

خواص نوری و ساختاری نانوذرات Cu / Cu_2O و CuO ساخته شده به روش کندگی لیزر تپی Ce:Nd:YAG

حسین دیزجقربانی اقدم، هاجر آزادی، مرضیه اسماعیلزاده و رسول ملک فر

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

چکیده - در این مقاله نانوذرات مس / اکسید مس (۱) به روش کندگی لیزر تپی Ce:Nd:YAG ساخته شدند و سپس به روش حرارت دهی در حضور اکسیژن نانوذرات سنتز شده تبدیل به نانوذرات اکسید مس (۲) شدند. نوع هدف، محیط کندگی و پارامترهای لیزری می توانند در ترکیب نانوذرات نهایی سنتز شده موثر باشند. صفحه مس خالص (۹۹/۹۸٪) در محیط آب تثبیت شده و در معرض تابش تپی هماهنگ اصلی لیزر Ce:Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، پهنای تپ ۸ نانوثانیه و نرخ تکرار ۱۰ هزار بار در ثانیه قرار داده شد. نتایج نشان می دهد تابش لیزری ۱۰۶۴ نانومتر روش مناسب و قابل انعطافی برای تهیه نانوذرات مس / اکسید مس (۱) در آب می باشد. روش حرارت دهی یک روش ساده برای تبدیل این نوع نانوذرات به اکسید مس (۲) می باشد. نانوذرات ساخته شده با روش های طیفسنجی جذب مرئی / فرابنفش ($UV-Vis$)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مشخصه یابی شدند. گاف نوار انرژی نانوذرات نیز تعیین شد. تصاویر SEM نشان داد که اندازه میانگین نانوذرات حدود ۴۵ نانومتر می باشد. طیف جذبی و الگوهای پراش XRD شکل گیری نانوذرات Cu / Cu_2O و نانوذرات CuO در نمونه را تأیید می کند.

کلید واژه- کندگی لیزر تپی، سربوم-نئودیمیوم-یاگ، نانوذرات مس / اکسید مس (۱)، اکسید مس (۲)

Optical and Structural Properties of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ and CuO NPs Synthesized by Ce:Nd:YAG Pulsed Laser Ablation

Hossein Dizajghorbani Aghdam, Hajar Azadi, Marzieh Esmaeilzadeh 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, copper / copper oxide (I) NPs have been fabricated by Ce:Nd:YAG pulsed laser ablation method and then the prepared NPs converted to copper oxide (II) NPs by heating in the presence of oxygen. Target type, ablation medium and laser parameters can have impact on the structure of the final synthesized NPs. A copper sheet (with 99.98% purity) was stabilized in deionized (DI) water 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. In this study, the results show that 1064 nm laser radiation is a convenient and flexible method for the preparation of copper / copper oxide (I) NPs in DI water. Heating technique is a simple way to convert these types of NPs to copper oxide (II). The synthesized NPs were characterized by UV-Visible absorption, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy SEM. The energy band gap of the nanoparticle was also determined. SEM analysis reveals that NPs have an average size of 45 nm. UV-Visible absorption spectra and XRD patterns confirm the formation of $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$ NPs and CuO NPs in the sample.

Keywords: Pulsed laser ablation, Ce:Nd:YAG , Copper / Copper Oxide (I) NPs, Copper Oxide (II)

