10.33899/edusj.2022.132843.1212), © 2022, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Abstract

In this paper, the pulsed ablation laser method (APL) was used to obtain silver nanoparticles from material silver, and one of the first signs indicating the production or generation of nanoparticles using the pulsed laser is the change in the color of the solution for the sample because of concentration of nanoparticles increasing. In our study, deionized distilled water with a volume of 5 mL was used to prepare the samples with energy (300, 500)mj. With number of pulsed (50, 100, 150, 200) pulse respectively. We observed change in color of solution to a dark yellowish color that means obtained silver nanoparticles. In another side study the absorbance and transmission by using U-Visible spectroscopy, the peaks of all samples were at wave length at 400 nm this confirms that nanoparticles have been obtained from silver material. The mean energy gap calculated for direct transition allowed of the samples are 2.94 eV.

Key words: silver nanoparticles, absorbance, pulsed laser, transmittance.

تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لجسيمات الفضة النانوية باستعمال تقنية الاستئصال الليزري في السوائل

نور عطا الله الجبوري^{1*}، مشتاق عبد داود الجبوري²

^{1,2} قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

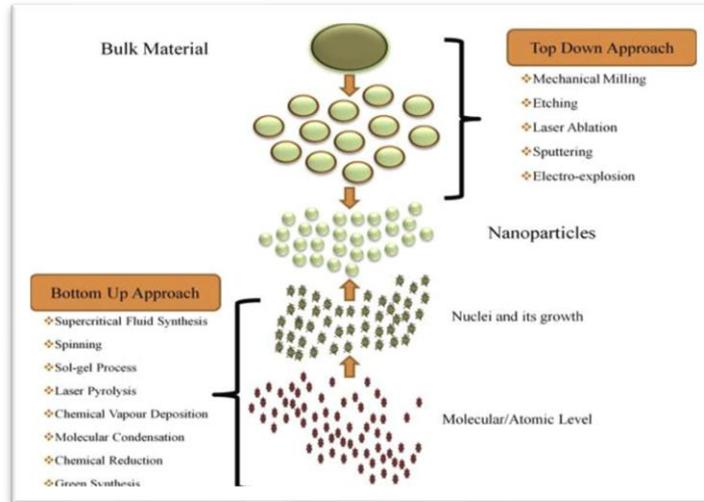
الخلاصة

تم في البحث الحالي تحضير جسيمات الفضة النانوية باستعمال طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل وذلك باستخدام معدن الفضة. إن من أولى العلامات المؤشرة على إنتاج أو توليد جسيمات نانوية باستخدام الليزر النبضي هو تغير لون المحلول الذي يعد مؤشراً أولياً لذلك، وفي دراستنا هذه استخدمنا ماء مقطر منزوع الأيونات بحجم 5mL لتحضير العينات بطاقة (300, 500)mJ وبعدد نبضات (50, 100, 150, 200) pulse على التوالي إذ لاحظنا التغير في لون الماء المقطر منزوع الأيونات بزيادة عدد النبضات من الأصفر إلى الأصفر الداكن وهذا يعد مؤشراً جيداً على إنتاج جسيمات الفضة النانوية من المعدن. كذلك تم دراسة امتصاصية ونفاذية المحاليل المحضرة وذلك من خلال قياسات جهاز U-Visible وتبين ان قمم المنحنيات تقع عند الطول الموجي 400nm وهذا دليل ثانٍ يؤكد على انه تم الحصول على جسيمات الفضة النانوية من معدن الفضة النانوي قيد الدراسة. كما تم احتساب معدل فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لجميع العينات المحضرة وكانت بحدود 2.94 eV. الكلمات المفتاحية: جسيمات الفضة النانوية، الامتصاصية، الليزر النبضي، النفاذية.

المقدمة

المواد النانوية هي مصطلح واسع تشمل مواد ذات احجام بقدر الحبيبات الفردية أو الجسيمات التي تتراوح في نطاق من (1-100) نانومتر على الاقل وفي بعد واحد. النانومتر الواحد يساوي تقريباً طول 10 ذرات هيدروجين او 5 من ذرات السليكون مصطفة في خط واحد والمادة النانوية غالباً ما تكون ببعد واحد مرتبط بتنظيمها أو بأبعاد السمات النانوية البارزة والتي تشكل المادة [1-2].

