

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

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

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

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

(Received April 08, 2022; Accepted May 08, 2022; Available online June 01, 2022)

DOI: [10.33899/edusj.2022.133494.1229](https://doi.org/10.33899/edusj.2022.133494.1229), © 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 in liquids (PLAL) method was used to obtain copper nanoparticles from material copper, one of the first signs of nanoparticle production or generation using the pulsed laser is a change in the color of the sample's solution as the concentration of nanoparticles increases. 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 noticed a change in the color of the solution to a dark white color, indicating the presence of silver nanoparticles. In another side study the absorbance and transmission by using UV-Visible spectroscopy, the peaks of all samples were at wave length at (250-260) nm. This confirms that nanoparticles have been obtained from silver material. The determined mean energy gap for direct transition allowed of the samples is 2.74 eV.

Keyword: copper nanoparticles, absorbance, pulsed laser, transmittance.

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

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

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

الخلاصة:

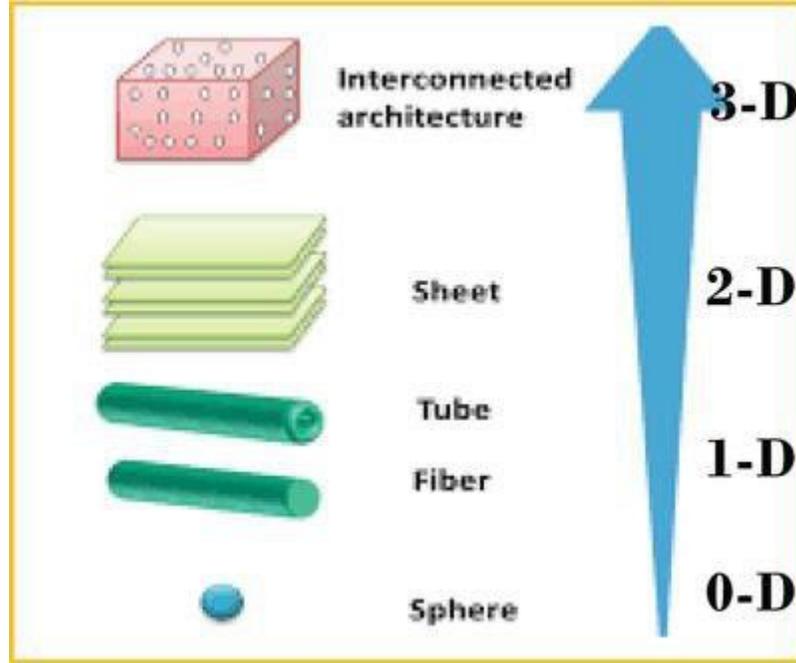
حضرت في هذا البحث جسيمات النحاس النانوية باستعمال طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل وذلك باستخدام معدن النحاس. إن من أولى العلامات المؤشرة على إنتاج أو توليد جسيمات نانوية باستخدام الليزر النبضي هو تغير لون المحلول الذي يعد مؤشراً أولياً لذلك، وفي دراستنا هذه استخدم ماء مقطر منزوع الأيونات بحجم 5mL لتحضير العينات بطاقة (300, 500) mJ وبعدها نبضات (50, 100, 150, 200) pulse على التوالي إذ لاحظنا التغير في لون الماء المقطر منزوع الأيونات بزيادة عدد النبضات الى الأبيض

الغامق وهذا يعد مؤشراً جيداً على إنتاج جسيمات النحاس النانوية من المعدن الذي حضرت منه العينات. كذلك درست امتصاصية ونفاذية المحاليل المحضرة وذلك من خلال قياسات جهاز UV-Visible وتبين ان قمم المنحنيات تقع عند الطول الموجي (250-260)nm وهذا دليل ثانٍ يؤكد على انه تحصل على جسيمات النحاس النانوية من معدن النحاس النانوي قيد الدراسة. كما احتسب معدل فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لجميع العينات المحضرة وكانت بحدود 2.74 eV.