۱- مقدمه

۱۰ هرتز استفاده شد. برای این منظور ورقه صفحه مس خالص (Sigma Aldrich ۹۹/۹۸٪) در یک ظرف حاوی آب دو بار یونیزه قرار داده شد حجم آب ۸ میلی لیتر و ارتفاع آن روی هدف ۲ میلیمتر تنظیم شد، پرتو لیزر به قطر ۲ میلیمتر و انرژی ۴۸۰ میلی ژول بر تپ توسط یک عدسی همگرا به فاصله کانونی ۱۰ سانتیمتر روی هدف متمرکز شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت تابش لیزری قرار داده شد. تصویر محلول نانوذرات در شکل ۱-b نشان داده شده است. در مرحله بعد محلول نانوذرات ساخته شده را داخل دستگاه سانتیفریوژ قرار داده و نرخ چرخش آن ۱۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به زمان چرخش ۲۰ دقیقه تنظیم شد. در این مرحله نانوذرات جمع آوری شده و داخل آون خلاء با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک گردید. در مرحله بعدی برای ساخت نانوذرات CuO این نانوذرات به مدت ۳۰ دقیقه درون کوره قرار داده شد. دمای کوره ۳۰۰ درجه سانتیگراد و نرخ افزایش و کاهش دمای کوره ۱/۲۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه تنظیم شد. برای اندازه گیری طیف جذبی ذرات در محدوده NIR-Vis-UV از طیف سنج PG مدل T80، پراش اشعه ایکس نمونه ها با دستگاه XRD فیلیپس مدل Xpert، برای اندازه گیری اندازه و ریخت شناسی (مورفولوژی) ذرات از دستگاه SEM شرکت فیلیپس مدل XL30 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

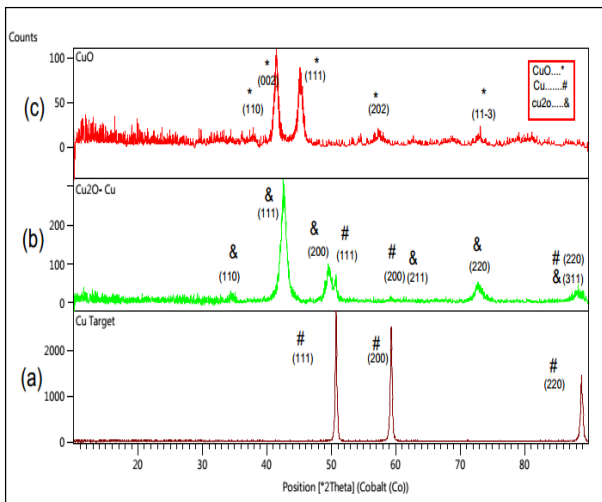
طیف جذبی نانوذرات به محض ساخته شدن گرفته شد و همانگونه که در شکل ۱ طیف جذبی نانوذرات Cu/Cu₂O و CuO نشان داده شده است. در شکل ۱-a، قله پلاسمونی نانوذرات مس (۱) در حوالی ۶۴۰ نانومتر به چشم می خورد همچنین قله اکسایتونی مربوط به نانوذرات اکسید مس (۱) در ۲۳۵ نانومتر شکل گرفته است. قله های نرمی که در ۲۷۵ تا ۳۴۵ مشاهده می شود مربوط به انتقال های بریلوئی در اکسید مس (۱) هستند [۸]. برای نانوذرات اکسید مس (۲) پیک پلاسمونی کاملاً از بین رفته و پیک اکسایتونی در ۲۷۵ نانومتر مشاهده می شود. این موضوع بیانگر تغییر فاز نانوذرات مس/اکسید مس (۱) به اکسید مس (۲) می باشد و دلیل آن می تواند اکسیداسیون حرارتی نانوذرات در اثر بالا رفتن دما باشد. شکل ۱-b نمونه محلول ساخته شده با

