جمهورية العراق وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة ديالى كلية العلوم قسم الفيزياء



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكب جسيمات الذهب والنحاس النانوية المحضرة بطريقة الليزر النبضي في السائل رسالة مقدمة الى مجلس كلية العلوم _جامعة ديالى هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء من قبل من قبل بالوريوس علوم فيزياء 2006 باشراف أ.م.د جاسم مجد منصور

2022م

\$1444

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research University of Diyala College of Science Department of Physics



Study of some physical properties of a composite of gold and copper nanoparticles prepared by the pulsed laser method in liquid

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science- University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics

By

Yusra Ali Hussein

B. Ed. in Physics (2006)

Supervised By

Assist. Prof. Dr.

Jassim M. Mansour

2022 AD

1444AH

بسم الله الرحمن الرحيم ((هُوَ اللَّهُ الخالِقُ البَارِئُ المُصوِّرُ لهُ الأسماءُ الحُسنى يُسبِّحُ لَهُ ما في السَّمواتِ والأرض وهُوَ الْعَزِيزُ الْحَكِيم))

صدق الله العظيم

سورة الحشر الآية (٢٤)

الإهداء

الى معلم الانسانية وملهمها ورسولها الكريم مجدا ﷺ . الى من شاركني افراحي ،احزاني،امالي واحلامي زوجي الغالي . الى من كان لي فخرا وعزا ورفعة ابي العزيز . الى من بدعائها انفتحت لي ابواب المعرفة والعلم، الى اكبر قلب في الكون امي الحنونة . الى كل دمعة ذرفتها عيون طفلتي الصغيرة مريم في غيابي الى نور عيني زهراء وايات الى كل من ساندني ووقف بجانبي اخوتي واخواتي

يسرى على حسين

شكر وإمتنان

الحمد لله ربِّ العالمين الذي هدانا بنوره وغمرني بنعمته، والصلاة والسلام على أفضل خلقه سيدنا محد (ﷺ) وعلى آله الطيبين الطاهرين وصحبه الأخيار ، وبعد:

الحمد لله الذي أهتديت الى جادة العلم والبحث، ووفقني لإنجاز هذا البحث في ظروف لا تخف قساوتها على أحد، ولا يسعني في ختام جهدي المتواضع هذا، إلا أن وأوجه جزيل الشكر الى كلية العلوم جامعة ديالى و لرئاسة قسم (الفيزياء) لما قدموه لي من تسهيلات

و أقدم بالغ شكري وعظيم إمتناني إلى أستاذي الفاضل الدكتور جاسم محد منصور لتفضله مشكورًا على اعباء الإشراف ، ودعمه العلمي والمعنوي لي طوال إعداد هذا البحث، داعيةً الله تعالى أن يحفظه ويمد في عمره واقدم جزيل شكري وامتناني تقديري الى الاخ والزميل الاستاذ نبيل خليل لمده يد العون طيلة فترة البحث

ومسك الختام أتوجه بخالص شكري إلى والدي ووالدتي وزوجي الغالي والاستاذ الحقوقي علي رحيم واخوتي محد واحمد وعباس وحيدر واخواتي الغاليات رغدة وسوسن ومنيرة ونداء وضحى ولمياء ومها والعزيزة ام دانيا.

و عذرًا لمن فاتني ذكر أسمائهم إن كان معروفًا للجميع فلن يُنِسى ما حييت. مع دعائي للجميع بالتوفيق والنجاح

يسرى

المحتويات

| الصفحة | المواضيع | الفقرة |
|--------|---------------------------------|---------|
| Ι | المحتويات | |
| VI | قائمة الأشكال | |
| XIII | قائمة الجداول | |
| XI | قائمة الرموز | |
| XIV | قائمة المختصر ات | |
| XV | الخلاصة | |
| | الفصل الاول | |
| | المقدمة والدراسات السابقة | |
| 1 | المقدمة | (1-1) |
| 1 | تقنية النانو | (2-1) |
| 1 | علم النانو | (3-1) |
| 2 | مواد النانوية | (4-1) |
| 2 | جسيمات النانوية | (1-4-1) |
| 3 | المتراكبات النانوية | (2-4-1) |
| 3 | تصنيف الجسيمات النانوية | (5-1) |
| 4 | خصائص المعدن النانوي | (6-1) |
| 7 | سبيكة الذهب-النحاس | (7-1) |
| 7 | طور تصنيع سبائك(Au-Cu) النانوية | (a-7-1) |
| 8 | الدر اسات السابقة | (8-1) |
| 14 | الهدف من الدر اسة | (9-1) |
| | الفصل الثاني | |
| | الجزء النظري | |
| 15 | المقدمة | (1-2) |
| 16 | تحضير الجسيمات النانوية | (2-2) |
| 17 | تقنية من الأعلى الى الأسفل | (1-2-2) |
| 17 | تقنية من الأسفل الى الأعلى | (2-2-2) |
| 17 | طرق تحضير السبائك | (3-2) |
| 18 | طريقة الأختزال المشترك | (a-3-2) |
| 18 | طريقة الأستبدال الكلفاني | (b-3-2) |

| 19 | طريقة النمو بالبذور | (c-3-2) |
|----|---|---------|
| 19 | طريقة الاستئصال بالليزر النبضى | (d-3-2) |
| 21 | آلية الاستئصال بالليزر | (4-2) |
| 21 | الحرارة الناجمة عن الليزر | (1-4-2) |
| 22 | الغليان الأنفجاري | (2-4-2) |
| 22 | المادة المتبخرة وتكوين البلازما | (3-4-2) |
| 23 | طور التقشير الصلب | (4-4-2) |
| 24 | طور الرش المهيدرو ديناميكي | (5-4-2) |
| 24 | التشظية(طرد) الجسيمات | (6-4-2) |
| 24 | التنوي والتكاثف | (7-4-2) |
| 25 | التكتل(النمو) التخثر | (8-4-2) |
| 25 | معلمات طريقة التشظي بنبضات الليزر في السائل | (5-2) |
| 25 | معلمات الليزر | (1-5-2) |
| 27 | الدقائق النانوية في المحاليل | (6-2) |
| 27 | الغرويات | (1-6-2) |
| 27 | المحاليل النانوية | (2-6-2) |
| 27 | رنين البلازمون السطحي | (7-2) |
| 29 | الخصائص التركيبية | (8-2) |
| 29 | المجهر الالكتروني النافذ | (1-8-2) |
| 30 | المجهر الالكتروني الماسح | (2-8-2) |
| 32 | مطيافية تشتت الطاقة | (3-8-2) |
| 32 | تقنية حيود الاشعة السينية | (4-8-2) |
| 33 | الخصائص البصرية | (9-2) |
| 34 | التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية | (1-9-2) |
| 35 | مطيافية الامتصاص الذري | (2-9-2) |
| 35 | تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا | (3-9-2) |
| | الفصل الثالث | |
| | الجزء العملي | |
| 38 | المقدمة | (1-3) |
| 40 | ليزر الند ميوم _ياك | (2-3) |
| 41 | الهدف | (1-2-3) |
| 43 | تحضير المحاليل الغروية النانوية | (2-2-3) |

| 45 | تهيئة القواعد الزجاجية | (3-2-3) |
|----|---|---------|
| 45 | اجهزة القياس التركيبية والبصرية | (3-3) |
| 45 | قياس فلورة الاشعة السينية للاهداف المحضرة | (1-3-3) |
| 46 | قياس حيود الاشعة السينية | (2-3-3) |
| 46 | قياس المجهر الالكتروني الباعث للمجال | (3-3-3) |
| 47 | مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية | (4-3-3) |
| 48 | قياس مطيافية الامتصاص الذري | (5-3-3) |
| 49 | تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا | (6-3-3) |
| 49 | تحضير المتراكب النانوي للذهب وأوكسيد النحاس | (4-3) |
| | الفصل الرابع | |
| | النتائج والمناقشة | |
| 51 | المقدمة | (1-4) |
| 51 | الخصائص التركيبية | (2-4) |
| 51 | نتائج فحص (XRF) لاهداف الذهب والنحاس قبل الاستئصال | (1-2-4) |
| 52 | نتائج حيود الاشعة السينية لجسيمات الذهب ذات التراكيب النانوية (Au) | (2-2-4) |
| 54 | حيود الاشعة السينية لمتراكب الذهب _أكسيد النحاس النانوية | (3-2-4) |
| 56 | فحص المجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM) | (3-4) |
| 56 | نتائج فحص المجهر الالكتروني الماسح لجسيمات متراكبات الذهب النانوية | (1-3-4) |

| 56 | نتائج فحص المجهر الالكتروني الماسح لجسيمات متراكب(الذهب _ أوكسيد النحاس) | (2-3-4) |
|----|---|---------|
| 65 | نتائج فحص المجهر الالكتروني النافذ | (4-4) |
| 70 | نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة لمتراكب الذهب وأوكسيد النحاس النانوي | (5-4) |
| 78 | الخواص البصرية | (6-4) |
| 78 | نتائج طيف الامتصاص الذري | (1-6-4) |
| 79 | نتائج طيف الامتصاصية | (2-6-4) |
| 85 | نتائج قياس جهد زيتا | (7-4) |
| 94 | نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي للجسيمات النانوية طبقا للحجم | (8-4) |
| 95 | الاستنتاجات | (9-4) |
| 96 | التوصيات | (10-4) |
| | المصادر | |

| الصفحة | العنوان | رقم الشكل |
|--------|--|-----------|
| 3 | تقسيم المادة النانوية من حيث الابعاد | (1.1) |
| 5 | التركيب البلوري للذهب | (2-1) |
| 6 | التركيب البلوري للنحاس | (3-1) |
| 8 | مخطط طور المرحلة للسبيكة النانوية | (4-1) |
| 16 | يوضح منظومة الاستئصال بالليزر | (1-2) |
| 20 | I تفاعل الليزر مع السائل (II) استئصال نبضات الليزر من الهدف (III) تفاعل السائل الساخن مع الهدف (IV) توليد منتجات من الهدف (V)تفاعل منتجات من الهدف (VI() التفاعل بين النواتج السائلة | (2-2) |
| 23 | مراحل تكوين البلازما المتولدة من نبضات الليزر | (3-2) |
| 29 | a) تفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الضوء (b) شدة جسيم ثنائي القطب (c) الأشعاع الرباعي للجسيمات النانوية | (4-2) |
| 30 | المجهر الالكتروني النافذ | (5-2) |
| 31 | رسم تخطيطي لجهاز المجال الالكتروني الماسح | (6-2) |
| 32 | حيود الأشعة السينية | (7-2) |
| 34 | اطياف الامتصاص لجسيمات الذهب النانوية | (8-2) |
| 36 | مخطط توضيحي لتشتت الضوء الديناميكي (DLS) حيث يبين العناصر الرئيسية للنظام هي (1)الليزر ،(2) خلية القياس ،(3) الكاشف ،(4)المخفف ،(5)المرابط ، وحاسوب معالجة البيانات ويمكن وضع الكاشفات اما بزاوية 90 ⁰ او بزاوية اوسع. | (9-2) |
| 38 | المخطط العملي لتحضير وفحص جسيمات الذهب والنحاس النانوية المحضرة في الماء المقطر باستخدام الليزر النبضي. | (1-3) |