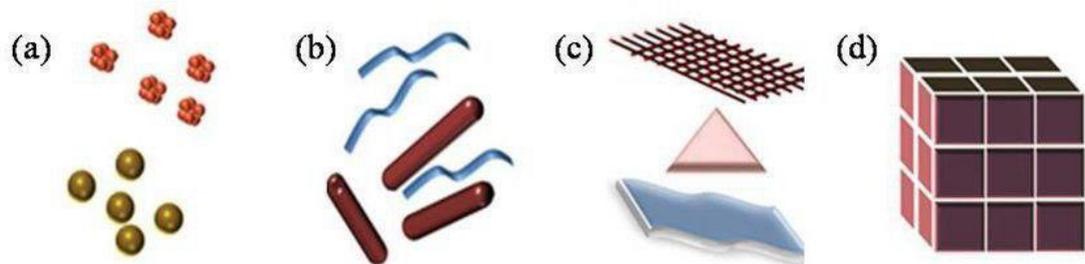
تظهر بعض خصائص المادة اما منظمة أو مرتبة جيداً أو عشوائية وقد تكون هذه المواد ذات بنية نانوية [3]. هناك طرق عديدة لإنتاج الجسيمات النانوية منها طريقة من اعلى إلى اسفل: هذه الطريقة تبدأ بحجم محسوس من المادة فتصغر الى أجزاء اصغر فأصغر من أجل الوصول الى حجم النانومتر أي الى مستوى (100) nm، كما أن إنتاج الجسيمات النانوية من الاعلى الى الاسفل كان يلعب دوراً حيوياً في إنتاج التراكيب النانوية لأن له العديد من القيود التي تشمل التكلفة العالية ويحتاج الى وقت اطول في النقش وما الى ذلك. ومن بين التقنيات المستعملة في ذلك الحفر هي تقنية الاستئصال الليزر [4-6]. اما الطريقة الثانية فهي طريقة من اسفل إلى اعلى وتمتاز هذه الطريقة بتنظيم الذاتي لذرات أو الجزيئات منفردة . أي تقوم بترتيب نفسها في بنيتها نتيجة خصائصها الطبيعية، وتتميز هذه بصغر حجم المادة الناتجة بالإضافة الى ذلك قلة الهدر للمادة الاصلية وتحقيق قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة وغالباً ما تستعمل الطرق الكيميائية لإنتاج هذا النوع من الجسيمات [7-8]. في دراستنا الحالية تم الاعتماد على طريقة الاستئصال الليزري في السوائل (من الأعلى الى الاسفل) التي سنتطرق اليها بالتفصيل في الجانب العملي . الشكل (1) يوضح طرق إنتاج المواد النانوية



الشكل (1): طرق إنتاج المواد النانوية [9]

وبصورة عامة يتم تصنيف المواد النانوية بشكل اساسي اعتمادا على ابعادها ,وتكوينها، وشكلها، وتوحيدها التي تقع ضمن المدى النانوي وتشمل هذه الابعاد مواد نانوية ذات بعد صفري 0D: ويمتاز هذا النوع بامتلاكه جميع الابعاد ضمن المدى nm (1-50)، اما من ناحية مستويات الطاقة فتكون منفصلة لذلك اطلق عليها بالذرات الاصطناعية مثل جسيمات الفضة والذهب. اما الصنف الثاني فهو مواد نانوية احادية الابعاد 1D: وتكون هذه المواد ببعدين ضمن المدى النانوي اما البعد الاخر فيكون كبيراً خارج المقياس النانوي مقارنة بالبعدين الاخرين يكون طول الابعاد اصغر من (100 nm) وتشمل هذه الفئة مثل الالياف النانوية والأسلاك

النانوية. اما مواد نانوية ثنائية الابعاد 2D: لديها حجم واحد ضمن الابعاد النانوية والابعاد الاخرى كبيرة مقارنة مع البعد الاول وتشمل هذه الفئة ورقة الجرافين النانوية والاعشية الرقيقة وهناك مواد نانوية ثلاثية الابعاد 3D: تمتلك جميع الابعاد التي تقع خارج المدى النانوي بمعنى ابعادها اكبر من 100 nm) مثل التراكيب البلورية التي تحتوي على حبيبات [7,10-12]. كما هو موضح في الشكل(2).