الكلمات المفتاحية: جسيمات النحاس النانوية، الامتصاصية، الليزر النبضي، النفاذية

1. المقدمة

تعد تقنية النانو مثيرة الاهتمام نظراً لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المذهلة، وتتوع تطبيقاتها الواسعة التي أدت الحاجة إلى تقنيات جديدة، ومتنوعة في كل من تحضير العينات وتقنياتها إلى تطوير تقنية النانو، كما هو الحال في الأبحاث العلمية المتنوعة في العديد من المجالات بما في ذلك الفيزياء، والكيمياء [1]. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على التحكم أو إعادة تركيب المادة على المستويين الذري، والجزيئي من أجل الحصول على مواد نانوية متميزة الخواص وعالية الأداء [2]. ان السببين الرئيسين للتغير في السلوك من الحالة السائبة أو التقليدية إلى الحالة النانوية هما أولاً: زيادة مساحة السطح النسبية، وثانياً: هيمنة التأثيرات الكمية. وستؤدي الزيادة في مساحة السطح (لكل وحدة كتلة) إلى زيادة مقابلة في التفاعل الكيميائي مما يجعل بعض المواد النانوية نافعة بوصفها محفزات لتحسين كفاءة البطاريات، ونظراً لتقليل حجم المادة إلى عشرات النانومتر أو أقل، فمن الممكن أن تبدأ هذه التأثيرات الكمومية في لعب دور مهم في تغيير الخصائص البصرية أو الكهربائية أو المغناطيسية للمادة بشكل كبير [3]. وعينت كلمة "نانو" للإشارة إلى الرقم (10^{-9}) أي واحد من المليار من أية وحدة قياس، ومن المثلة عن الابعاد النانوية التي تقع في المقياس النانوي عرض شعرة الإنسان الواحدة يبلغ (80000 nm)، ويبلغ عرض خلية الدم الحمراء حوالي (7000) nm [4]. إذاً يمكن تعريف المواد النانوية (NM) Nanomaterials على أنها المواد النانوية التي لها عناصر تركيبية على الأقل إحدى أبعادها يقع ضمن حيز النانو. وقد أدى صغر حجم هذه المواد إلى أن تسلك سلوكاً مغايراً للمواد التقليدية أو السائبة والتي يكون حجمها أكبر من الأبعاد النانوية أي: أكبر من (100) nm ؛ لأن الأبعاد النانوية كما هو معرف عنها تبدأ من 1- 100 نانومتر لهذا السبب يقال عنها إنها تقع ضمن الحجم النانوي أو المدى النانوي [5]. وتوجد المواد النانوية إما بصورة طبيعية في البيئة مثل: (الفيروسات، والبروتينات، واللون الأزرق لأجنحة الفراشات) وغيرها أو قد ينتجها الإنسان من دون قصد، مثل: جزيئات النانو الناتجة من احتراق الديزل أو يقوم الإنسان بصناعتها بطرق خاصة بقصد تخليقها [6]. هنالك سمة رئيسية تميز أنواعاً مختلفة من المواد النانوية أبعادها [7]. لذا يمكن تصنيف المواد النانوية الى أربعة اقسام اعتماداً وبشكل أساس على (أبعادها، وتوحيدها، وتكوينها، وشكلها) والتي تقع ضمن المقياس النانوي أي أقل من 100 nm و تشمل هذه المواد البعد الأول ويدعى بالبعد الصفرية (0 D) : هي المواد التي تقع جميع أبعادها ضمن المدى النانوي على سبيل المثال (الأجسام الكروية). أما البعد الثاني يدعى بالمواد النانوية أحادية الأبعاد (1D): التي يقع إحدى ابعادها خارج المدى أو المقياس النانوي على سبيل المثال (الأسلاك النانوية). أما البعد الثالث فيدعى بالمواد النانوية ثنائية الأبعاد التي يقع إحدى أبعادها ضمن المقياس النانوي وعلى سبيل المثال (الأغشية الرقيقة). وأخيراً البعد الرابع ويدعى بالمواد ثلاثية الأبعاد (3D): يمتاز هذا النوع بأن جميع أبعادها تقع خارج المقياس النانوي أي أكبر من 100 nm [8,9,10]. كما هو موضح في الشكل (1)



الشكل (1): يمثل تصنيف المواد النانوية [11] (0D) جسم كروي، (1D) الألياف الأنبوبية النانوية، (2D) ورقة الجرافين النانوية، (3D) المواد ثلاثية الأبعاد.