قائمة الاشكال

| 39 | مخطط العملي لتحضير وفحص المحلول الغرواني للمتر اكبات المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي | (2-3) |
|----|--|--------|
| 40 | منضومة الاستئصال بالليزر | (3-3) |
| 41 | يوضح هدف الذهب (Au pure) قبل وبعد الاستئصال | (4-3) |
| 42 | قبل وبعد (Au-12.5%Cu) اهداف سبائك الذهب الاستئصال | (5-3) |
| 42 | قبل وبعد الاستئصال(Cu%Cu %75% Au 25% Cu) اهداف سبائك الذهب | (6-3) |
| 42 | قبل وبعد الاستئصال(Au-35%Cu) سبائك الذهب | (7-3) |
| 43 | قبل وبعد الاستئصال(Cu) 80%Au-50%Cu) سبائك الذهب | (8-3) |
| 44 | اشكال محاليل الذهب المختلفة عند الطول الموجي (532nm) (b) اشكال محاليل النحاس والذهب عند الطول الموجي (1064nm) (c) اشكال محاليل الذهب والنحاس عند الطاقات المختلفة وللطول الموجي (1064nm). | (9-3) |
| 45 | جهاز (Goldscope. So pro) لفحص عينات الذهب والنحاس | (10-3) |
| 46 | جهاز حيود الاشعة السينية | (11-3) |
| 47 | جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (12-3) |
| 47 | المخطط التوضيحي لألية عمل جهاز (UV-Vis). | (13-3) |
| 48 | جهاز مطيافية الامتصاص الذري AAS. | (14-3) |
| 49 | محلول المتراكب النانوي المحضر اثناء عملية الاستئصال بالليزر (بعد الخلط). | (15-3) |
| | انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات النحاس والذهب | |
| 53 | دات التركيب النانوي عند طول موجي (mm 552) لعينات (A1 ، A2 ، A3 ، A4 ، A5and B,). | (1-4) |
| 53 | انماط حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات الذهب النانوي ذات | (2-4) |

| | . (A1 •A2 •A3 •A4 •A5,and B) | |
|----|--|---------|
| 56 | انماط حيود الاشعة السينية (XRD) متراكب ذهب- اوكسيد النحاس النانوية (K1, K2, K3, K4,) المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر. | (3-4) |
| 57 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات الذهب (A1) النانوية عند طول موجي 1064nm | (a-4-4) |
| 57 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A2) النانوية عند طول 1064nm | (b-4-4) |
| 58 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A3) النانوية عند طول موجي 1064nm | (c-4-4) |
| 58 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A4) النانوية عند طول موجي 1064nm | (d-4-4) |
| 59 | نتائج فحص FE-SEM لجسيمات الذهب النانوية عند الطول الموجي 1064nm | (e-4-4) |
| 59 | نتائج فحص FE-SEM لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية عند الطول الموجي 1064nm | (F-4-4) |
| 60 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات الذهب (A1) النانوية عند طول موجي 532nm | (a-5-4) |
| 60 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A2) النانوية عند طول موجي 532nm | (b-5-4) |
| 61 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A3) النانوية عند طول موجي 532nm | (c-5-4) |
| 61 | يوضح صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A4) النانوية عند طول موجي 532nm | (d-5-4) |
| 62 | يوضح صور المجهر الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب (A5) النانوية عند طول موجي 532nm | (e-5-4) |
| 62 | قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد النحاس النانوية للطول الموجي 532nm. | (f-5-4) |

| 63 | فحص (FE-SEM) لجسيمات متر اكب الذهب – النحاس النانوية (K1) عند الطول الموجي 1064nm | (a-6-4) |
|----|---|---------|
| 63 | فحص (FE-SEM) لجسيمات متر اكب الذهب النحاس للعينة (K2) | (b-6-4) |
| 64 | فحص (FE-SEM) لجسيمات متراكب الذهب - النحاس (K3) | (c-6-4) |
| 64 | فحص (FE-SEM) لجسيمات متراكب الذهب – النحاس (K4) | (d-6-4) |
| 65 | صورة (TEM) لجسيمات الذهب (A1) | (a-7-4) |
| 66 | صورة (TEM) لجسيمات متراكب الذهب (A2). | (b-7-4) |
| 66 | صورة (TEM) لجسيمات متراكب الذهب (A3) | (c-7-4) |
| 67 | صورة (TEM) لجسيمات متراكب الذهب (A4) | (d-7-4) |
| 67 | صورة (TEM) لجسيمات متراكب الذهب (A5) | (e-7-4) |
| 68 | نتائج فحص (TEM) لجسيمات أكسيد النحاس النانوي | (f-7-4) |
| 68 | نتائج قياس (TEM) للمحلول الغروي لجسيمات النانوية للمتراكب K1 | (a-8-4) |
| 69 | نتائج قياس (TEM) للمحلول الغروي لجسيمات النانوية للمتراكب K2 | (b-8-4) |
| 69 | نتائج قياس (TEM) للمحلول الغروي لجسيمات النانوية للمتراكب K3 | (c-8-4) |
| 70 | نتائج قياس (TEM) للمحلول الغروي للجسيمات النانوية للمتراكب K4 | (d-8-4) |
| 70 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة جسيمات الذهب (A1) عند الطول الموجي ,1064nm وبطاقة660mj | (a-9-4) |
| 71 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة متر اكب الذهب (A2) عند الطول الموجي 1064nm وبطاقة 660mJ | (b-9-4) |
| 71 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة لمتراكب الذهب (A3) عند الطول الموجي 1064nm وبطاقة 660mJ | (c-9-4) |
| 71 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة متر اكب الذهب (A4) عند الطول الموجي 1064nm وبطاقة 660mJ | (d-9-4) |

| 72 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة لمتراكب الذهب (A5) عند الطول الموجي 1064nm وبطاقة 660mJ | (e-9-4) |
|----|---|-------------------------|
| 72 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لجسيمات اوكسيدالنحاس النانوي عند الطول الموجي 1064nm | (f-9-4) |
| 72 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة لجسيمات الذهب (A1) عند الطول الموجي532nm | (a-10-4) |
| 73 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة لمتراكب الذهب (A2) عند الطول الموجي532nm | (b-10-4) |
| 73 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة متر اكب الذهب (A3) عند الطول الموجي532nm | (c-10-4) |
| 73 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة متر اكب الذهب (A4) عند الطول الموجي532nm | (d-10-4) |
| 74 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة متر اكب الذهب (A5) عند الطول الموجي532nm | (e-10-4) |
| 74 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لجسيمات اوكسيدالنحاس النانوي عند الطول الموجي 532nm | (f-10-4) |
| 76 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمحلول الغروي لمتراكب K1 للطول الموجي 1064nm وبطاقة(660mJ) | (a-11-4) |
| 77 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمتر اكب K2 للطول الموجي 1064nm وب طاقة(mJ)660 | (b-11-4) |
| 77 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمحلول الغروي للمتراكب النانوي K3 للطول الموجي (1064nm)وبطاقة (660m J) | (c-11-4) |
| 77 | يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمحلول الغروي لمتراكب K4 للطول الموجي 1064nm وبطاقة K4 | (d-11-4) |
| 80 | طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لجسيمات الذهب النانوية للعينات (A1, A2, A3, A4,A5 and B) على التوالي بطاقات مختلفة وعند الطول الموجي 1064nm | (12-4) (a,b,c,d,e,f) |
| 81 | طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لجسيمات الذهب ومتراكبات الذهب –نحاس النانوية للعينات (A1, A2, A3, A4) (A5and B على التوالي بطاقات مختلفة وعند الطول الموجي 532nm | (13-4) |

| 83 | الامتصاصية لجسيمات الذهب والنحاس النانوية عند الطاقة 660m J عند عدد النبضات 1000pulse والطول الموجي 1064nm | (14-4) |
|----|---|--------|
| 85 | يوضح طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لمتر اكب الذهب النحاس المحضرة بطريقة الليزر النبضي للطول الموجي 1064nmوالطاقة 660mJ وعدد نبضات 3000 نبضة | (15-4) |
| 86 | يوضح جهد زيتا لمحاليل متراكب الذهب (A1, A2, A3, A4) (A5,and B المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي عند الطول الموجي 1064nm وبطاقة (660mJ) | (16-4) |
| 87 | يوضح جهد زيتا لمحاليل متراكب الذهب , النحاس المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر عند الطول الموجي (532nm) | (17-4) |
| 88 | جهد زيتا لمحاليل متر اكب الذهب – النحاس المحضرة عند (3000pulse) بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر عند الطول الموجي (1064nm) . | (18-4) |
| 91 | يوضح تحليل توزيع الحجم عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS) لجسيمات متراكب الذهب واكسيد النحاس (A1, A2) (A3, A4, A5,and B عند الطول الموجي (1064nmn) | (19-4) |
| 92 | يوضح تحليل توزيع الحجم عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS)لجسيمات متراكب الذهب واكسيد النحاس (A1, A2) (A3, A4, A5, and Bالمحضرة عند الطول الموجي (532nm) | (20-4) |
| 94 | يوضح تحليل توزيع الحجم عن طريق (DLS) لجسيمات متراكب الذهب- النحاس عند(1064nm) | (21-4) |