الشكل (2) : تصنيف المواد النانوية [13] (a) الكرات النانوية، (b) الاسلاك والقضبان والالياف النانوية، (c) 2D أفلام والواح وشبكات نانوية، (d) اجسام نانوية ثلاثية الابعاد

الجانب العملي

يبين هذه الجانب كيفية الحصول على جسيمات الفضة النانوية باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل ووصف العمل التجريبي للمحاليل الغروية المعدنية للعناصر النبيلة منها الفضة (Ag) والاجهزة المستخدمة لدراسة الجسيمات التي حضرت بواسطة نبضات الاستئصال بالليزر (Q-Switched Nd: YAG laser).

يوضح الشكل (3) صورة فوتوغرافية لمنظومة الاستئصال بالليزر النبضي للهدف المعدني (فضة) ذات عيار (1000) المغمورة في الماء مقطر (Distilled Water) خالي من الايونات تتألف المنظومة من مصدر ليزر Q-Switched (Nd:YAG) ذي منشأ صيني ويوضح الجدول (1) خصائص الجهاز المستخدم. وتمت عملية الاستئصال للأهداف المعدنية في جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الفيزياء في مختبر البحوث (1).

الجدول (1): خصائص الليزر النبضي المستخدم

الخاصية	القيمة
مدة النبضة	10 ns
معدل التكرار	1-10 Hz
طاقة الليزر	2000 mj
الوضع العرضي	TEM ₀₀
نوع الليزر	Q-switched Nd:YAG
الطول الموجي	532 nm, 1064 nm, 1320 nm

في دراستنا الحالية استعمل هدف معدني من الفضة خام ذات عيار (1000) وقبل البدء بعملية الاستئصال نقوم بعملية صقل سطح مادة الهدف المعدني بورق السنفرة للتخلص من الشوائب وبعد ذلك يتم تغسل بمادة الإيثانول عالي النقاوة ومن ثم بماء مقطر (Distilled Water) خالي من الايونات ثم يوضع الهدف في اسفل أثناء زجاجي ويغمر بالماء المقطر الخالي من الايونات

وكان حجم الماء المستعمل في كل عملية استئصال هو (5 mL) واثناء عملية الاستئصال يحرك الاناء الزجاجي وفي داخله مادة الهدف المغمورة في الماء المقطر الخالي من الايونات بواسطة جهاز دوار يعمل على الطاقة الضوئية. حضرت العينات بقصف مادة الهدف بواسطة الليزر عند طاقات مختلفة هي (300 mJ, 500 mJ) ذات طول موجي (1064 nm) وبعدها من النبضات (50,100,150,200) نبضة باستخدام الليزر النبضي والشكل (4) يوضح هدف الفضة قبل وبعد الاستئصال.



الشكل (3): صورة فوتوغرافية للمنظومة المستخدمة للاستئصال.



(a)



(b)