هناك طريقتان رئيستان لإنتاج الجسيمات النانوية :

- الطريقة الأولى هي الطريقة من أسفل إلى أعلى: وتمتاز هذه الطريقة بالترتيب الذاتي لذرات أو لجزيئات منفردة إلى أن يصل البناء إلى المقياس النانوي، وغالبا ما تستعمل الطرق الكيميائية لإنتاج هذا النوع من الجسيمات [12].
 - إما الطريقة الثانية فهي طريقة من أعلى إلى أسفل: هذه التقنية تتم بتسليط عامل خارجي قوي يعمل على تفكيك المادة ذات الكتلة الكبيرة إلى جزيئات متناهية الصغر أي تبدأ بحجم محسوس من المادة إلى أن تنتهي بالمقياس النانوي. ومن بين التقنيات المستعملة في ذلك الحفر و هي تقنية الاستئصال بالليزر [13].
- في دراستنا الحالية اعتمد على طريقة الاستئصال الليزري في السوائل (من الأعلى إلى الأسفل) و التي سنتطرق إليها بالتفصيل في الجانب العملي.

2. الجانب العملي

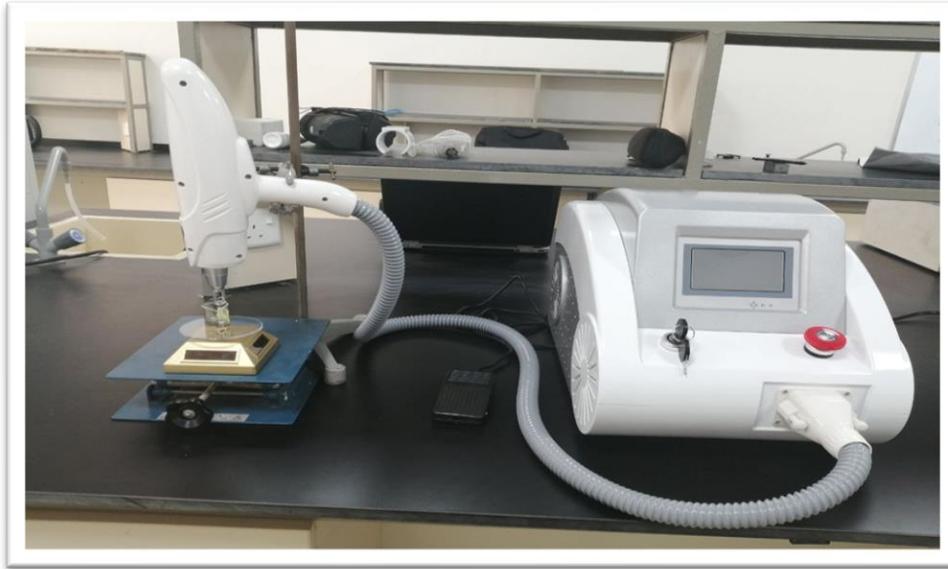
يبين هذه الجانب كيفية الحصول على جسيمات النحاس النانوية باستعمال تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل ووصف العمل التجريبي للمحاليل الغروية المعدنية للعناصر النبيلة منها النحاس (Cu) والاجهزة المستخدمة لدراسة الجسيمات التي حضرت بواسطة نبضات الاستئصال بالليزر (Q-Switched Nd: YAG laser).

يوضح الشكل (2) صورة فوتوغرافية لمنظومة الاستئصال بالليزر النبضي وللهدف المعدني (النحاس) ذات نقاوة 99.9% المغمورة في الماء مقطر (Distilled Water) الخالي من الايونات. تتألف المنظومة من مصدر ليزر (Q-Switched Nd:YAG) ذي منشأ صيني ويوضح الجدول (1) خصائص الجهاز المستعمل. وتمت عملية الاستئصال للأهداف المعدنية ولأول مرة في جامعة الموصل كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الفيزياء في مختبر البحوث.