قائمة الجداول

| الصفحة | العنوان | رقم الجدول |
|--------|--|------------|
| 6 | يوضح الخواص الفيزيائية للعناصر النبيلة | (1.1) |
| 40 | مو اصفات الاهداف المستخدمة في البحث | (1.3) |
| 41 | يبين معلمات الليزر المستخدم | (2.3) |
| 49 | النسب الحجمية والتراكيز لمتراكب الذهب – النحاس المحضر | (3.3) |
| 51 | نتائج فحص (XRF) لاهداف الذهب والنحاس قبل الاستئصال | (1.4) |
| 54 | ملخص نتائج حيود الاشعة السينية لجسيمات الذهب النانوية والنحاس النانوية عند الطول الموجي 532nm | (2.4) |
| 54 | ملخص نتائج حيود الاشعة السينية لجسيمات الذهب النانوية والنحاس النانوي عند الطول الموجي 1064nm | (3.4) |
| 56 | نتائج حيود الاشعة السينية لمتراكب الذهب النحاس | (4.4) |
| 74 | النسبة المئوية لمتراكبات الذهب - النحاس عند الطول الموجي (1064nm) | (5.4) |
| 75 | النسبة المئوية لمتراكب الذهب- النحاس للطول الموجي (532nm) | (6.4) |
| 75 | النسبة المئوية للعناصر الموجودة في اغشية النحاس النانوي عند الطول الموجي (1064nm) | (7.4) |
| 76 | النسبة المئوية للعناصر الموجودة في اغشية النحاس النانوي عند الطول الموجي (532nm) | (8.4) |
| 78 | النسبة المئوية متراكب الذهب والنحاس النانوية للطول الموجي (1064nm) | (9.4) |
| 78 | نتائج تراكيز الجسيمات النانوية للذهب والنحاس | (10.4) |

| 82 | نتائج فحص طيف الامتصاصية لجسيمات النحاس و الذهب النانوية عند طول موجي (1064nm) | (11.4) |
|----|--|--------|
| 83 | نتائج فحص طيف الامتصاصية لجسيمات النحاس و الذهب النانوية عند طول موجي (532nm) | (12.4) |
| 84 | نتائج الامتصاصية ورنين البلازمون (SPR)عند (660mJ)و عدد نبضات 1000Pulse لجسيمات الذهب والنحاس | (13.4) |
| 85 | النتائج التجريبية للامتصاصية ورنين البلازمون (SPR) متراكب الذهب ــنحاس | (14.4) |
| 87 | نتائج قيم زيتا لمحاليل الغروية لمتراكب الذهب والنحاس المحضرة في الماء المقطر عند الطول الموجي(1064nm,532nm) | (15.4) |
| 88 | نتائج قيم جهد زيتا لمحاليل الغروية لمتراكب الذهب النحاس النانوية عند الطول الموجي (1064nm) | (16-4) |
| 93 | نتائج التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية طبقا للحجم عند الطول الموجي(1064nm) | (17-4) |
| 93 | نتائج التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية طبقا للحجم للطول عند الطول الموجي(532nm) | (18-4) |
| 94 | نتائج التوزيع الحجمي لجسيمات متراكب (Au-Cu)النانوية طبقا للحجم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات 3000pulse | (19-4) |

قائمةالرموز

| وحدة القياس | Description | الرمز |
|--------------------|--------------------------------------|------------------|
| nm | المسافة بين المستويات البلورية | d _{hkl} |
| Radins | عرض منتصف القمة | β |
| nm | الحجم البلوري | D |
| Degree | زاوية حيود براك | θ |
| nm | الطول الموجي | λ |
| J/Kg.c° | السعة الحرارية النوعية | С |
| | القطر المهيدروديناميكي | $D_{\rm h}$ |
| J/k | ثابت بولتزمان ²³⁻ 10*1.38 | K _B |
| k | درجة الحرارة المطلقة | Т |
| N.s.m ² | لزوجة المذيب | ŋ |
| m^{2}/s | معامل الانتشار | D |

قائمةالاختصارات

| الاختصار | Definition | المعنى |
|----------|--|--|
| NPs | Nanoparticles | الجسيمات النانوية |
| NCs | Nano composites | المتر اكبات النانوية |
| Au-Nps | Gold Nanoparticales | جسيمات الذهب النانوية |
| Cu-Nps | Copper Nanoparticales | جسيمات النحاس النانوية |
| PLAL | Pulsed Laser Ablation in Liquids | الاستئصال بالليزر النبضي في السائل |
| DW | Distilled Water | الماء المقطر |
| XRF | X-ray fluorescence | فلورة الاشعة السينية |
| XRD | X-ray diffraction | حيود الاشعة السينية |
| TEM | Transmission electron microscopy | المجهر الالكتروني النافذ |
| FE-SEM | Field emission-scanning electron microscopy | المجهر الالكتروني الباعث للمجال |
| SPR | Surface plasmon Resonance | رنين البلازمون السطحي |
| FWHM | Full width at half-maximum | عرض منتصف القمة |
| Fcc | Face-centered Cubic | مكعب مركزي الوجه |
| AAS | Atomic Absorption Spectroscopy | طيف الامتصاص الذري |

الخلاصة

تناولت الدراسة تاثير تغيير معلمات الليزر (الطول الموجي وعدد نبضات الليزر) على الخصائص التركيبية و المورفلوجية والبصرية لجسيمات النحاس و الذهب النانوية وجسيمات متراكب الذهب–النحاس النانوية التي تم تحضيرها باستخدام طريقة الليزر النبضي نوع نادميوم _ياك ذو الطول الموجي (1064nm ,532nm) لاهداف من العناصر النبيلة (الذهب ، النجاس النقي ومتراكب الذهب -النحاس) المغمورة في الماء المقطر اذ تم استخدام عدد نبضات ليزر ثابتة (600pulse) وطاقات استئصال مختلفة ما ماه المقطر اذ تم استخدام (سلام ما النحاس النقي ومتراكب الذهب -النحاس) المغمورة في الماء المقطر اذ تم استخدام عدد نبضات ليزر ثابتة (600pulse) وطاقات استئصال مختلفة 600, 580, 340, 420, نام ما ما النحاس والنحاس الموجي (1064 nm) المغمورة في الماء المقطر اذ ما الموجي ما ما ما ما النحاس والنحاس والنحاس والنحاس والنحاس والمول الموجي (1004 nm) وجد ان افضل طاقة هي طاقة (100 600) بعدها تم تغيير عدد النبضات الى النحاس ولكلا الطولين الموجيين.

أظهرت فحوصات حيود الاشعة السينية للجسيمات النانوية المحضرة عند طاقة الستئصال (660mJ) وعدد نبضات (1000 pulse) ان جسيمات المتراكب النانوية المحضرة الستئصال (660mJ) وعدد نبضات (87%Au - 13% Cu), ان جسيمات المتراكل , (87%Au - 13% Cu), النسب الوزنية باطوال موجية (532nm,1064nm) الكل , (87%Au - 25% Cu), المحصر (50%Au - 25% Cu), المتراكل , (65%Au - 35% Cu) تحتوي على هيكل بلوري مكعب. اما الجسيمات المتراكب (Au - Cu) عند (3000Pulse) والمحضر بالنسب الحجمية (41%Au - 35%Au - 25%Cu), عند (85%Au - 35%Cu), والاتجاه السائد هو (111).

كما اظهرت فحوصات (FE-SEM) للجسيمات النانوية المحضرة عند الطول الموجي (nm,532nm 1064) أن جميع الجسيمات النانوية المحضرة بالنسب الوزنية والمحضرة بالنسب الحجمية ايضا كانت ذات أشكال كروية أو شبه كروية حيث بينت ان نتائج الطول الموجي (1064nm) هي الافضل.

كان واضحًا أيضًا من صور (TEM) أن اشكال الجسيمات النانوية للعينات المحضرة بالنسب الوزنية والمحضرة بالنسب الحجمية كانت كروية الشكل أو شبه كروية كما بينت نتائج (TEM) ان الجسيمات كانت تحتوي على قشرة \لب .

أكدت نتائج (EDS) لعينات المحضرة من متراكب الذهب والنحاس والمحضر بالنسب الوزنية عند (1000 pulse) عند الطول الموجي (1064nm.532nm) وجود مادة الذهب والنحاس في المتراكب المحضر . وكذلك المتراكب المحضر بالنسب الحجمية . تم در اسة سلوك أطياف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية لجسيمات متر اكب الذهب و النحاس عند الطول الموجي (1064nm) و (600 و عند الطاقات 660, 580 (660, 580 و عند الطاقات 660, 580) (200 ب420, 420, 500 لهما رنين بلاز مون سطحي خاص بهما للذهب النقي عند (mn 19 و 523 nm) (523 nm (523 ملاء ما رنين بلاز مون سطحي خاص بهما للذهب النقي عند (mn 10 و 523 nm) (523 nm (549 nm), 600 ما و 100 ما 200 ما عند (200 ما 200 ما عند (200 ما 200 ما 200 ما عند (200 ما 200 ما 200 ما 200 ما عند (200 ما 200 ما 200 ما 200 ما عند (200 ما 200 ما 200 ما 200 ما 200 ما 200 ما عند (200 ما 200 مالافر مون عند (200 ما 200 مام ما 2

أظهرت نتائج (DLS) ان جسيمات متراكب الذهب – النحاس المحضرة بالنسب الوزنية وكذلك المحضرة بالنسب الحجمية غير متجانسة نتيجة لحدوث بعض التكتلات في المحلول الغروي بسبب التخزين وتاخر وصولها الى مركز الفحص.

كما بينت نتائج جهد زيتا ان المحلول الغروي لجسيمات الذهب النقية مستقرة بينما المحلول الغروي لجسيمات متراكب الذهب – النحاس المحضر بالنسبة الوزنية والمحضر بالنسب الحجمية غير مستقرة .

الفصل الاول المقدمة والدر اسات السابقة

الفصل الاول

(1-1) المقدمة

Introduction

عندما خطا نيل أرمسترونغ على سطح القمر، وصفت بالخطوة الصغيرة للأنسان والقفزة العملاقة للبشرية . فقد تمثل النانو بقفزة عملاقة أخرى للعالم البشري ،ولكن بخطوة صغيرة جدا تجعل نيل أرمسرونغ يبدو بحجم النظام الشمسي ومع ذلك فان علم النانو تكنولوجيا يقود العالم الى مجالات جديدة من الأدوات الفعالة والمصغرة [1] وأصبحت تقنية النانو موضوع العلم الحديث وغدت في طليعة المجالات الأكثر أهمية في علوم الحياة والفيزياء والكيمياء والمجالات العلمية الأخرى [2] لتوضيح وحدة قياس النانو المستعملة لقياس أبعاد أطوال الأشياء الصغيرة جدا معرفة مدى صغر الأحجام ومقاييس الأجسام لذلك يمكن التعبير عنها باستعمال وحدة النانومتر.