الشكل (4): هدف من الفضة قبل الاستئصال بعد الاستئصال

(a) قبل الاستئصال و (b) بعد الاستئصال

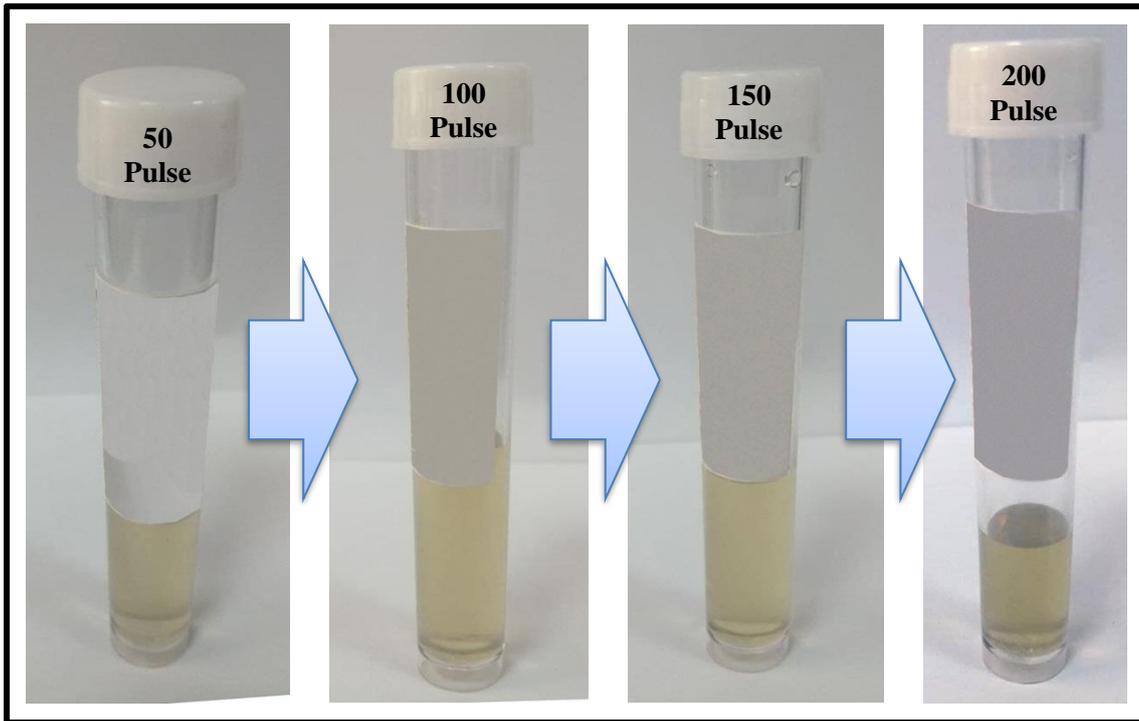
وبالنسبة للخصائص التشكيلية والبصرية يتم دراستها من خلال اجراء بعض القياسات باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية والاشعة المرئية لدراسة خصائص البصرية للجسيمات النانوية المحضرة وذلك للقيام بهذا الفحص للإشارة إلى التحليل

الطيفي للامتصاص والنفاذ في المنطقة الطيفية للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) إذ تتأثر تأثيراً كبيراً بالامتصاص والنفاذ في النطاق المرئي على اللون للمادة الكيميائية المعنية للفحص .

وتم وضع المحاليل المحضرة بطروف قياسية في خلية من الكوارتز ذات سمك (1 cm) وكما يشير تغير اللون المحلول الغروي للمواد المستعملة عن توليد جسيمات نانوية. وقيست اطياف الامتصاص لمحاليل الجسيمات بواسطة مقياس الطيف الضوئي المزدوج للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) ضمن مدى الاطوال (1100-190 nm) وذلك باستعمال جهاز (UV-Visible 1800 double beam Spectrophotometer) المصنع من قبل الشركة (Shimadzu) الموجود في جامعة الموصل -كلية التربية قسم الفيزياء .

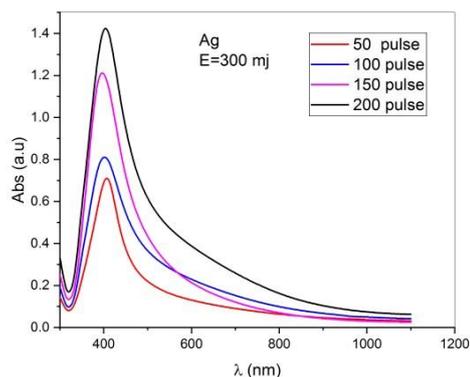
النتائج والمناقشة:

في دراستنا الحالية تم تحضير المحاليل الغروية للفضة ودراسة نتائج التأثيرات لبعض معاملات الليزر مثل طاقة الليزر وعدد نبضات الليزر على خواص الجسيمات النانوية المحضرة وفحص طيف الامتصاص البصري بواسطة (UV-Vis) لمحاليل الفضة النانوية. من بين المؤشرات الاولية للحصول على جسيمات نانوية هو تغير لون المحلول او الماء المقطر والشكل (5) يبين تدرج لون المحلول لجسيمات الفضة للطاقة 500 mJ ولعدد نبضات مختلفة ونلاحظ من الشكل ان لون المحلول يصبح داكناً شيئاً فشيئاً نحو اللون الاصفر.

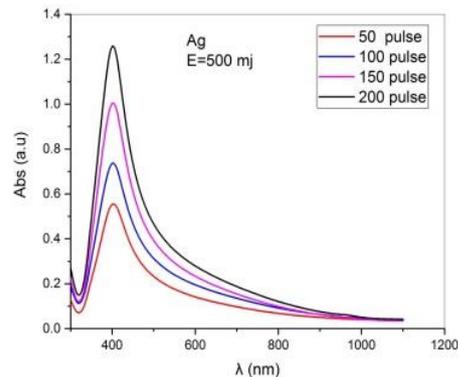


الشكل (5): تدرج لون محلول الفضة.