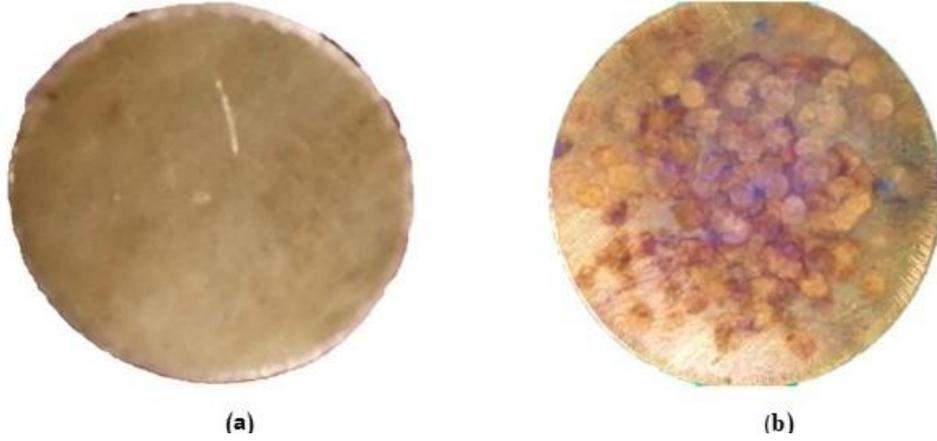
الجدول (1): خصائص الليزر النبضي المستخدم

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

استعمل في دراستنا الحالية هدف معدني من النحاس وقبل البدء بعملية الاستئصال نقوم بعملية صقل سطح مادة الهدف المعدني بورق السنفرة للتخلص من الشوائب وبعد ذلك تغسل بمادة الإيثانول عالي النقاوة ومن ثم بماء مقطر (Distilled Water) خالي من الايونات ثم يوضع الهدف في اسفل أناء 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, 500) mJ ذات طول موجي (1064 nm) وبعده من النبضات (50,100,150,200) نبضة باستخدام الليزر النبضي والشكل (3) يوضح هدف النحاس قبل وبعد الاستئصال.



الشكل (2): صورة فوتوغرافية للمنظومة المستخدمة للاستئصال



الشكل (3): هدف من معدن النحاس قبل وبعد الاستئصال

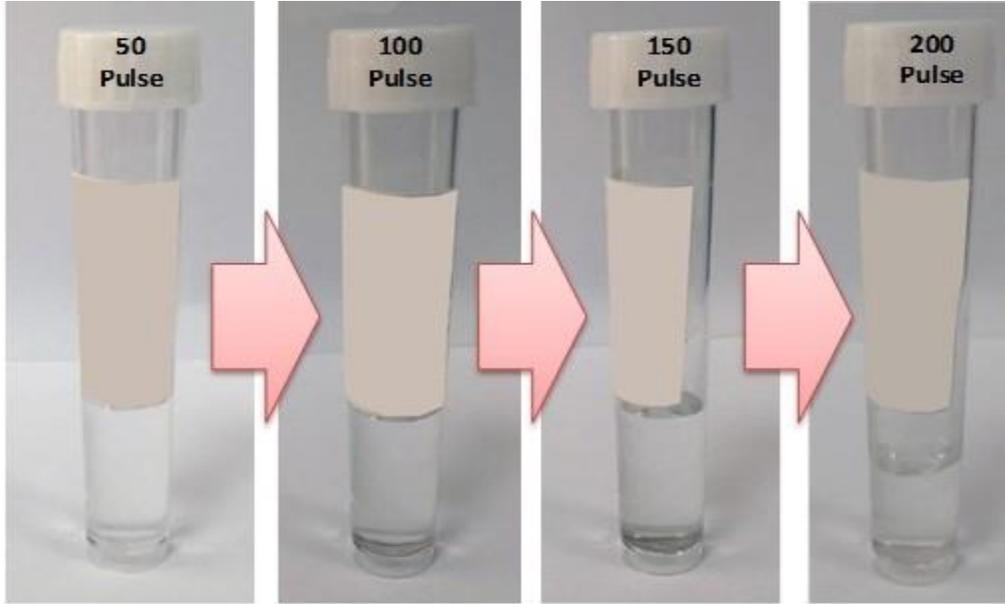
(a) قبل الاستئصال و (b) بعد الاستئصال

وبالنسبة للخصائص التركيبية والبصرية فقد يتم دراستها من خلال اجراء بعض القياسات باستعمال مطياف الاشعة فوق البنفسجية والاشعة المرئية لدراسة الخصائص 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 .