Nano technology

جاءت أهمية تقنية النانو من قدرتها على انتاج مواد جديدة وبأحجام صغيرة وانتاج هذه المواد يعد من أكفأ وأصغر المواد التي انشأها الانسان في التاريخ. تدخل تقنية النانو في الكثير من المجالات منها الطبية والهندسية والعلمية . وتعرف تقنية النانو على انها تلك التقنية المتقدمة القادرة على دراسة واستيعاب علم النانو والعلوم الاساسية الاخرى بمفهوم جديد مع توفر المقدرة التكنولوجية على انتاج مواد نانوية والسيطرة على بنيتها الداخلية وذلك بتحديد هيكلة وترتيب الذرات والجزيئات التي تتكون منها والحصول على مواد فريدة ومميزة يمكن توظيفها في مختلف المجالات]].

Nano Science

(3-1) علم النانو

(2-1) تقنية النانو

علم النانو هو العلم الذي يعتني بدراسة وتوصيف مواد النانو وتعيين خواصها الكيميائية ، الفيزيائية ،والميكانيكية مع دراسة الظواهر المرتبطة الناشئة عن تصغير أحجامها في نطاق مقياس النانو الذي يبلغ قياسها أقل من 100mm [1]. فالنانو هو أدق وحدة قياس مترية معروفة ويبلغ طوله واحد من بليون من المتر أي مايعادل عشرة اضعاف وحدة المقياس الذري المعروفة بالأنكستروم [2] . عادة تتعامل تقنية النانو مع قياسات بين (mn 100-1) اي الذري المعروفة بالأنكستروم [2] . عادة تتعامل تقنية النانو مع قياسات بين (mn 100-1) اي مترية معروفة بالأنكستروم [2] . عادة تتعامل تقنية النانو مع قياسات بين (mn 100-1) اي متعامل مع تجمعات ذرية تتراوح بين ذرة واحدة الى الف ذرة التغير الرئيسي هو زيادة مساحة سطحها الى نسبة الحجم وهكذا مما يؤدي الى تكوين الجسيمات النانوية التي تظهر خصائص مختلفة بالطبيعة الكتلية [3]. ويقوم علم النانو بمعالجة المواد على المقاييس الذرية والجزيئية مختلفة بالطبيعة الكتلية ويتعامل بصورة اساسية مع انتاج وتوصيف المواد التي تكون ضمن من

(4-1) المواد النانوية

Nanomaterials

Nanoparticles

هي تلك المواد التي تمتلك مكونات تركيبية للمواد النانوية التي على الاقل تمتلك بعد واحد ضمن مقياس النانو وتحدد خواص هذه المواد بتركيبها في مقياس النانو وبفضل التقدم الذي حصل بيّن أمكانية التحكم في تكوين المواد وتكون ذات مميزات ووظائف جيدة ومن هذة الأشكال [4,5].

(1-4-1) الجسيمات النانوية

3- مواد ثنائبة الأبعاد

تعرف الجسيمات النانوية بأنها جسيمات تتكون من عدد معين من الذرات ويكون جميع أبعادها الثلاثة بحجم النانومتر ،و بسبب صغر حجمها فأنها تمتلك خصائص فريدة جعلها عملية جدا في صناعة الألكترونيات [6] . وتكون الجسيمات النانوية بثلاثة اشكال. 1- المواد ذات الأبعاد الصفرية .(Nanoparticles) يمكن أن تكون جزيئات بلورية مفردة ومتعددة البلورات وغير متبلورة وتكون جميع أبعادها

ضمن مقياس النانو وتتم ملاحظة تاثير الحبس الكمي لذلك توصف بالنقاط الكمومية [7.8]. 2- المواد احادية الأتجاه

هي المواد التي تحتوي على بعد واحد خارج مقياس النانو من امثلة هذة المواد الأنابيب النانوية ، الخيوط النانوية [9] .والشعيرات والاسلاك النانوية [10].

هي المواد التي تحتوي على بعد واحد ضمن حدود النانو وبعدين اكبر من 100nm. من امثلة هذة المواد الطبقات النانوية وتدخل في صناعة المستشعرات (sensors) الاغشية النانوية [6]. 4- مواد ثلاثية الابعاد Bulk

هي المواد التي تكون جميع ابعادها أكبر من 100nm وهذة المواد تمتلك اما تركيب بلوري نانوي ((بلورات نانوية) أو بعض خصائص نطاق النانو الناتجة عن احتوائها على مواد اخرى صفرية او الحادية الأبعاد [9].



الشكل (1-1) تقسيم المادة النانوية من حيث الابعاد(a) كرات نانوية (b) الياف و قضبان نانوية ذو بعد واحد (c) الصفائح والافلام النانوية ذات بعدين (d) المواد النانوية ثلاثية الابعاد [2].

(2-4-1) المتراكبات النانوية

Nano composites

يعرف المتراكب بأنه مادة تنشأ من اتحاد مادتين أو اكثر لكل منها خواص مختلفة عن الأخرى تجتمعان لتكوين مادة جديدة خواصها تختلف عن خواص كل من المواد المشتركة في تركيبها وذات بنية متماسكة ناتجة من تجانس مادتين مختلفتين من حيث التركيب ويتكون المتراكب من عنصرين اساسيين هما [9].

1-مادة الأساس أو الوسط (matrix) هي الأكثر كمية التي تحيط بالمكونات الأخرى وتعمل على تماسك عناصر ها وربط الأجزاء معا لتكوين نظام متراص .

2-المواد المضافة (additive) فهي مواد تضاف الى المواد الاساس بهدف اكسابها صفات محددة وتحسين بعض الخواص الأخرى وتضاف الى المواد في صورة حبيبات أو كريات صغيرة وتتميز المواد المتراكبة بمتانة اكبر بكثير من متانة المواد التقليدية.

المتراكبات النانوية : هي تلك المواد الهندسية التي يتم انتاجها عن طريق أضافة نسب وزنية أو حجمية معينة من مادة أو اكثر [2].

Classification of Nano particles تصنيف الجسيمات النانوية (5-1)

يتم تصنيف الجسيمات النانوية التي يتم الحصول عليها ضمن مقياس النانو (1-100nm) اعتمادا على شكلها وحجمها وتصنف الى[11]:-

- جسيمات نانوية معدنية Metal nano particales
- جسیمات نانویة اشباه موصلات Semiconductors Nanoparticales
 - جسیمات نانویة بولمریة Polymeric Nano particales
 - جسيمات نانوية عضوية seric Nanoparticales

(6-1) خواص المعادن النانوية النبيلة

Properties of Noble metal NanoPaticales

تشتهر المعادن النبيلة السائبة بقابليتها الحرارية والكهربائية العالية وخصائصها الميكانيكية المحددة وانعكاسها العالي للأشعاع الساقط وهذة الخواص ناتجة عن هيكلها البلوري ووجود الكترونات غير متمركزة ويمكن ملاحظة تحول كبير في مظهر مادة من نفس التركيب ولكن ببنية نانوية مختلفة[13] .

(a-6-1) الذهب

من المعادن النبيلة ويصنف من الفلزات الأنتقالية وله أهمية كبيرة بسبب خواصه البصرية والمغناطيسية وخواصه البصرية تعتمد بشكل كبير على حجم حبيباته النانوية [12]. ومن مميزاته انه قابل للطرق والسحب وهو لايتأثر بأغلب الأحماض الشائعة الافي الماء الملكي (وهومزيج من حمض النتريك وحمض الهيدرو كلوريك) و يتمتع بخواص اخرى منها الناقلية الكهربائية ومقاومة التآكل [14]. وبسبب طراوة الذهب الخالص فانه غالبا ما يسبك مع فلزات أخرى للاستخدام في صناعة الحلي مما يغير من الخواص بشكل عام مثل القساوة ونقطة الأنصبهار واللون [15]. غالبا مايسبك الذهب مع النحاس أو الفضة أو البالاديوم وذلك بنسب مختلفة من درجة النقاوة أما (10, 12 , 14 , 18 , 21 قير اط) [16]. وتمثل جسيمات الذهب النانوية (AuNp) في السوائل مادة واعدة للكثيرمن التطبيقات الفيزيائية و الحيوية والكيميائية والتكنلوجيا الحيوية بالنظر لخصائصها الفيزيائية غير العادية ولوجود الذروة رنين البلازمون الحادة في المنطقة المرئية وتعتمد ترددات الرنين بشدة على شكل وحجم الجسيمات وكذلك على الخصائص البصرية داخل المجال القريب للجسيم [17]. الجسيمات النانوية المعدنية مثل الذهب يظهر خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة بما في ذلك رنين البلازمون السطحي (SPR) و هو الرنين الذي يكمن في التردد المرئى للمعادن النبيلة مثل الذهب والنحاس وهذة الخاصية هي المسؤلة عن تغيير الوان هذه العناصر عند وصولها الى حجم النانو اذ تتسبب هذه الخاصية في رفع درجة حرارة الوسط المحيط بالجسيم عند سقوط الضوء عليه [18]. حظيت الجسيمات النانوية للذهب بالاهتمام الكبيرفي السنوات الأخيرة للتطبيقات المحتملة في طب النانو بالنظر لخواصها الكيميائية والالكترونية والبصرية التي تعتمد على حجمها البالغ في الصغر وتظهر جسيمات الذهب النانوية فعالية واعدة في تعزيز مختلف علاجات السرطان المستهدفة مثل العلاج الاشعاعي والعلاج الضوئي [19] البناءالبلوري للذهب من فصيلة المكعب المتمركز الوجوه FCC و الشكل الغالب على البلورات. هو ثماني الأوجه والشكل (1-2) يبين التركيب البلوري للذهب عدده الذري 79 ودرجة انصهار C^o 1063 [20]. وتختلف خصائص جسيمات الذهب النانوية عن الذهب الطبيعي يكون

اصفر صلبا وهو خامل بطبيعته بينما جسيمات الذهب النانوية عبارة عن محلول احمر نبيذ وانه مضاد للاكسدة تلعب التفاعلات بين الجسيمات وتجمع شبكات الجسيمات النانوية الذهبية دورا رئيسيا لغرض توصيف خصائصها ،وتعرض جزيئات الذهب النانوية تكون ذات توزيع للحجم من nm-8μmوأنها تظهر باشكال مختلفة مثل كروية وشبه ثماني السطوح وعشاري السطوح وعشروني الوجوه وذات اشكال متعددة وغير منتظمة رباعية السطوح. [20].



