بررسی خواص نوری نانوذرات اکسید مس (۲) سنتز شده از طریق کندگی لیزری

هاجر آزادی، حسین دیزجقربانی اقدم، مرضیه اسماعیل زاده 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 خواص ساختاری و نوری نانوذرات اکسید مس (۲) سنتز شده از طریق کندگی لیزری در مایع مورد بررسی قرار گرفته است. نانوذرات به وسیله کندگی ورقه مس خالص در محلول آب اکسیژنه *vol%* ۱۰، به عنوان محیط اکسیدکننده، و با استفاده از هماهنگ اصلی لیزر *Ce:Nd:YAG* با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، پهنای تپ ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار ۱۰ هرتز و انرژی *mJ/pulse* ۳۵۰ سنتز شده‌اند. زمان تابش‌دهی ۳۰ دقیقه بود. فاز و ساختار بلوری نمونه از طریق پراش پرتو ایکس (*XRD*)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه (*FTIR*) و رامان بررسی شده است. الگوی *XRD* وجود دو فاز *Cu/CuO* را در ماده تولید شده نشان می‌دهد. طیف‌های *FTIR* و رامان تشکیل نانوذرات *CuO* را تایید می‌کنند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (*FESEM*) سنتز نانوساختارهای پولکی شکل را نشان می‌دهد. بررسی طیف جذب مرئی/فرابنفش (*UV-Visible*) نشان‌دهنده گاف انرژی حدود *eV* ۲/۲ برای ماده سنتز شده است. نانوذرات سنتز شده با توجه به دارا بودن گاف انرژی مرئی می‌تواند یک فوتوکاتالیست ایده آل برای جذب نور خورشید در کاربردهای مختلف باشد.

کلید واژه- کندگی لیزری، سریوم –نئودیمیوم- یاگ، اکسید مس (۲)، آب اکسیژنه

Investigation of optical properties of laser ablated copper (II) oxide nanoparticles

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

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

Abstract- In this paper, structural and optical properties of copper (II) oxide nanoparticles, synthesized by pulsed laser ablation in liquid, have been investigated. Nanoparticles have been synthesized using ablation of pure copper in 10 vol% hydrogen peroxide solution, as an oxidizing media, using the fundamental wavelength (1064 nm) of a pulsed Ce:Nd:YAG laser with 10 ns pulse duration operated at a repetition rate of 10 Hz and laser pulse energy of 350 mJ/pulse. The ablation time was 30 minutes. Phase and crystalline structure of the sample were studied with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. XRD pattern indicates that the product material is in two phases (Cu/CuO). FTIR and Raman spectra confirm the formation of CuO nanoparticles. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) image of the sample shows synthesis of flake-like nanostructures. The UV-Vis absorption investigation shows that the synthesized material has a band gap of about 2.2 eV. The visible band gap energy makes the product material an ideal photocatalyst to harvest solar radiation for various applications.

Keywords: Laser ablation, Ce: Nd: YAG, Copper Oxide (II), Hydrogen peroxide

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]

۱- مقدمه

اکسیدهای فلزی، با توجه به کاربردهای وسیعی که در زمینه‌های مختلف مانند ابزارهای ذخیره‌سازی مغناطیسی، تبدیل انرژی خورشیدی، الکترونیک و کاتالیزور دارند، مورد توجه هستند. از طرفی نانوساختارهای اکسید فلزی، با توجه به نسبت سطح به حجم بالا و خواص فیزیکی منحصر بفردی که از خود نشان می‌دهند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این میان اکسیدهای مس به دلیل در دسترس بودن و سمی نبودن و زیست سازگار بودن آنها انتخاب مناسبی به شمار می‌روند [۱].