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

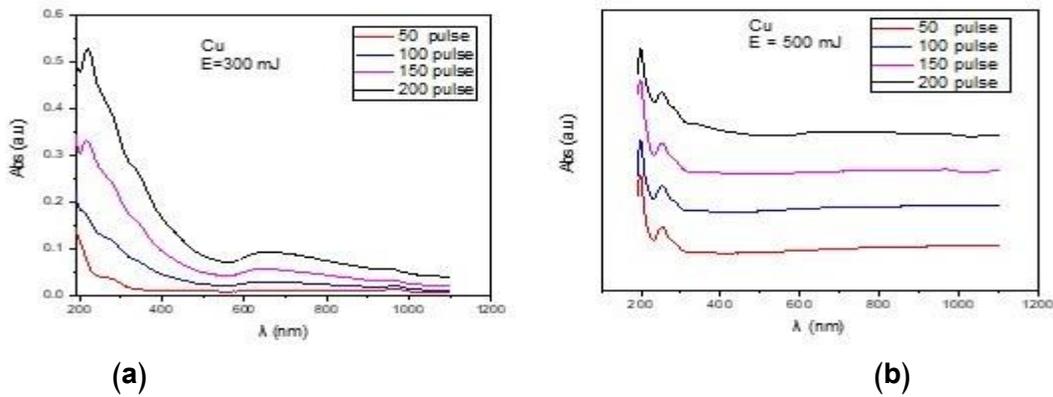
3. النتائج والمناقشة

تم في دراستنا الحالية تحضير المحاليل الغروية للنحاس ودراسة نتائج التأثيرات لبعض معاملات الليزر مثل طاقة الليزر وعدد نبضات الليزر على خواص الجسيمات النانوية المحضرة وفحص طيف الامتصاص البصري بوساطة لمحاليل النحاس النانوية. ان من بين المؤشرات الاولية للحصول على جسيمات نانوية هو تغير لون المحلول او الماء المقطر والشكل (4) يبين تدرج لون المحلول لجسيمات النحاس للطاقة 500 mJ ولعدد نبضات مختلفة ونلاحظ من الشكل ان لون المحلول يبدأ من اللون الأبيض الباهت فيتحول شيئاً فشيئاً نحو اللون الابيض الداكن (يميل من اللون الاخضر).



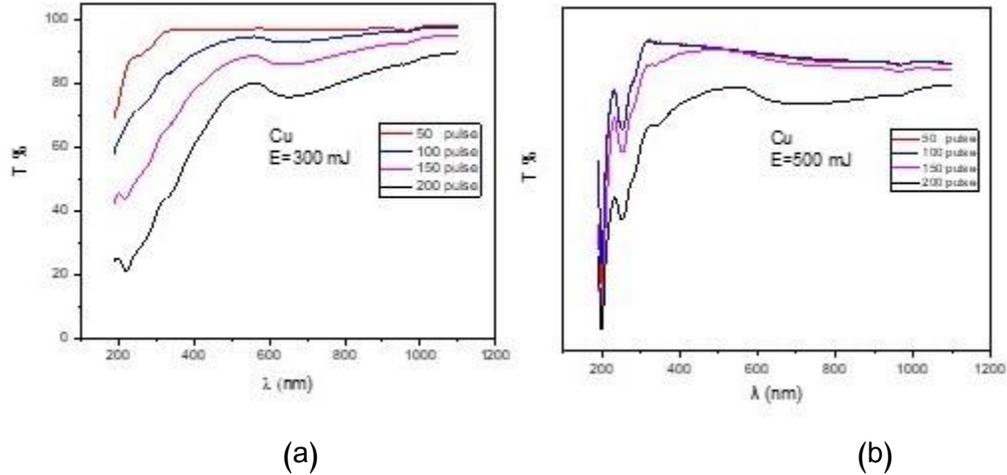
الشكل (4): تدرج لون محلول النحاس النانوي التركيب.