الشكل (1-2) التركيب البلوري للذهب [18].

(b-6-1) النحاس

يدخل النحاس في تركيب العديد من السبائك وخاصة الذهب اذ يضاف بكميات قليله لأعطاء الذهب الصلابة الكافية في تصنيع المصاغ . بسبب كونه موصلا جيدا للكهرباء ويستخدم في صناعة الأسلاك والكابلات الكهربائية والاجهزة الالكترونية .و يدخل في صناعة المجو هرات لأنه يمتاز بالمرونة وسهولة العمل النحاس فيالطبيعة لونه أحمر وعندما يتاكسد في الهواء لتوليد أكسيد النحاس يتحول لونه الى أخضر فاتح وهو شكل من أشكال الصدأ.و يتفاعل النحاس ببطء مع الأحماض المخففة.[21] والنحاس عدده الذري (29) وتكافؤ (1,2) والتركيب البلوري لأوكسيد النحاس كما موضح في الشكل (1 -3) مكعب الشكل [22.21] .والجدول (1-1) يبين الخواص الفيزيائية للمعادن الذهب والنحاس ، حظيت الجسيمات النانوية المصنوعة من معادن نبيلة مثل النعارياتية للمعادن الذهب والنحاس ، حظيت الجسيمات النانوية المصنوعة من معادن نبيلة مثل النجاس كما موضح في الشكل (1 -3) مكعب الشكل النانوية المصنوعة من معادن نبيلة مثل النجاس كما موضح في الشكل (1 -3) مكعب المحمي بسبب ميزاته المفيدة ومجموعة واسعة من الفيزيائية للمعادن الذهب والنحاس ، حظيت الجسيمات النانوية المصنوعة من معادن نبيلة مثل المواعية النجاب الخاصية الرنين السطحية للبلازمون والتي يمكن إرجاعها إلى التذبذب التطبيقات [24.23]. نظرًا لخاصية الرنين السطحية للبلازمون والتي يمكن إرجاعها إلى التذبذب

٥

لها الوان عالية الشدة عندما تتشتت في وسط سائل عن الخصائص العازلة للوسط والمحيط [25,24].



الشكل (1-3) : التركيب البلوري لاوكسيد النحاس [26].

| النحاس | الذهب | الخصائص الفيزيائية |
|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| Cu ,29 | Au , 79 | الرمز الكيميائي والعدد الذري |
| 1357.77K | 1337.33K | نقطة الأنصبهار |
| 1084.62 °C | 1064.18 °C | |
| 2835K | 3129K | نقطة الغليان |
| 2562 °C | 2856 °C | |
| 13.26KJ\mol | 12.55 KJ/mol | حرارة الأنصبهار |
| 300.4 KJ \mol | 324 KJ/mol | حرارة التبخر |
| 24.440J\mol.k عند℃ 25 | 25.418J/mol.k عند°C عند | السعة الجرارية |
| احمر برتقالي | اصفر ذهبي | اللون |
| 63.546 | 196.96 | الوزن الذري |
| معدن ناعم قابل للطرق | معدن ناعم قابل للطرق | المضهر |
| 8.02gm/cm^3 | 19.39mg/cm ³ | الكثافة |
| 11 | 11 | خاصية العنصر المعدني |
| | | الانتقالي |

الجدول (1-1) : يوضح الخواص الفيزيائية للعناصر النبيلة.

Gold-Copper alloys

(7-1) سبيكة الذهب النحاس

يخلط الذهب مع كميات صغيرة من عناصر الفلزات النقية مثل النحاس أو النيكل ليجعلها أكثر صلادة وأكثر مقاومة للتآكل عادة ماتظل كمية فلز الأشابة قليلة و يمكن خلط الذهب مع النحاس لتكوين سبيكة متينة بشكل ميكانيكي ومقاومة لمعظم أشكال التآكل ويعطيها القابلية لتحمل السحب ويزيد من كثافتها النوعية . والسبائك واسعة الانتشار والاكثر شهرة تكون نسبة الذهب الخالص فيها (34%) من النحاس و(7.5%) من الفضة ودرجة انصهار السبيكة هي أقل من درجة انصهار الذهب النقي ومع ذلك فأن خصائص السبائك هي افضل بكثير من المعدن النقي [27].

(a-7-1) طور تصنيع سبائك Au- Cu النانوية

Fabrication of Au-Cu Alloy Nanoparticles

هذه المرحلة هي قسم من النظام يكون متجانسا ومحددا ومتميزا ميكانيكيًا عن باقي الانظمة و تتكون السبائك من أثنين أو ثلاثة معادن مختلفة وعادة ما يتم تصنيفها حسب عدد العناصر التي تحتوي عليها (ثنائي). بالنسبة للسبائك المكونة من عنصرين فهي ممارسة تجارية أكثر استخداما و يمكن تحديد درجة الحرارة التي يحدث فيها انتقال الطور بشكل تجريبي باستخدام إحدى الطرق المستخدمة لإنشاء مخططات الطور. في كلا الاتجاهين من سائل إلى صلب. بقدر ما تذهب هذه التقنيات فإن التحليل الحراري هو الاكثر استخدام واهمية. أثناء التبريد البطىء للسبائك المنصهرة ذات التركيبات المختلفة حتى التصلب الكامل يتم إجراء التحليل الحراري لقياس درجة الحرارة في فترات زمنية محددة ومن خلال تمثيل درجة الحرارة بيانياً كدالة زمنية يلاحظ انه يمكن الحصول على منحنيات التبريد مفترضة عندما تأخذ التحولات مكان. بسبب انتشار الحرارة . يمكن حساب درجات حرارة البداية بمنحنيات التبريد. بالنسبة لنسبة وزن معينة لأحد المكونين يظهر رسم بياني التصلب (اتفاق الانكسار الأول لمنحني التبريد) ودرجات الحرارة التي ينتهى عندها التصلب مخطط مرحلي [29-28]. يعد فهم انتقال الطور لسبائك الذهب والنحاس بالغ الأهمية على المقياس النانوي ولكن من الصعب الحصول على مخطط الطور تجريبيا. ولكن تم التنبؤ بمخططات الطور للجسيمات النانوية ذات اشكال واحجام مختلفة وفق أدوات نظرية قوية في السنوات الأخيرة فأن امكانية تكوين Hume- Rothery وفقا لقواعد السبيكة من معدنيين يعتمد على تشابه أربعة عوامل نصف القطر الذري للذهب التكافؤ التركيب البلوري. السلبية الكهربائية [30] . تتطابق ثلاثة شروط من هذه مع النحاس حيث يشتركان في البنية البلورية FCC والتكافؤ ونصف قطر ذري مماثل الفرق اقل من 15% هذا التطابق يعد أحد السلوكيات المهمة للسبائك ويعنى أن نقطة انصمهار السبيكة اقل من تلك الخاصىة بالعناصر المكونة لها وتنصهر السبيكة عند درجة حرارة معينة يشير مخطط الطور في الشكل(1-4) أن نقطة الانصبهار المتطابقة تبلغ (°910C) مع تكوين %44 من النحاس[25]. ومن الجدير بالملاحظة عند النظر الى مخطط الطور فأن عوامل الشكل والحجم لها تأثير كبير على سبيكة Au-Cu النانوية على نقطة الأنصبهار المتطابقة [30] ،ولكن لايفوتنا أن ننوه لما تنبأ

۷

به الباحثون انه تتم مقارنة الجسيمات النانوية باحجام (4nm- 10nm) مع الحجم الأكبر للأشكال المختلفة فوق منحني السائل. يكون المحلول سائل بحت وتحت منحني المواد الصلبة يكون المحلول صلب تماما وفيما بينهما يكون في حالة توازن صلب – سائل ومن محاكاة مخططات الطور يمكن استخلاص انه نحو درجة حرارة Liquidus – Solidus تتحرك منحنيات منخفضة مما يعني انخفاض في استقرار الجسيمات النانوية الشكل (1-4) يوضح مخطط الطور لمراحل السبيكة حيث يتناقص حجم السبيكة من الحجم الأكبر الى 4nm.



الشكل (1-4): مخطط طور المرحلة للسبيكة النانوية [28].

Previous studies

(8-1)الدراسات السابقة

تمكن الباحث (عبد الرحمن وجماعته) عام (2010) من تحضير الجسيمات النانوية Ag,Au عن طريق الأستئصال بالليزر النبضي و باستخدام ليزر Nd:YAG النبضي ذو الطول الموجي(532nm, 532nm) لقطعة معدنية عالية النقاوة من الذهب والفضة المغمورة في الماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير يعرف DDDW أومحاليل سائلة آخرى مثل

(sodiumdodecylsulfateds, Nacl, Ethanol ,Polyriny lpyrrotidones PVP) دراسة الخواص البصرية والتركيبية والمورفلوجية للجسيمات المحضرة حيث اظهرت قمم الامتصاص حادة ومنفردة حول القيمة (400nm, 400 والتي تدل على توليد جسيمات نانوية كروية الشكل من الذهب والفضة على التوالي كما اظهرت نتائج(TEM) ان معدل قطر الجسيمات(13nm) كما تم تحضير سبيكة نانوية ثنائية المعدن من الذهب في اللب محاطة بطبقة من الفضة السبيكة النانوية تبدوا بشكل كروي وبقطر (19nm) [31] .

وحضرت الباحثة (هبة) عام (2013) جسيمات الذهب النانوية بأستخدام طريقة الليزر النبضي في السائل وتمت دراسة تأثير الطول الموجي على حجم الجسيمات النانوية بأستخدام الأطوال الموجية (AFM, 355nm, 532nm, 535nm) وكانت تنتائج (AFM) بان حجم الجسيمات النانوية المحضرة بطول (1064nm) (78.59nm) اصغر من حجم الجسيمات المحضرة بطول (532nm) (532nm) وللطول (355nm) بحجم (90.28nm) وأظهرت اطياف الامتصاص قمة حادة ومنفردة حول قيمة (520nm) ويدل على توليد جسيمات الذهب النانوية كروية الشكل [32].