دُرست امتصاصية المحاليل المحضرة عند عدد نبضات (50, 100, 150, 200) pulse ونلاحظ من الشكل (6) انه بزيادة عدد نبضات الليزر تزداد الامتصاصية وهذا منطقي فعند زيادة عدد النبضات تزداد عدد الجسيمات النانوية المستأصلة من مادة الهدف لنفس الحجم من المحلول [10] . اما من ناحية ارتفاع القمة فيكون عند الطول الموجي بحدود (401±4) nm للطاقة 300 mJ وتكون القيم للنبضات المستخدمة عند الطول الموجي (401±1)nm للطاقة 500 mJ.



(a)



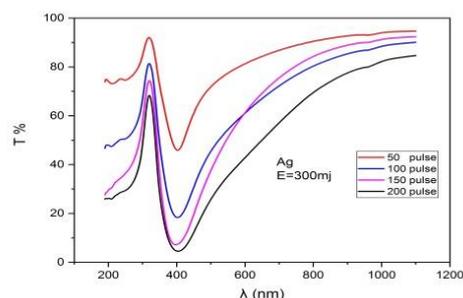
(b)

الشكل (6): يمثل امتصاصية المحلول الفضة دالة الطول الموجي

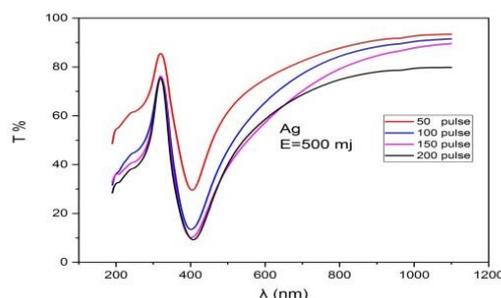
(a) للطاقة 300 mJ و (b) للطاقة 500 mJ

اما الشكل (7) فيمثل نفاذية المحلول لجسيمات الفضة النانوية المحضرة ونلاحظ من الشكل ان النفاذية تقل بزيادة عدد

نبضات الليزر لنفس حجم المحلول ويرجع ذلك الى نفس السبب وهو زيادة الجسيمات بزيادة عدد النبضات.



(a)



(b)

الشكل (7): يمثل نفاذية المحلول الفضة دالة الطول الموجي .

(a) للطاقة 300 mJ و (b) للطاقة 500 mJ

تتأثر فجوة الطاقة ذات الانتقال المباشر بشدة بالأوضاع الكيميائية للعناصر المكونة لبنيتها وكذلك بحجم الحبيبات وبشكل