دُرست امتصاصية المحاليل المحضرة عند عدد نبضات (50, 100, 150, 200) pulse وعند الطاقات (300, 500) mJ. نلاحظ من الشكل (5) انه بزيادة عدد نبضات الليزر تزداد الامتصاصية مع نقصان الطول الموجي وهذا منطقي فعند زيادة عدد النبضات تزداد عدد الجسيمات النانوية المستأصلة من مادة الهدف لنفس الحجم من المحلول. اما من ناحية ارتفاع قمة الامتصاص لمحلول النحاس النانوي فتبين أن قمم الامتصاص لجسيمات النحاس النانوية عند الطاقة 500mJ أكبر من طاقة 300mJ ، و يعود السبب إلى تركيز الجسيمات النانوية في المحلول.



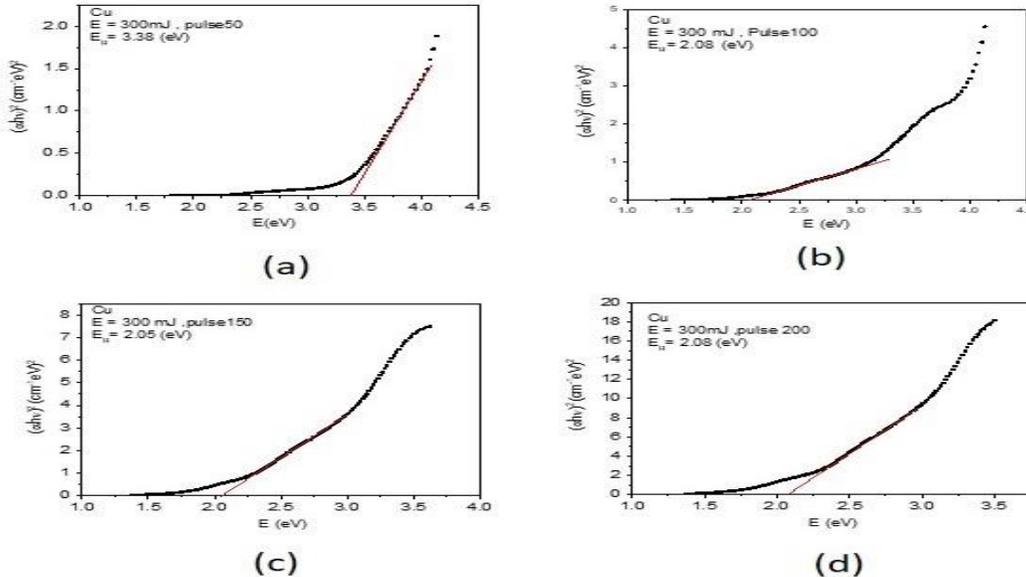
الشكل (5): يمثل امتصاصية المحلول النحاس دالة الطول الموجي للطاقة 300 mJ و (b) للطاقة 500 mJ

اما الشكل (6) فيمثل نفاذية المحلول مع نقصان الطول الموجي لجسيمات النحاس النانوية المحضرة ونلاحظ من الشكل ان النفاذية تقل بزيادة عدد نبضات الليزر لنفس حجم المحلول ويرجع ذلك الى نفس السبب وهو زيادة عدد الجسيمات بزيادة عدد النبضات.