واستطاعت الباحثة (عبير) عام (2014) تحضير جسيمات اوكسيد النحاس النانوية (Cu₂O) الغروية بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في محاليل مختلفة (ماء مقطر ، ماء منزوع الايونات ، ماء منزوع الايونات (3ml) مخلوط مع (2ml) من جلايكول الاثلين (400, 300) كانت معلمات الليزر الطول الموجي (1064nm) وطاقة الليزر ,300, (400, SEM (200mJ) كانت معلمات الليزر الطول الموجي (21cs طاقة الليزر وبينت نتائج تتفق مع (AFM) كما لوحظ زيادة حجم الجسيمات نتيجة زيادة طاقة الليزر وبينت نتائج 200 تتفق مع (AFM) ان جسيمات الايونات (21.25nm) وفي محلول ماء نوع الايونات المقطر (19.84nm) وللماء منزوع الايونات (21.25nm) وفي محلول ماء نوع الايونات مخلوط مع (21.25nm) (20.20m) [35].

قام الباحثون (الألوسي وجماعته) في سنة (2016) الاستئصال بالليزر النبضي وهو تقنية يمكن استخدامها لاستكشاف تأثير طاقة الليزرو عددالنبضات على حجم وتركيز جسيمات الذهب النانوية في الماء المقطر. والأشعة المرئية وتبين أنها تقع ضمن نطاق أطوال موجية (509nm-524nm) واستخدموا حسابات تعتمد على قمم امتصاص رنين البلازمون وصور المجهر الالكتروني النافذ (TEM) وطريقة تشتت الضوء الحركي (DLS) لتحديد الحجم. جسيمات الذهب النانوية والتي تراوحت بين (AAS) وكانت قيم تراكيز الجزيئات جسيمات نانوية بين (37.142) جزء في المليون (AAS) [34] .

صنع الباحث (Srava وجماعته) عام (2016) سبيكة من Au –Cu ودراسة الخصائص البصرية للجسيمات النانوية المصنوعة من سبيكة Au-Cu و تصنيع الهياكل النانوية للسبائك الغروية والتي تختلف عن تلك الخاصة بالجسيمات النانوية المكونة من الذهب و النحاس وبسبب الترابط بين تحضير محلول يحتوي على جسيمات نانوية لكل من الذهب والنحاس بطريقة

٩

الأستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر ودراسة الخصائص البصرية والفيزيائية للجسيمات النانوية المحضرة ومعرفة مدى تأثير معلمات الليزر على تكوين الجسيمات النانوية الناتجة في المحلول الغروي للجسيمات النانوية لسبيكة الذهب والنحاس. Au-Cu (Nps), Au, Cu، Cu، كما أظهرت أن النشاط التحفيزي جيد وأثبت أنها فعالة في قتل الخلايا السرطانية باستخدام العلاج الضوئي [35].

وقام الباحث (أبراهيم) عام (2017) باستخدام طريفة الليزر النبضي للصفائح المعدنية المغمورة في (5ml) من الماء المقطر لإنتاج جزيئات نانوية من الذهب والفضة والنحاس وكذلك المعادن الثنائية (.5ml / Au), Cu / Au) ويينت تحليلات المجهر الإلكتروني النافذ عالي المعادن الثنائية (.6ml) حجم الجسيمات والتحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية لتحديد التركيب الدقة (14ml) حجم الجسيمات والتحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية لتحديد التركيب البلوري (اللب / الغلاف) وتحديد موقع ذروة رنين البلازمون السطحي,وكان هناك ذروتان من رنين البلوري (اللب / الغلاف) وتحديد موقع ذروة رنين البلازمون السطحي,وكان هناك ذروتان من رنين البلازمون السطحي,وكان هناك ذروتان من وذروة واحدة عند (1600- 600) للجسيمات النانوية ثنائية المعدن (Ag / Au) وتديية البلوري (10ml) معدن الثنائي (10ml) لجسيمات النانوية ثنائية المعدن (10ml) معدن (10ml) البلوري (10ml) وتحديد موقع ذروة رنين البلازمون السطحي,وكان هناك ذروتان من رنين البلازمون السطحي عند (10ml) وتحديد موقع ذروة رنين البلازمون السطحي وكان هناك ذروتان من وذروة واحدة عند (10ml) وتحديد موقع ذروة رنين البلازمون السطحي,وكان المعدن (10ml) البلوري (20ml) معدن (10ml) وتحديد موقع ذروة رابيا النانوية ثنائية المعدن (10ml) البلوري راين البلازمون السطحي وكان هناك ذروتان ما رنين البلازمون السطحي عند (10ml) والمعدن الثنائي (10ml) مالغراً لأن ذروة النحاس والذهب قريبة وذروة واحدة وأوضح الباحث أن المجهر الإلكتروني عالي الدقة قادر على تأكيد شكل وحجم الجسيمات النانوية وأوضح أن متوسط حجم جزيئات الفضة كان (10ml) و (11mml) لجزيئات المعدن الثنائي (10ml) مايقرب (11ml) و الموا11ml) وأن (11mml) وكان حجم الجنيئات الفضة كان (11ml) وأون (11ml) وأليز النواي الحمان وأليزانيات الفضة كان (20 مالي) وأليزانيات النحاس وكان حجم الإكثرينات الفري المواي (20 مالي) وأليزانيات الجسيمات النائية المعدن الثنائي (20 مالي) مايقرب (20 مالي) وأليزات الخريئات الفضة كان (20 مالي) وأليزات النحاس وكان حجم الحبوب المعدن الثنائي تقريبًا [20].

وقام الباحث (ايناس) عام (2018) بدراسة توليف ترابط الخصائص البصرية المولفولوجية للجسيمات النانوية المعدنية النبيلة المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر البيكوثانية النبضي البلازما المولدة في الماء اولا تم تحسين كفاءة الاستئصال بالبحث عن ظروف التركيز وكان الطول الموجي لليزر الاكثر كفاءة mما ولا تم تحسين كفاءة الاستئصال بالبحث عن ظروف التركيز بالمجهر الالكتروني النافد TEM على فلقة الليزرمع الحفاظ على معلمات الترسيب الاخرى ثابتة مثل مسافة الهدف التكرار للنبضة . تشير صور SEM الى تدرجات ضيقة لاحجام الجسيمات النانوية و ساعد التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي على تحديد الطول الموجي المناسب لليزر لتنفيد تشتت رامان (SERS) تم اختيار ركائز Ag, Au التي تم الحصول عليها من خلال رش الغرويات المركبة في الماء ويعزى اداء (SERS) الجيد تم ملاحظته عند الطول الموجي الاكبر

وحضر (شاكر) عام (2018) المحاليل الغروية للذهب والفضة بشكل منفصل بواسطة (الذهب والفضة) بطريقة الاستئصال بالليزر في السوائل للهدف المعدني (الذهب والفضة) المغمور في الماء منزوع الايونات وتم تحضير الجسيمات النانوية المصنوعة من سبيكة (Au-Ag) عن

1.

طريق تشعيع خليط Au,Ag المحاليل الغروية للطول الموجي 532nm بنسب حجمية (Au- عيث بينت اطياف الامتصاص لرنين البلازمون ازاحة خطية لجسيمات -Au) (Ag نحو الطول الموجي الاقل (499.6nm) لنسب (1:1) و(481.25nm) لنسب (1:1) مقارنة مع اطياف الامتصاص للذهب Au النقي (200m) و (400nm) AS كما لوحظ تغير الوان المحاليل من الاحمر للذهب والاصفر للفضة الى البرتقالي والبني واللون الاخضر بسبب تشكيلات سبائك (Au-Ag) على التوالي كما بينت صور TEM غلاف Ag حول اللب الداخلي للمعدن Au الكروي الشكل وبينت نتائج EDX وجود عناصر Au, Ag من سبيكة Au-Ag بشكل واضح [38].

وتمكن(قيوم) عام (2019) من تحضير المعلقات الغروية النقية كيميائيا من الذهب والفضة الجسيمات النانوية عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي في النانوثانية للالواح المعدنية توضع في الماء المقطر طول موجة الليزر (1064nm) و(6ns) وبمعدل تكرار (10Hz) تم تحليل الجسيمات النانوية بواسطة التحليل الطيفي للاشعة المرئية والفوق البنفسجية والمجهر الالكتروني يعرض طيف الامتصاص السمات المميزة للفضة ذروة مكثفة عند (405nm) ويمتد ذيل واسع باتجاه المنطقة المرئية الى منطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة اما الذهب فان الذروة الشديدة عند (524nm).

واستطاع الباحث (C.M.satriyani) وآخرون عام (2019) استخدام ليزر ال Nd:Yag بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي وكان الطول الموجي المستخدم 1064nm وبطاقة (50mJ)وكان معدل تكرار النبضات الليزر (10Hz, 15Hz, 20Hz) تم وضع معدن النحاس النقي في اكواد و تم تصنيع جسيمات النحاس النانوية الغروية بنجاح وتم فحص وتوصيف الجسيمات النانوية الغروية بنجاح وتم فحص وتوصيف المجمري الالكتروني SEM وبطنور النتائج ان الجسيمات النانوية النانوية النحاسية ولايت والمستجدم UV والكتروني المعاد المرابية المرئية وفوق البنفسجية والمسح المجهري الالكتروني SEM وبطنور النتائج ان الجسيمات النانوية النانوية النحاسية والمستجدم UV والكتروني 100 والمستجدام مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية TV والمسح المجهري الالكتروني SEM والمستجدام مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية والتالجها بشكل