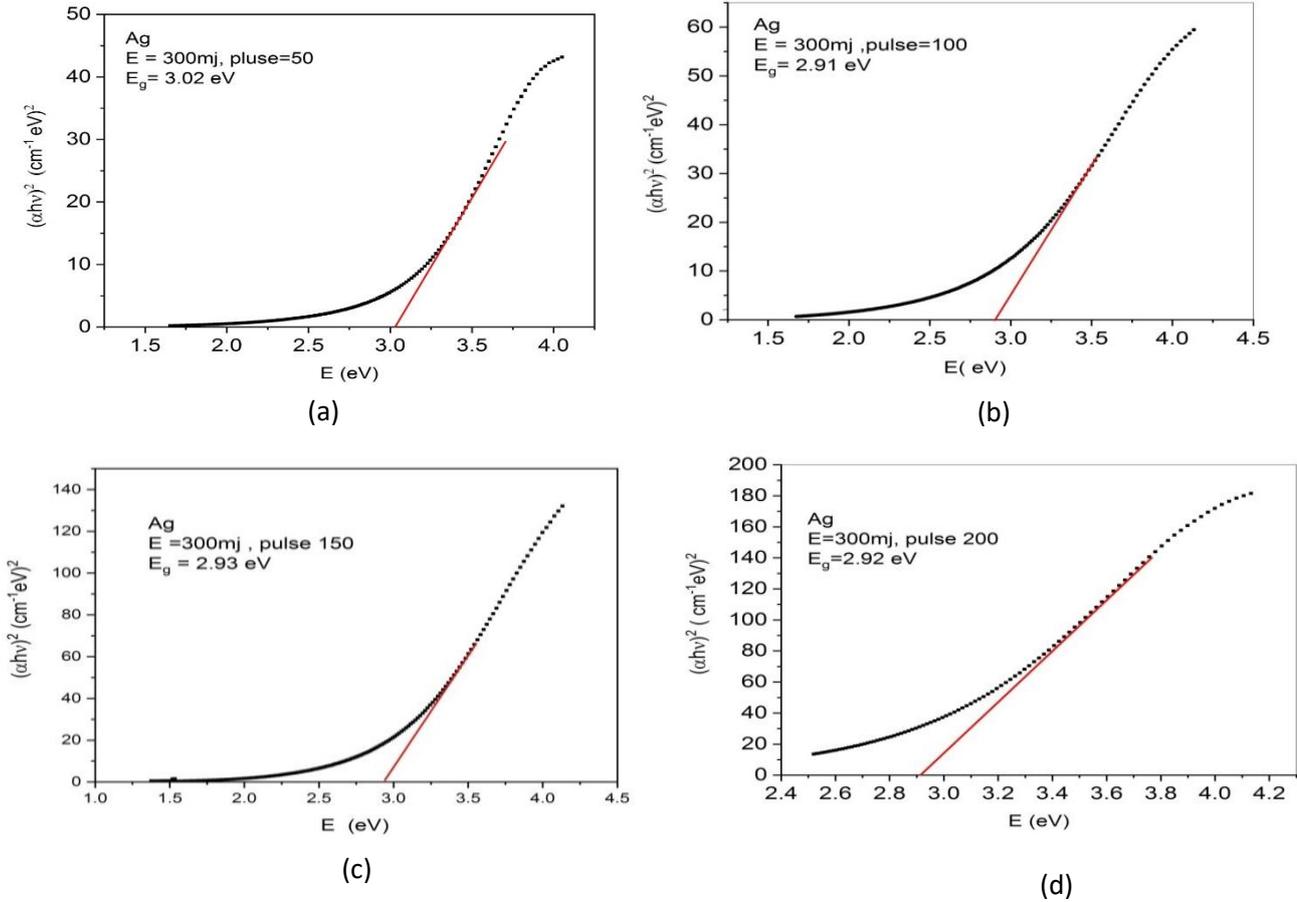
عام تتغير فجوة الطاقة مع التغيير في حجم الجسيمات، ولدراسة فجوة الطاقة رُسمت العلاقة بين $(ahv)^2$ وطاقة الفوتون كما في

الشكل (8) للطاقة 300mJ والشكل (9) للطاقة 500mJ نلاحظ من الشكلين بصورة عامة ان قيمة فجوة الطاقة متقاربة تقريبا

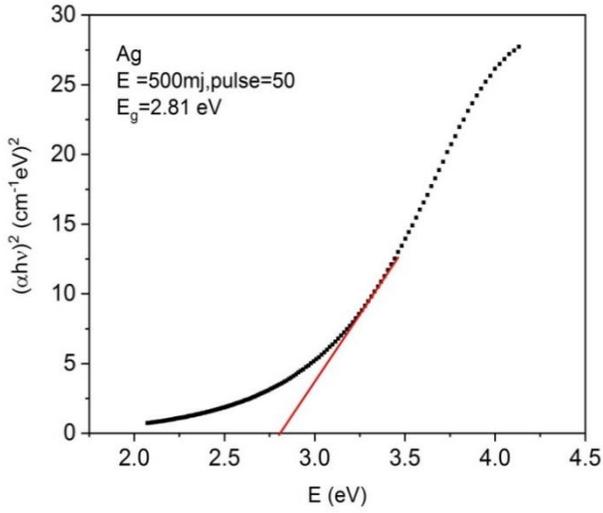
ويعادل 2.94 ± 0.03 eV لعينات الطاقة 300mj و 2.85 ± 0.07 eV لعينات الطاقة 500mj وهذا منطقي كون الجسيمات النانوية

هي جسيمات فضة لجميع العينات. نلاحظ من صور المجهر الالكتروني النافذ ان هنالك جسيمات نانوية لمحلول الفضة كما في