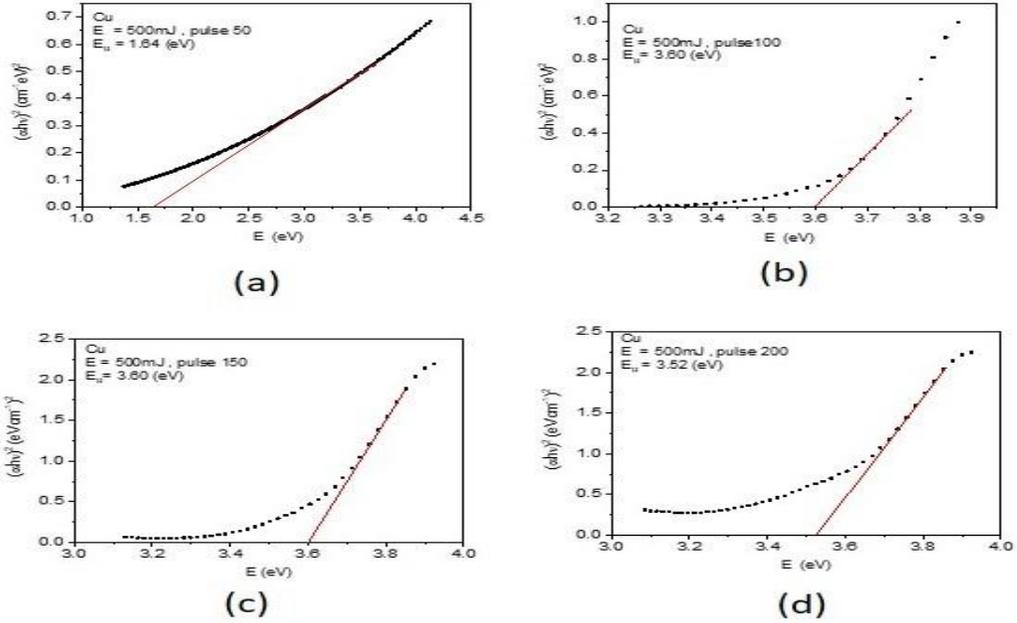
الشكل (6): يمثل نفاذية المحلول النحاس دالة الطول الموجي للطاقة 300 mJ و (b) للطاقة 500 mJ.

تتأثر فجوة الطاقة البصرية 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 (7) للطاقة 300mJ والشكل (8) للطاقة 500mJ نلاحظ من الشكلين بصورة عامة ان قيمة فجوة الطاقة تكون متقاربة تقريباً وبمعدل eV (2.05–3.38) لعينات الطاقة 300mJ و eV (1.64–360) للطاقة 500mJ وهذا منطقي كون الجسيمات النانوية هي جسيمات نحاس لجميع العينات. نلاحظ ايضا من صور المجهر الالكتروني النافذ تكون الجسيمات النانوية وباشكال ذات هيئة كروية في الغالب وبإحجام نانوية التركيب لمحلول النحاس كما في الشكل (9) .

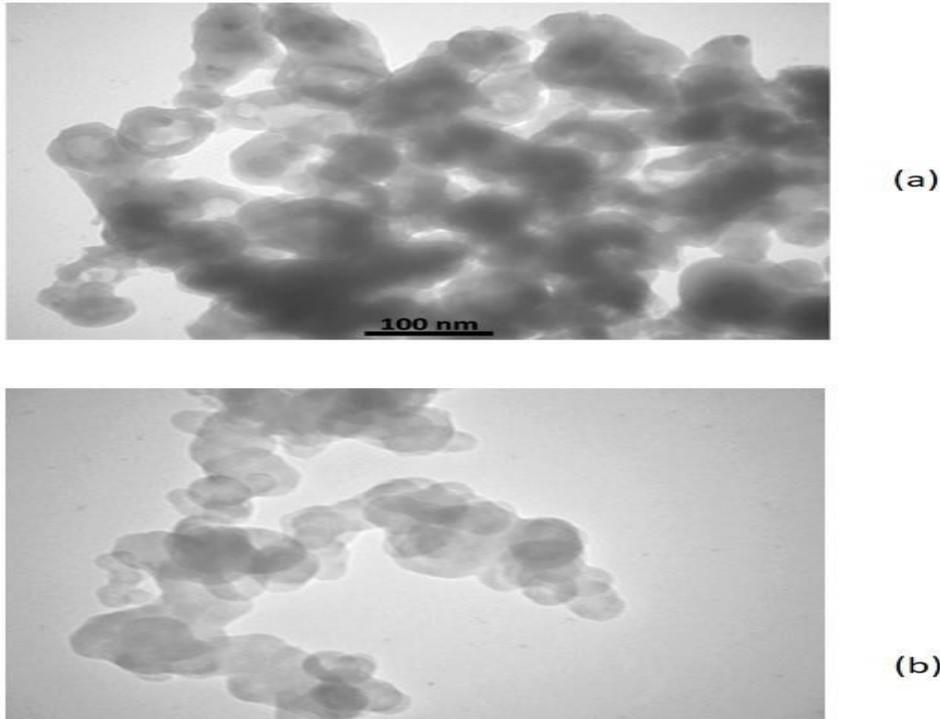


الشكل (7): العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون لجسيمات النحاس للطاقة 300 mJ

pulse= 200:(d) , pulse= 150: (c), pulse= 100: (b) , pulse=50:(a)