ودرست الباحثة (اسراء) عام 2020 تأثيرتغيير معاملات الليزر (عدد النبضات وطاقة الليزر) على الخصائص التركيبية والبصرية لجسيمات ال(Au,Ag,Tio2) النانوية التي تم تحضيرها بطريقة الليزر النبضي ليزر Nd:YaG وكان الطول الموجي لليزر 1064nm وحضيرها بطريقة الليزر النبضي أيزر معادت و مائة وكان الطول الموجي ليزر 1064nm وبطاقة 500ml وبطاقة وبطاقة 500ml وبمعدل 100نبضة في الثانية لاهداف. Au وعناصر غير نبيلة مثل اوكسيد التيتانيوم العالية النقاوة في الماء المقطر وكانت عدد النبضات بمقدار 300, 200 (100, 200 معدل 100, 200 معدار الموجي الماء المقطر وكانت عدد النبضات المقدار معدار معدار 100, 200 معدار الموجي الماء المقطر وكانت عدد النبضات المعدار معدار الموجي الموجي الموجي الموجي الموجي الماء المقطر وكانت عدد النبضات المعدار معدار معدار 100, 200 معدار الماء المقطر وكانت عدد النبضات المعدار معدار الماء المعدار الماء المعدار الموجي الماء المعدار النبضات المعدار معدار معدار الماء المعدار وكانت عدد النبضات المعدار ما00 نبضة لاحضير الماء المعدار الماء المعدار الماء المعدار الماء المعدار معدار معدار الماء المعدار وكانت عدد النبضات المعدار ما00 نبضة لاحضير الماء الماء المعدار وكانت عدد النبضات المعدار معدار الماء المعدار الماء المعدار وكانت عدد النبضات المعدار ما00 نبضة لاحضير الماء المعدار الماء المعدار الماء المعدار الماء المعدار وكانت عدد النبضات الماء المعدار الماء الماء المعدار الماء المعدار الماء الماء المعدار الماء النبضات الماء ماء الماء الم

الحيوي لتنشيط الخلايا السرطانية واستخدم لفحص الخواص التركيبية للنمادج حيود الاشعة السينية XRD والمجهر الالكتروني النافد , TEM و FE_SEM للجسيمات النانوية الناتجة يكون بشكل كروي[7] .

وتمكنت الباحثة (ميادة) عام (2020) من تحضير الجسيمات النانوية لل (Au/Ag) Core\shell عن طريق الليزر النبضي ذو الطول الموجى (Core\shell) تسليطه على صفيحة الذهب مغمورة في عوالق الفضنة النانوية التي تم تحضيرها مسبقًا من نفس الطاقات (200, 400, 600, 800, and 1000 mJ) كانت التقنية الثانية هي طريقة نمو البذور التي تتضمن خطوتين تفاعل كيميائي بين AgNo3. Na 3C6 H 5 O7 و NaBH4 لأنتاج بذور Ag ثم اختزال كيميائي آخر ل.CTAB, أي المحلول HAuCl₄, C₆ H₈ O₆ يليها اضافة بذور الى المحلول بكميات مختلفة (Uv- 0.6 , 0.8 , and 1 , 0.2 , 0.4 , 0.5) مل. أظهر جهاز تحليل الطيف -Uv Vsi أن ذروة الأمتصاص للعينة المحضرة بطاقة (1000mJ) أعلى من تلك العينة المحضرة عند(200mJ) ويرجع ذلك الي زيادة تركيز الجسيمات النانوية . اما بالنسبة للقمم المتبقية ثابتة تقريبا عند (410 nm) وعند تغيير الطول الموجى هناك زيادة في قيمة الأمتصاصية مع تناقص الطول الموجى اي زيادة طاقة الليزر. تمتلك بذور Au ذروة امتصاص عند ,(445nm) وذروة Ag /Au nanostar تتراوح (Au nanostar) من الطول الموجى . تمت در اسة الخصائص التركيبية للنانو عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) وقد اثبت النتائج وجود أربعة أنماط من جزيئات الذهب النانوية و(111),(311),(200),(200) وتمت دراسة الخصائص التشكيلية لجسيمات Ag/AuNPs الجسيمات النانوية المحضرة بواسطة TEM, SEM أظهرت القياسات ان الجسيمات النانوية المحضرة بطريقة التشظية بالليزر لها شكل كروي وأقطار ها(30nm-25). اما بالنسبة لطريقة نمو البذور فان البذور الفضية لها شكل كروى بمتوسط حجم 30nm Au/Ag والجسيمات النانوية Au/Ag لها شكل نجمي مع متوسط حجم (Au/Ag) كما أن نتائج EDS أظهرت ان العينة تحتوى على الذهب على أعلى مستوى وهذا يؤكد ان جميع جزيئات الفضبة مطلية بطبقة الذهب [41].

تمكن الباحث (نصر الله وآخرون) عام (2020) من استئصال لوحة معدنية للذهب مغمورة بالماء واستخدامها في تطبيق الاختزال التحفيزي باستخدام بوروهيدريد الصوديوم (NaBH₄) في الوسط المائي في درجة حرارة الغرفة .بين التحليل الطيفي للاشعة السينية المشتت للطاقة (EDX) بينت ان العينة تحتوي على نسبة عالية من الذهب وباستخدام -UV) (IV بينت ذروة الامتصاصية عند (550nm) كما بينت نتائج (FE-SEM) ان الجسيمات كانت كروية الشكل . [42] ذات معدل احجام (30-5nm) وبينت نتائج (TEM) ان الجسيمات كانت كروية الشكل .

وتمكن الباحث (طه واخرون) عام (2021) من تشكيل مركب نانوي الغلاف من (Au/ZnO باستخدام طريقة الليزر النبضي حيث تم بهذة التقنية تحضير الذهب في شكلين (Au) واوكسيد الخارصين (ZnO) كلاهما اساسي الجسيمات النانوية والمتراكب النانوي (CsNps) تم فحص سلوك الامتصاص ل(ZnO) NCs (NC) والمتراكب النانوي للاشعة فوق البنفسجية من ذروة الامتصاص عند (NC) بينما ذروة Au/Zno المرئي للاشعة (ZnONps) كما تظهر صور TEM متوسط حجم (45-30) هو (45-30) وبمتوسط حجم ال SnONps هو 60 بينما تظهر Ozo/2000 حجم (60-55)

حيث تعمل Au كنواة ZnO كغلاف يلتسق بجسيمات الذهب النانوية الكروية الشكل يبلغ متوسط سمك غلاف اوكسيد الخارصين (10nm-15) عند تصنيعها وتتمتع بنشاط تحفيزي ضوئي عال Cs Nps حتى بعد دورات متعددة من التفاعلات التحفيزية الضوئية عند مقارنتها [43] Au/ZnO NCs

تمكن الباحثة (الهام) عام (2022) من استخدام طريقة الليزر النبضي (بالطريقة الخضراء) في تحضير جسيمات الذهب النانوية في محلول الصبغ العربي (GA) حيث اكدت الدراسة استقرار جسيمات الذهب المحضرة في المحلول وقد بينت نتائج الفحص البصري (AuNps) الدراسة الذهب المحصاص اقل في النطاق المرئي عند (Mulps) في حين ان (AuNps) ارتفاع في ذروة الامتصاص اقل في النطاق المرئي عند (GA-مuNps) في حين ان (GA-AuNps) له ارتفاع قمة رنين البلازمون (Badim في الأقصر مع زيادة تركيز -GA) ما بالنسبة للطاقات الاكبر من (AuNps) في المولي في الأولي الموجي الأقصر مع زيادة تركيز -GA) وممكن ان يستخدم في التطبيقات الطبية المستقرار الموجي الأقصر مع زيادة تركيز -GA) وممكن ان يستخدم في التطبيقات المستقرار الموجي.

قام الباحث (Elsayed) عام (2022) بتصنيع أسلاك (Tio₂) النانوية (Nws) المطعم بجسيمات الذهب النانوية باستخدام طريقة الأستئصال بالليزر النبضي في السائل لأستخدامها في تطبيق مضاد للسرطان حيث أستخدم تقنيات تحليلية مختلفة لتوصيف العينات المحضرة بما في ذلك (PE-SEM),(EDS),(PL) ومطيافية رامان حيث أكدت صور (FE-SEM) وجود (AuNps) على اسطح (Tio₂ Nws) تم تقييم النشاط المضاد للسرطان لمركب (Tio₂Nws) و(AuNps) على اسطح (Tio₂ Nws) تم تقييم النشاط المضاد للسرطان لمركب (HELA) و (MCF7) و الثدي (MCF7) أضهرت النتائج ان Tio₂ المطعم ب AuNps عززت بشكل كبير الأنشطة المضادة السرطان ضد MCF7, HELA السرطانية مع بنسبة 40,41% على التوالي ، وبالتالي يمكن استخدام المركب (Tio₂-Au) النانوي المحضر لتثبيط نمو الخلايا السرطانية [45] .

Aim of The work

(9-1) هدف البحث

تحضير محاليل جسيمات نانوية متر اكبة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر من معدن النحاس والذهب عالية النقاوة و بالنسب الوزنية (Au - 50% Cu % 500)

(65% Au - 35% Cu),(75% Au - 25% Cu), (87.5% Au - 12.5% Cu).

ودراسة الخصائص البصرية والهيكلية والمورفولوجية للعينات المحضرة .
الفصل الثاني الجزء النظري

(1-2) المقدمة

Introduction

ثمة جهود تبذل خلال السنوات الأخيرة وهناك مجموعة متنوعة من الطرق لتقليل المواد إلى المقياس النانوي بعضها باهظ الثمن ويستغرق وقتًا طويلاً مثل ترسيب البخار الكيميائي والبعض الأخرمثل الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL) وهو غير مكلف وسريع. تُعرف هذه العملية باسم (تحضير الجسيمات النانوية) وهي إحدى الطرق الأساسية لتكوين جسيمات ذات حجم غير مسبوق. (Nano particales) والأغشية الرقيقة (Thin Film) حيث كان أستخدام الفراغ أو الغاز كوسط نمو للمواد النانوية في بداية الأكتشاف لهذة التقنية وأول من استخدم هذة التقنية هو باتيل وز ملائه في عام 1987 الذين استخدموا الليزر النبضي لاستئصال هدف من الحديد النقي في الماء لتكوين اكاسيد الحديد بمر احل مستقرة وتم غمر هدف صلب في وسط سائل ويتم تركيز شعاع الليزر عبر السائل على سطح الهدف وأصبحت هذة التقنية تصنع الكثير من المواد ناحجة مما الليزر عبر السائل على سطح الهدف وأصبحت هذة التقنية تصنع الكثير من المواد ناحجة مما السائل مثل الماء المقطر أو المرينات من خلال اختيار أهداف صلبة مناسبة وحصر السوائل بالمقار نة السائل مثل الماء المقطر أو المذيبات العضوية فأن تقنية فأن تقنية مناسبة وحصر السوائل بالمقار فراسا السائل مثل الماء المقطر أو المذيبات العضوية كوسط سائل لنمو المقار بالمقار فرانة والما عديدة يجب معرفتها بتقنية الاستئصال بالليزر من أهما الماء المستنصلة والم عليه والمو المعنون والمرون الكيميائية منا الماء المواد المستنصلة والماء ما عوامل عديدة يجب معرفتها بتقنية الأستئصال بالليزر من أهمها .