اکسید مس (۲) (CuO) یک نیم‌رسانای ذاتی نوع p با ساختار تک‌میلی و گاف انرژی (E_g) باریک ۱/۲ الکترون ولت می‌باشد. نانوذرات این اکسید فلزی، با توجه به جذب بالای نور مرئی، در کاربردهای تبدیل انرژی خورشیدی، کاتالیزور نوری، خاصیت ضدمیکروبی و ضدعفونی کنندگی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲،۳]. روش‌های مختلفی مانند: الکوترمال [۴]، الکترونشست [۵]، رسوب بخار شیمیایی [۶]، و ... برای ساخت نانوذرات CuO به کار گرفته شده است.

روش کندگی لیزر تپی در مایعات یک روش سنتز تمیز برای تولید مواد با خلوص بالا و بدون ایجاد پسماندهای مضر می‌باشد. نتیجه برهم‌کنش تپ لیزر با ماده، تبخیر آن، کنده‌شدن اتم‌ها و یون‌ها، تشکیل و انبساط پلاسما و در نهایت سنتز نانوذراتی با شکل، توزیع اندازه و تراکم ذرات قابل کنترل با بهینه کردن برخی پارامترهای مؤثر می باشد.

در این پژوهش نانوذرات CuO، با روش کندگی لیزر تپی بر روی ورقه مسی خالص در محلول آب اکسیژنه (H_2O_2) ۱۰ درصد، تحت تابش با طول موج ۱۰۶۴ nm لیزر تپی Ce:Nd:YAG سنتز شدند و ویژگی‌های نوری و ساختاری آنها بررسی شد.

۲- روش ساخت نانوذرات و مشخصه‌یابی

برای ساخت نانوذرات ورقه مس خالص ٪۹۹/۹۸ به عنوان هدف در یک ظرف حاوی ۸ میلی‌لیتر محلول آب اکسیژنه ۱۰ vol% قرار داده شد. پرتو لیزر Ce:Nd:YAG به طول موج ۱۰۶۴ nm و فرکانس ۱۰ Hz و زمان تپ ۱۰ نانوثانیه و انرژی ۳۵۰ mJ بر هر تپ توسط یک عدسی همگرا به فاصله کانونی ۱۰ سانتیمتر روی هدف متمرکز شد. بعد از ۳۰ دقیقه تابش لیزری محلول کلوئیدی نارنجی رنگی به دست آمد. محلول به دست آمده ۲۴ ساعت در دمای اتاق و زیر هود خشک شد و پودر حاصل به منظور مشخصه‌یابی استفاده شد.

روش‌های طیف‌سنجی جذب مرئی/ فرابنفش (UV-Visible)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، رامان، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده استفاده شدند. برای بررسی طیف جذبی نمونه‌ها از طیف-سنج PG Instruments UV-Vis مدل +T80 استفاده شد. بررسی ساختار فازی به وسیله پراش اشعه ایکس با دستگاه XRD فیلیپس مدل Xpert انجام شد. الگوی پراش با لامپ کبالت با طول موج ۱/۷۸۸۹۷ در محدوده زاویه ۱۰ تا ۹۰ و با اندازه گام ۰/۰۲ به دست آمد. نوع پیوندهای تشکیل شده و ساختار مولکولی نیز با استفاده از طیف FTIR به دست آمده از طیف‌سنج مدل Shimadzu 4300 و طیف رامان به دست آمده از طیف‌سنج رامان مدل Almega Thermo Nicolet بررسی شد. همچنین به منظور تعیین ریخت‌شناسی (مورفولوژی) ذرات از دستگاه FESEM مدل MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد.