در سال های اخیر نانوذرات اکسید فلزی با توجه به خواص منحصر بفردی که در زمینه های اپتیکی، مغناطیسی، الکترونیکی، مکانیکی و فوتوکاتالیستی دارند، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱]. در این میان نانوذرات اکسید مس به خاطر اهمیت آنها در فناوری مدرن، دستیابی آسان به آنها، مقیاس پذیری، خواص ضدباکتریایی، ضد زنگ، خاصیت ابرآبدوستی، غیر سمی بودن و داشتن مقاومت الکتریکی بالا بسیار مورد توجه می باشد. نانوذرات اکسید مس نیم رسانای نوع-p بوده و گاف نواری آن در محدوده نور مرئی می باشد توجه به گاف نواری در محدوده مرئی می تواند کارایی فوتوکاتالیستی بالایی را در حضور نور طبیعی داشته باشد. تا کنون روش های مختلفی برای ساخت نانوذرات اکسید مس استفاده شده است. از میان این روشها، کندگی لیزری تپی بر روی یک هدف فلز مس در محیط مایع در سالهای اخیر قابل توجه محققان بوده است [۲-۵]. در این روش نانوذرات فلزاتی مانند مس بدون جدا شدن پسماند شیمیایی تولید می شوند و با کنترل مشخصات پرتو لیزر از جمله طول موج، فرکانس، اندازه لکه و شدت لیزر می توان به کنترل مشخصات نانوذرات پرداخت. نتایج تحقیقات نشان می دهد که اکسید مس (۱) و اکسید مس (۲) را می توان از محیط مایعی که دارای اکسیژن هستند به دست آورد. البته مقدار pH مایع و اندازه لکه لیزر می تواند فاز نانوذرات اکسید مس را از CuO به Cu₂O و بالعکس تغییر بدهد [۶-۷]. در این پژوهش برای ساخت نانوذرات Cu/Cu₂O، ورقه مسی خالص در محیط آب دوبار یونیزه شده، تحت تابش لیزر تپی Ce:Nd:YAG قرار گرفت. نانوذرات آماده شده با روش حرارت دهی، به نانوذرات CuO تبدیل شدند و در نهایت ویژگی های نوری و ساختاری نانوذرات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت و با روش های طیف سنجی جذب مرئی/فرابنفش (UV-Vis)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مشخصه یابی شدند.

۲- نحوه تهیه نانوذرات

برای ساخت نانوذرات Cu₂O از تپ پایه ۸ نانوثانیه لیزر Ce:Nd:YAG به طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و فرکانس تکرار

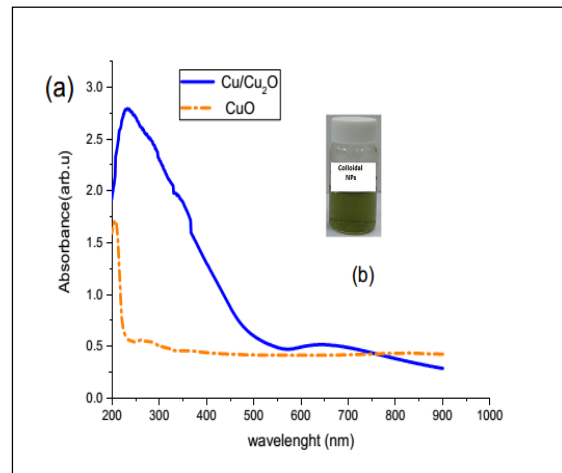
در شکل ۲ گاف نواری انرژی نانوذرات ساخته شده، رسم شده است که به کمک رابطه تاک [۹] محاسبه شده است. همانگونه که دیده می شود گاف نواری انرژی نانوذرات با حرارت دادن از 2.5 eV به 5.5 eV افزایش یافته است و دلیل آن می تواند تغییر فاز و افزایش اندازه نانوذرات در اثر چسبندگی در اثر دمای بالا و در نتیجه بزرگ شدن نانوذرات باشد. الگوی پراش اشعه X ورقه مسی بعنوان هدف و نانوذرات ساخته شده (استفاده از PDF کارت های، 04-0836 48- 1548 78-2076) در آب تحت تابش لیزر تپی با انرژی 480 mW هر تپ در شکل ۳ نشان داده شده است که این الگو بعد از آماده سازی و خشک کردن سوسپانسیون در آن خلا به مدت ۶ ساعت در دمای 40°C درجه سانتیگراد گرفته شد.