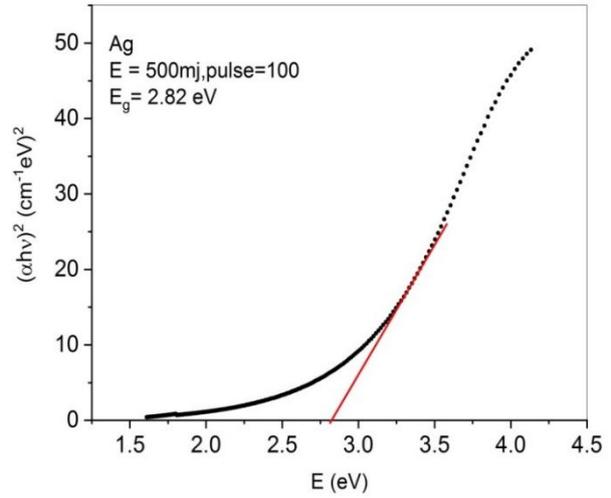
الشكل (10) .



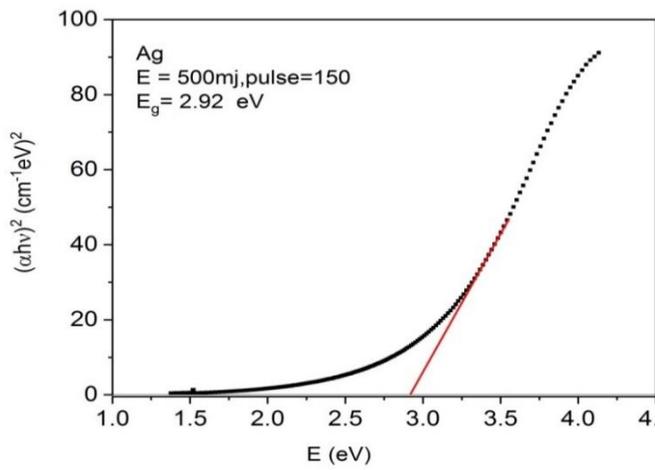
الشكل (8): العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون لجسيمات الفضة للطاقة 300mj pulse= 200:(d) , pulse= 150: (c), pulse= 100: (b) , pulse=50:(a)



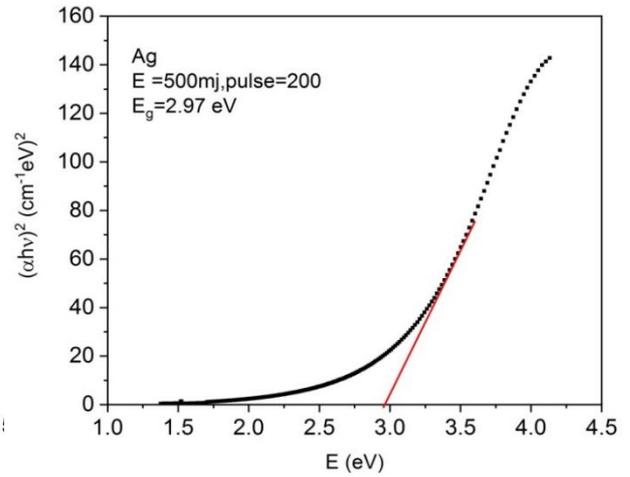
(a)



(b)

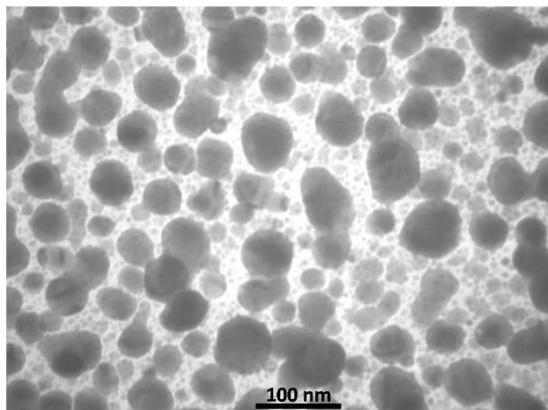


(c)

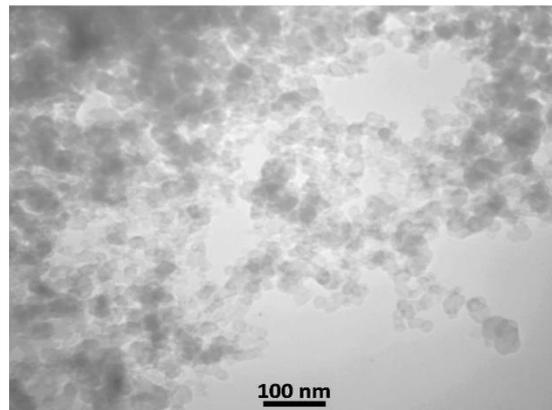


(d)