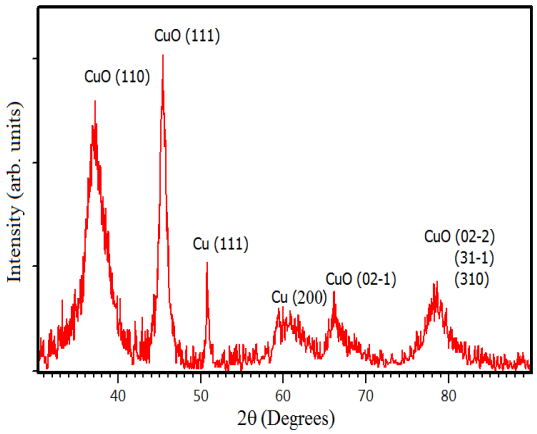
۳- نتایج و بحث

بررسی الگوی پراش اشعه X برای شناسایی فاز و ساختار بلوری ماده سنتز شده بر روی پودر حاصل از نمونه انجام شد. شکل ۱ الگوی پراش اشعه X پودر حاصل از نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد که با الگوی استاندارد ۰۸۳۶-۰۰۴-۰۰ مربوط به مس و ۱۵۴۸-۰۴۸-۰۰ مربوط به اکسید مس هم‌خوانی دارد و بیانگر وجود دو فاز مس و اکسید مس (۲) در ماده سنتز شده می‌باشند. فاز CuO با ساختار تک‌میلی و صفحات اصلی (۰ ۱ ۱) و (۱ ۱ ۱) واقع در زوایای 38° و 45° و فاز Cu با ساختار مکعبی و صفحات اصلی (۱ ۱ ۱) و (۰ ۰ ۲) واقع در زوایای 51° و 59° قابل شناسایی است. کاهش قابل توجهی در قله‌های مربوط به صفحات (۱- ۱ ۱) و (۲ ۰ ۰) اکسید مس دیده می‌شود. حذف این قله‌ها می‌تواند ناشی از ساختارهای نانوصفحه ای نمونه باشد. پهن‌شدگی قله‌های الگوی پراش نشان‌دهنده کوچک بودن

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

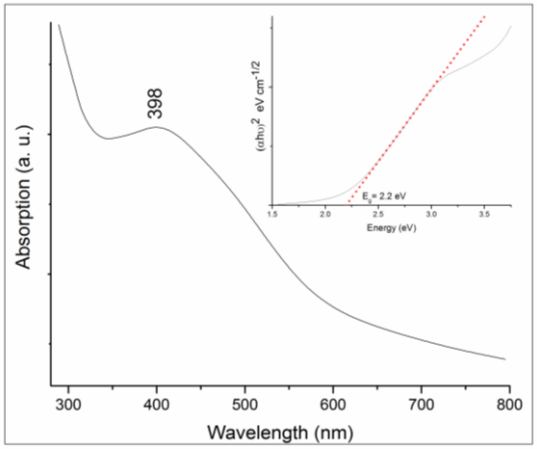
[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]

میانگین اندازه بلورک‌ها در نمونه است.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X نانوذرات ساخته شده با لیزر تپی

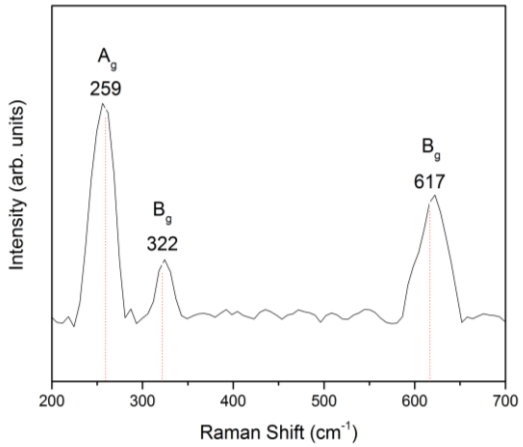
در واقع زمانی که باریکه لیزری به ورقه مس برخورد می‌کند، دمای سطح مس بالا می‌رود به طوری که خروج توده پلاسمایی از سطح آن اتفاق می‌افتد. وجود مایع محصور کننده (محلول H_2O_2) باعث افزایش دما و فشار توده پلاسما می‌شود و محیط مناسبی برای واکنش‌های شیمیایی بین ذرات کنده شده و مایع اکسیدکننده فراهم می‌کند. همان‌طور که الگوی XRD تایید می‌کند، محصول این واکنش‌ها نانوذرات کامپوزیتی Cu/CuO هستند.