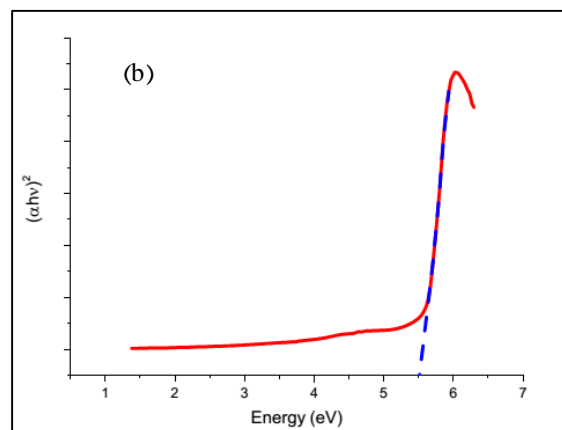
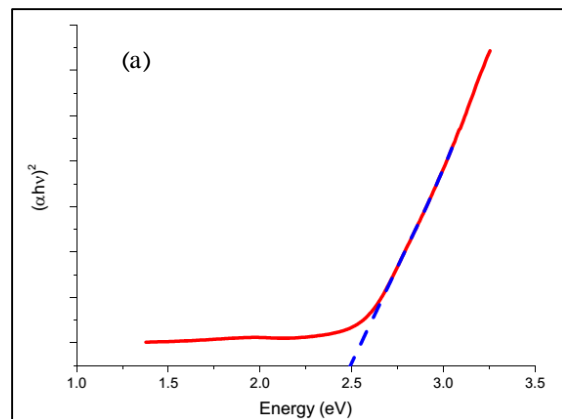
شکل ۳: طیف پراش اشعه X (a) ورقه مس خالص (b) نانوذرات CuO و (c) نانوذرات Cu/Cu₂O ساخته شده، با لیزر تپی

صفحات بلوری و قله های مربوط به Cu/Cu₂O در شکل ۳ b- نشان می دهند که نانوذرات دارای دو فاز مس و اکسید مس (۱) می باشند. شکل ۳- c نیز، فاز بعد از حرارت دهی در دمای 300°C درجه سانتیگراد نانوذرات ساخته شده با لیزر تپی در مرحله قبلی (Cu/Cu₂O) را نشان می دهد و بیانگر این مسئله هست که این نوع نانوذرات با توجه به پایداری کم نانوذرات مس و اکسید مس (۱) با افزایش دما به نانوذرات پایدارتر اکسید مس (۲) تبدیل می شوند. به این صورت که ابتدا نانوذرات مس به اکسید مس (۱) و در نهایت به نانوذرات مس (۲) تغییر فاز می دهند. همچنین برای تعیین شکل، اندازه و توزیع نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کمک گرفته شد. در شکل ۴ که مربوط به تصاویر SEM است همانگونه که دیده می شود شکل نانوذرات کروی بوده و میانگین اندازه نانوذرات

لیزر تپی در آب دوبار یونیزه شده می باشد که رنگ سبز زیتونی دارد.



شکل ۴: (a) طیف جذبی نانوذرات Cu/Cu₂O و نانوذرات CuO (b) رنگ زیتونی محلول نانوذرات ساخته شده با کندگی لیزر تپی



شکل ۵: (a) گاف نواری انرژی نانوذرات Cu/Cu₂O و (b) نانوذرات CuO ساخته شده با کندگی لیزر تپی