الشكل (8): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح للجسيمات النانوية للطاقة 500mj (a), pulse=50: (b), pulse= 100: (c), pulse= 150: (d), pulse= 200:



الشكل (9): صور المجهر الالكتروني النافذ TEM لمحلول النحاس النانوي (a) طاقة 300mj ، (b) طاقة 500mj

4. الاستنتاجات

استخدمت تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل لأول مرة في جامعة الموصل-كلية التربية للعلوم الصرفة 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 إذ نلاحظ تدرج لون المحلول نحو اللون الأبيض الغامق ونستنتج انه كلما زاد عدد نبضات الاستئصال زاد تدرج اللون بمعنى ان الجسيمات النانوية أصبحت اكثر كثافة. نلاحظ من قياسات طيف الاشعة فوق البنفسجية ان الطول الموجي لأقصى قمة يكون بحدود 258nm وهذا استدلال اخر على انه تم الحصول على جسيمات النحاس النانوية إذ ان مدى الطول الموجي لها يقع بين (250-260)nm. اما فيما يخص فجوة الطاقة تبين انها بحدود 2.74 eV ولجميع العينات المحضرة تقريبا.

5. Acknowledgements

The authors would like to thank the University of Mosul / College of Education for Pure Sciences for their facilities, which have helped to enhance the quality of this work.

6. References

- [1] N. Rajput, "Methods of preparation of nanoparticles a review". In J of Advances in Engineering & Technology", vol. 7 no. 6, 2015.
- [2] Bhushan, "Springer handbook of nanotechnology", 4th Edition. Springer, 2017.
- [3] N. M. Cameron, and M. E. Michell, "Nanoscale: issues and perspectives for the nano centur ", Wiley 2007.
- [4] K. Ban and S. Kocijancic, "Introducing topics on nanotechnologies to middle and high school curricula, " 2Nd World Conf. Technol. Eng. Educ., no. September, pp. 78–83, 2011.
- [5] M. Sh. Al-Iskandarani, "Nanotechnology", European Union, 2010, doi:10.2777/76945.
- [6] L. Filipponi, and D. Sutherl, "Nanotechnologies: principles, applications, implications and hands – on activities", European Union, 2013, doi:10.2777/76945.
- [7] Y. T. Kim, J. H. Han, B. H. Hong, and Y. U. Kwon, "Electrochemical Synthesis of CdSe quantum-Dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates, " Adv. Mater., vol. 22, no. 4, pp. 515–518, 2010, doi: 10.1002/adma.200902736.
- [8] M. Fang, W. M. Zeisberg, C. Condon, V. Ogryzko, A. Danchin, and U. Mechold, Degradation of nanoRNA is performed by multiple redundant RNases in Bacillus subtilis, " Nucleic Acids Res., vol. 37, no. 15, pp. 5114–5125, 2009, doi: 10.1093/nar/gkp527.
- [9] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, " Arab. J. Chem., vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [10] R. K. Goyal, "Nanomaterials and Nanocomposites, Synthesis, Techniques, and Applications, Properties, Characterization", Taylor & Francis Group CRC, 2018.
- [11] A. A. Ghassan, N. A. Mijan, and Y. H. Taufiq-Yap, "Nanomaterials: An Overview of Nanorods Synthesis and Optimization", 2019. doi: 10.5772/intechopen.84550.
- [12] N. Baig, I. Kammakam and W. Falath, "Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges", Issue 6, 2021, doi: 10.1039/D0MA00807A.
- [13] A. J. Aswad, S. J. Fathi, and R. M. S. Al-haddad, "Study optical and structural properties of copper oxide nanoparticles prepared by pulse laser ablation technology in (LC / MS) water Kirkuk University Journal / Scientific Studies (KUJSS) vol. 12, no. 1, pp. 17–29, 2017.
- [14] R. S. Rawat, "Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology, " J. Phys. Conf. Ser., vol. 591, no. 1, 2015, doi: 10.1088/1742-6596/591/1/012021.