شکل ۲: طیف جذب UV-Vis نمونه و منحنی $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب $h\upsilon$

طیف جذبی نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف جذبی نانوذرات دارای پیکی در ۳۹۸ nm است، که مربوط به پیک مشخصه نانوذرات CuO می‌باشد. با استفاده از طیف جذبی و روش تاوک نمودار $(\alpha h\upsilon)^2$ بر حسب $(h\upsilon)$ برای نانوذرات رسم شده است. محل تقاطع خط مماس بر بخش خطی این منحنی با محور x، که با روش برون‌یابی به دست آمده است، گاف انرژی ۲/۲ eV را برای نانوذرات سنتز شده نشان می‌دهد. گاف انرژی نانوذرات با توجه به آثار کوانتومی ناشی از اندازه بزرگ‌تر از گاف انرژی ماده حجمی است.

برای بررسی ساختار تشکیل شده طیف رامان نمونه ثبت و ضبط شد. شکل ۳ طیف رامان به دست آمده را نشان می‌دهد. نانوذرات CuO سنتز شده دارای سلول واحد با ساختار تک‌میلی و متعلق به گروه فضایی C_{2h}^6 می‌باشد. این ساختار دارای ۹ مد فونونی نوری با عناصر تقارنی $4A_u+5B_u+A_g+2B_g$ است، که در بین آنها تنها سه مد A_g+2B_g که دارای تقارن ارتعاشی بالایی می‌باشند حساس به طیف‌سنجی رامان هستند.[۷] در طیف رامان به دست آمده پیک ۲۵۹ cm^{-1} مربوط به مد A_g و پیک‌های cm^{-1} ۳۲۲ و ۶۱۷ مربوط به مدهای B_g هستند، ولی هیچ‌گونه مد مربوط به ساختار Cu_2O مشاهده نمی‌شود.

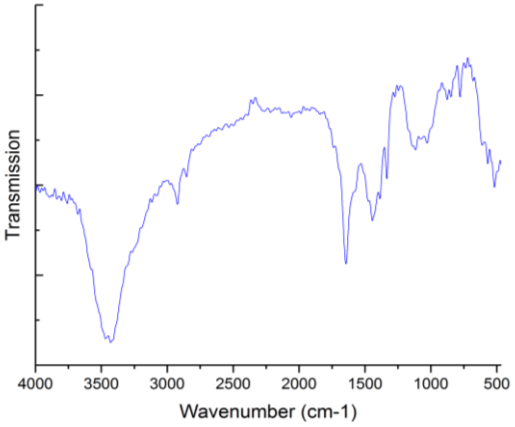


شکل ۳: طیف رامان به دست آمده از نانوذرات سنتز شده

برای تایید تشکیل CuO طیف FTIR نمونه از cm^{-1} ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ گرفته شد. طیف FTIR حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های cm^{-1} ۴۴۳، ۵۱۳ و ۵۷۶ پیک‌های مشخصه CuO مربوط به ارتعاشات کششی Cu-O هستند. پیک‌های حاصل در محدوده cm^{-1} ۱۴۰۰ مربوط به ارتعاشات خمشی O-H- است که بر سطح نانوذرات جذب شده‌اند و در محدوده cm^{-1} ۱۶۰۰ به دلیل گروه هیدروکسیل هستند [۸].