الشكل (9): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لجسيمات للطاقات 500mj (a) pulse=50: (b) pulse= 100: (c) pulse= 150: (d) pulse= 200:



(a)



(b)

الشكل (10): صور المجهر الالكتروني النافذ TEM لمحلول الفضة النانوي (a) طاقة 300mJ ، (b) طاقة 500mJ

الاستنتاجات

استخدمت تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل لأول مرة في جامعة الموصل وتبين من خلال النتائج نجاح هذه الطريقة بشكل جيد إذ إن أول علامة يمكن ان يستدل منها على تكوين جسيمات نانوية هو تغير لون المحلول المراد تحضير العينات به وهذا ما تم ملاحظته من حيث الشكل (8) نلاحظ تدرج لون المحلول نحو اللون الداكن ونستنتج انه كلما زاد عدد نبضات الاستئصال زاد تدرج اللون بمعنى ان الجسيمات النانوية أصبحت اكثر كثافة. من قياسات طيف الاشعة فوق البنفسجية نلاحظ ان الطول الموجي لأقصى قمة يكون بحدود 400nm وهذا استدلال اخر على انه تم الحصول على جسيمات الفضة النانوية إذ ان مدى الطول الموجي لها يقع بين (395-405)nm. اما فيما يخص فجوة الطاقة تبين انها بحدود 2.94 eV ولجميع العينات المحضرة تقريبا.

المراجع

- [1] Fang M, Zeisberg W-M, Condon C, Ogryzko V, Danchin A, Mechold U (2009) Degradation of nanoRNA is performed by multiple redundant RNases in *Bacillus subtilis*. *Nucleic Acids Res* 37:5114
- [2] Ban K, Kocijancic S (2011). Introducing topics on nanotechnologies to middle and high school curricula. In: 2nd world conference on technology and engineering education (5–8 September 2011, Ljubljana, Slovenia). Ljubljana
- [3] Rajendra Kumar Goyal, book, Nanomaterials and Nanocomposites, Synthesis, Techniques, and Applications, Properties, Characterization, 2018, page1,2,7.
- [4] Abdull Ahmed; Applications of nanotechnology: the effects of nanotechnology on the materials used in the exterior facades of buildings, Faculty of Engineering, Cairo University, Egypt, (2017)
- [5] Biswas A, Bayer IS, Biris AS, Wang T, Dervishi E, Faupel F (2012) Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects. *Adv Colloid Interface Sci* 170(1):2–27. CrossRef Google Scholar
- [6] Mijatovic D, Eijkel J, Den Van, Berg A (2005) Technologies for nanofluidic systems: top-down versus bottom-up—a review. *Lab Chip* 5(5):492–500 CrossRefGoogle Scholar.
- [7] Nanowerk (<https://www.nanowerk.com/what-are-nanomaterials.php>) What are Nanomaterials Nanomaterials are materials with at least one external dimension that measures 100 nanometers or less or with internal structures measuring 100 nm or less.
- [8] Majd Al-Din, Nanotechnology: The Science of Very Small Things with Unique Properties, Al-Baath Magazine, Volume 63, Issue 11,(2014)
- [9] Nadeem Baig, Irshad Kammakam and Wail Falath Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges, DOI: 10.1039/D0MA00807A (Review Article) *Mater. Adv.*, 2021, 2, 1821-1871 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ma/d0ma00807a>.
- [10] Khan I , Saeed K., and Khan I, *Arabian Journal of Chemistry*. 908-931 (2017).
- [11] Ossila (<https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>) 2D Materials: An Introduction to Two-Dimensional Materials Materials at the Nanoscale The foundation of technology is the understanding of material system.
- [12] Anura Bandara, What is the difference between one, two, three, and zero dimensional nanomaterials? M.S.c Engineering and Computer Science & Nanoscience and Nanotechnology, University of Peradeniya (2004). https://old.taltech.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture5_NanomaterialFundamentals.pdf
- [13] Google (<https://images.app.goo.gl/68RGp97sQTbNjp3f8>). Image: Review on the Structure and Optical Properties of Nanoparticles ... Found on Google from ignited.in