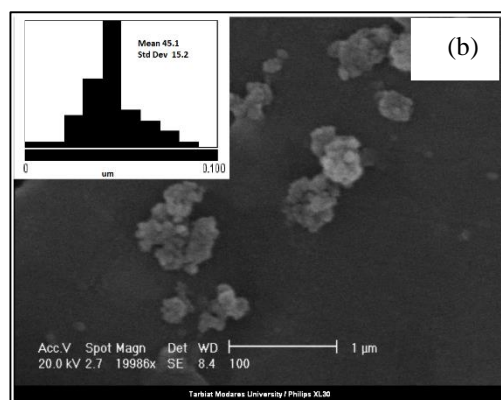
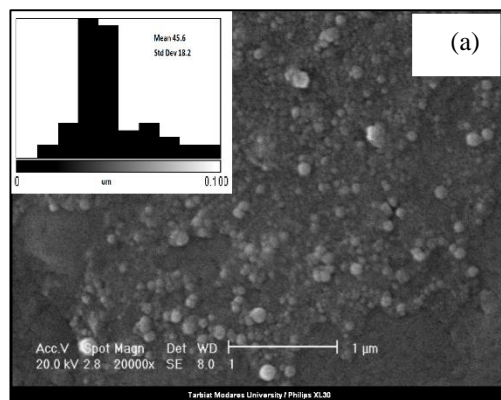
پارامترهای لیزری و همچنین پارامترهای محیطی می توان اندازه و ساختار نانوذرات را کنترل کرد.

Cu/Cu₂O حدود ۴۵ نانومتر می باشد و میانگین اندازه نانوذرات CuO نیز حدود ۵۵ نانومتر بوده که در شکل به صورت توده هایی بزرگتر از ۵۵ نانومتر دیده می شوند.

-۱

مراجع

- [1] S.C. Singh, R.K. Swarnkar and R. Gopal, J. Nanosci. Nanotech. 1 (2009) 9
- [2] Peisheng Liu, Hao Wang, Xiaoming Li, Muchen Rui and Haibo Zeng, RSC Adv., 2015, 5, 79738
- [3] R K SWARNKAR, S C SINGH and R GOPAL, MS received 23 June 2009
- [4] Sinan A. Abdulateef, M. Z. MatJafri, A. F. Omar, Naser M. Ahmed, Shrook A. Azzez, Issam M. Ibrahim, and Batool E. B. Al-Jumaili, AIP Conference Proceedings 1733, 020035 (2016);
- [5] Hui He, Jing Dong, Kai Li, Min Zhou, a Weiwei Xia, a Xiaoshuang Shen., Jiurong Han, a Xianghua Zeng, and Weiping Cai, RSC Adv, 2015, 5, 19479
- [6] M.A. Gondal, Talal F. Qahtan, M.A. Dastageer, Tawfik A. Saleh, Yasin W. Magand, D.H. Anjum, Applied Surface Science 286 (2013) 149-155
- [7] A. Nath and A. Khare, J. Appl. Phys. 110, 043111 (2011);
- [8] A. Nath, A. Khare, Size induced structural modifications in copper oxide nanoparticles synthesized via laser ablation in liquids, J. Appl. Phys. 110 (2011) 043111 media" RSC Advances, 2015, 5, 79738
- [9] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, Phys. Status Solidi 15 (1966) 627-633.



شکل ۴: تصاویر SEM و توزیع نانوذرات مربوط به (a) Cu/Cu₂O و (b) نانوذرات CuO

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از لیزر تپی ۱۰۶۴ نانومتر لیزر Ce:Nd:YAG و به روش کندگی لیزری مبادرت به ساخت نانو کامپوزیت Cu/Cu₂O در آب دی یونیزه شد. سپس با استفاده از این نانوذرات و افزایش دمای آن در معرض اکسیژن و در نتیجه ی تسریع اکسیداسیون نانوذرات کم پایدار مس و اکسید مس (۱)، نانوذرات پایدار CuO شکل گرفتند. خواص ساختاری، اپتیکی و همچنین اندازه نانوذرات با دو دستگاه متفاوت مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد، از لیزر تپی ۱۰۶۴ نانومتر می توان برای ساخت نانو ذرات مس / اکسید مس (۱) استفاده کرد. استفاده از آب دی یونیزه به عنوان محیط کندگی که منجر به اکسایش نانوذرات می شود، می تواند محیط مناسبی را برای ساخت نانوذرات اکسیدی مس فراهم آورد. با تغییر