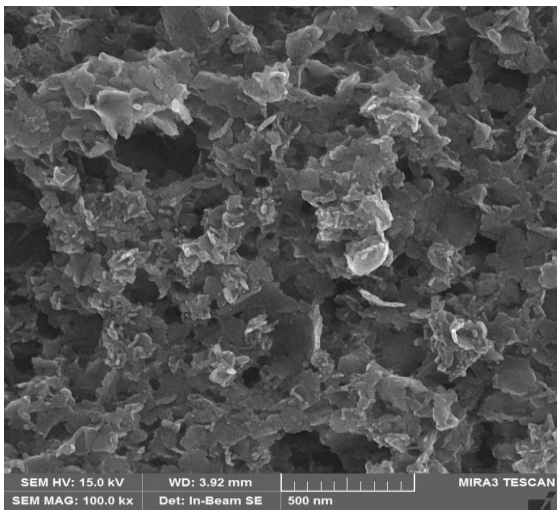
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]



شکل ۴: طیف FTIR به دست آمده از نانوذرات سنتز شده در ناحیه طیفی cm^{-1} ۴۰۰۰- ۴۰۰

ریخت‌شناسی نمونه آماده‌شده با استفاده از FESEM بررسی شد. شکل ۵ تصویر FESEM نمونه سنتز شده در مقیاس ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. این تصویر نشانگر سنتز نانوذرات با ریخت‌شناسی پولکی شکل است، به طوری که نانو ورق‌های کوچک و با ابعاد مختلف تشکیل شده‌اند. این نانوپولک‌ها پیچ‌خورده و به طور تصادفی مرتب شده‌اند.



شکل ۵: تصویر FESEM نانوذرات سنتز شده

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات اکسید مس با استفاده از طول موج ۱۰۶۴ نانومتر لیزر تپی Ce:Nd:YAG و به روش کندگی لیزری در محلول آب اکسیژنه 10%، به عنوان محیط اکسیدکننده، سنتز شدند. تصویر FESEM نشان دهنده پولک‌شکل بودن نانوذرات سنتز شده می‌باشد. الگوی XRD تشکیل دو فاز Cu و CuO را تایید می‌کند. این نانوذرات دارای پیک جذب در ۳۹۸ nm و گاف انرژی ۲/۲ eV می‌باشند. طیف FTIR دارای سه پیک مشخصه مربوط به ارتعاشات کششی و طیف رامان نیز دارای سه پیک مربوط به مدهای فونونی حساس به طیف سنجی رامان CuO می‌باشد و هر دو تشکیل CuO را تایید می‌کنند. بنابراین، روش کندگی لیزر تپی در محلول H_2O_2 می‌تواند به عنوان روشی تمیز، ساده و تک مرحله‌ای برای سنتز نانوذرات اکسید مس با گاف انرژی مرئی به کار رود.

مراجع

[1] H. Wang, J. Z. Xu, J. J. Zhu, and H. Y. Chen, “Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation”, J. Cryst. Growth, Vol. 244, No. 1, pp. 88–94, 2002.

[2] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, and S. Yang, “CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications”, Prog. Mater. Sci., Vol. 60, No. 1, pp. 208–237, 2014.

[3] D. Das, B. C. Nath, P. Phukon, and S. K. Dolui, “Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles”, Colloids Surfaces B Biointerfaces, Vol. 101, pp. 430–433, 2013.

[4] A. El-Trass, H. Elshamy, I. El-Mehasseb, and M. El-Kemary, “CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids”, Appl. Surf. Sci., Vol. 258, No. 7, pp. 2997–3001, 2012.

[5] T. Theivasanthi, and M. Alagar, “X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder”, Archives of Physics Research, Vol. 1, No. 2, pp. 112-117, 2010.

[6] V. Petkov, T. Ohta, Y. Hou, and Y. Ren, “Atomic-scale structure of nanocrystals by high-energy X-ray diffraction and atomic pair distribution function analysis: Study of FexPd 100-x(x = 0, 26, 28, 48) nanoparticles”, J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 2, pp. 714–720, 2007.

[7] G., Kliche, and Z. V. Popovic, “Far-infrared spectroscopic investigations on CuO”, Phys. Rev. B, Vol. 42, No. 16, pp. 10060–10066, 1990.

[8] R. A. Nyquist, and R. O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: infrared spectra of inorganic compounds*, Academic press, 2012.

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-04]