1-المادة الغازية ، سائلة ، الصلبة

2-نوع المادة العوازل ، اشباه موصلات ، والموصلات

3- عيوب التركيب البلوري والشوائب الأخرى في المواد الصلبة.

يمكن تحضير الجسيمات النانوية بأستخدام تقنيات مختلفة منها طريقة الأختزال الكيميائي (chemical redaction) والاختزال الألكتروكيميائي (Electro chemical) [8] . والأستئصال بالليزر (Laser ablation) والأختزال الضوئي (photo Radaction) والترسيب بالليزر النبضي (Pulsed laser Depostion) [49] . ومن بين تلك الطرق المختلفة تعد طريقة الأستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) تقنية مهمة لتصنيع المواد النانوية وهي تقنية متعددة الجوانب لاعداد انواع مختلفة من الجسيمات النانوية مثل المعادن [11.48]. واشباه الموصلات والسبائك والاكاسيد والمعادن النبيلة [51.50.49] كما موضح في الشكل (2-1) وقد حظيت هذه الطريقة باهتمام كبير باعتبار ها تنتج جسيمات نا نوية عالية النقاوة .

۱٥



الشكل (1-2): يوضح منظومة الأستئصال بالليزر

تعرف الخواص الكهربائية والبصرية للهياكل النانوية الصغيرة التي يتم الحصول عليها من ظاهرة ميكانيكية كمومية بالحبس الكمومي ان تقليل الحجم في نطاق الnm أصغر من 10nm له تاثيركمي بسبب حصر حركة الالكترونات مما يؤدي الى مستوي طاقة منفصل أعتمادا على حجم الهيكل المحدد سبب التحكم في الابعاد [52] .الحصر الكمي في اشباه الموصلات ينتج عن الحصر الهندسي للالكترونات الفجوات او الاكسيتونات (زوج مرتبط بفجوة الالكترون) تظهر خصائص الاكسيتونات المتعددة نتيجة التحولات بين الالكترون ومستويات الفتحة الالكترونية المنفصلة أو الكمية ويمكن تقسيم تأثير الحبس الكمومي الى ثلاثة انظمة :

انظمة الحبس الضعيفة والمتوسطة والقوية تظهر تأثيرات الحبس الكومومي (مستويات طاقة الالكترون المنفصلة الناتجة عن البئر عند حدود الحبيبات النانوية لبعض المواد). ويؤدي هذا الى اعتبار طريقة الاستئصال بالليزر طريقة جيدة لتوليد النقطة الكمومية [54,53]. و يستعرض هذا الفصل طريقة تحضير السبائك النانوية والتعرف على هذه الأساليب والاستئصال النبضي بالليزر بالسوائل (PLAL) وكيفية إنشاء وتوليد الجسيمات النانوية باستخدام (PLAL) وما يحدث بعد استئصال محلول الغرويات العوالق النانوية (الهيكلية. معلمات الليزر وصولاً إلى خصائصها الفيزيائية والضوئية والضوئية والهيكلية.

Synthesis of Nanoparticles

(2-2) تحضير الجسيمات النانوية

هناك العديد من الطرق الكيميائية والفيزيائية يتم من خلالها انتاج الجسيمات النانوية على الرغم من ان الطرق الصديقة للبيئة متاحة اكثر فهناك طريقتان رئيستان هما اسلوب من اعلى الى الاسفل (Top-Down) واسلوب من اسفل الى الاعلى (Bottom up) وهما تقنيتان لتحضير

(1-2-2) تقنية من الاعلى الى الاسفل

الجسيمات النانوية حيث تتضمن تقنية من اعلى الى الاسفل تقليل حجم المواد للمقياس النانوي باستخدام تقنيات القص والتلميع بينما تقنية من الاسفل الى الاعلى يتم تصنيع المواد النانوية بواسطة تفاعل الذرات من خلال مجموعة من التفاعلات الكيميائية التي توفر ها التقنية [55].

Top -Down approach

Bottom up approach

تستخدم هذه التقنية أسلوبًا مدمرًا حيث تقوم بتقسيم جزيء كبير إلى جزيئات أصغر قبل إعادة تجميع الأجزاء إلى جسيمات نانوية وظيفية. الطحن هو أحد الأمثلة على هذه التقنية الاستئصال بالليزر (PLAL)(Laser Ablation) هي طريقة صديقة للبيئة في نهج من الاعلى الى الاسفل حيث تبدا خطوة خطوة لاز الة قطع بحجم النانو من القطعة الاكبر (الهدف) عن طريق كسر الاواصر بين الجزيئات عند تسليط طاقة الليزر لكي ينتج نظام نانومتري ينتج عنه تلوث قليل

(2-2-2) تقنية من الاسفل الى الاعلى

من بين الطرق الاكثر شيوعا لانتاج البنى النانوية هي الاستراتيجيات القائمة على ترتيب وتجميع الذرات والجزيئات لبناء التراكيب البلورية في هذا السياق نحن مهتمون بتنظيم مجموعة من التفاعلات بين الذرية أو الجزيئية بما في ذلك Van der Waals والقوى الجذابة قصيرة المدى الأخرى. سيتم إطلاق أيونات المواد الضرورية من الجسيمات النانوية أثناء التلامس ولكن من الصعب تحقيق الظروف اللازمة لانتاج المواد وعادة ماتكون الملوثات الكيميائية المنتجة منخضنة مومن بين هذه المن ولكن من الصعب تحقيق الظروف اللازمة لانتاج المواد وعادة ماتكون الملوثات الكيميائية المنتجة منخضنة ومن بين هذه الطروف اللازمة لانتاج المواد وعادة ماتكون الملوثات الكيميائية المنتجة منخضا ومن بين هذه الطرق الانتراكيميائية المنتجة منخضات الصعب تحقيق الظروف اللازمة لانتاج المواد وعادة ماتكون الملوثات الكيميائية المنتجة منخضات ومن بين هذه الطرق الانحلال الحراري بالليزر (Laser pyrolysis) .

(3-2) طرق تحضير سبائك (Au-Cu) النانوية

Methods for preparing (Au-Cu) nano-alloys

تعد أنظمة السبائك المعدنية ذات أهمية كبيرة في التطبيقات لما لها من وظائف محسنة مقارنة بالمكون الأصلي بسبب التأثير الناتج من خلط العناصر وتكون السبائك ثنائية المعدن ذات اشكال وتكوينات مختلفة تتألف من Au-Cu[59.58] . في الأونة الأخيرة ظهر نظام السبائك -Au المكال وتكوينات مختلفة تتألف من Cu-Cu [59.58] . في الأونة الأخيرة ظهر نظام السبائك -Cu كنظام آخروالذي أظهر تطبيقات ممتازة في التحفيز والضوئيات هي مواد تحفيزية ممتازة وان Au, Cu معارة على ذلك فان الجسيمات النانوية مستقرة ومتوافقة حيويا ومن السهل تشغيل اسطحها بتطبيقها في الأستشعار البيولوجي والتصوير والعلاج الضوئي ومكافحة التلوث [61, 60]. كما تظهر في الأستشعار البيولوجي والتصوير والعلاج الضوئي ومكافحة التلوث [61, 60]. كما تظهر جسيمات النحاس النانوية ايضا امتصاصا قويا مع جسيمات الذهب النانوية في المناطق المرئية والقريبة من الاشعة تحت الحمراء NIR.احد الحلول لتحسين استقرار جسيمات النحاس النانوية هو خلط مع معادن مستقرة بالفعل مثل الذهب لتكوين السبيكة وبسبب الترابط القوي بين المكونين -Au خلط مع معادن مستقرة بالفعل مثل الذهب لتكوين السبيكة وبسبب الترابط القوي بين المكونين -Qu دي فان الجسيمات النا نوية الناتجة تكون اكثر استقرارا مما يوفر نشاطا تحفيزيا عاليا ,50, 63 [26. وهناك عوامل عديدة ومهمة تتحكم في شكل الجسيمات النانوية مثل عوامل (الأخترال والروابط وحركية التفاعل ثم استقرار في رنين البلازمون السطحي والموضعي) و تستخدم طرق تركيبية من الأسفل الى الأعلى مثل الأختزال المشترك والتحلل الحراري والنمو بواسطة البذور والأستبدال الكلفاني بناءا على المعرفة التي يتم الحصول عليها من تركيب الجسيمات النانوية أحادية الفلزات

تم تطوير العديد من الطرق لتصنيع الجسيمات النانوية ثنائية المعدن على غرار الجسيمات النانوية أحادية الفلزات يتم تحديد التشكيل والتركيبات البلورية للجسيمات النانوية ثنائية المعدن بواسطة مسارات التفاعل والتي يمكن التحكم فيها بالطريقة التركيبية وظروف التفاعل.

Co-reduction method

(a-3-2) طريقة الأختزال المشترك

ان طريقة الأختزال المشترك هي طريقة تركيبية مباشرة من خطوة واحدة بشكل عام يتطلب توليد هياكل نانوية لسبيكة Au-Cu النانوية الاختزال المشترك ايونين معدنيين لهما امكانات اختزال متشابهة أو يجب ظبط امكانات الأختزال عن طريق تغيير النسب المولية او انواع السلائف بحيث يمكن تقليلها بمعدل مماثل بواسطة عامل اختزال مشترك .تحدد قوة عامل الاختزال عدد الذرات المتاحة للتنوي في المراحل الاولية مما يؤثر على شكل البلورات النانوية الناتجة[64,65] .يمكن ان يؤدي خلط السلائف المعدنية والروابط السطحية ونسب القياس التكافيء للمواد المتفاعلة الى تغيير معدلات الاختزال واتجاه نمو البلورات اينانوية علمواد المتفاعلة مصنوعة من سبائك ملاحدة [66].

Galvanic Replacement

(b-3-2) طريقة الاستبدال الكلفاني

في السنوات الاخيرة تطور تفاعل الاستبدال الكلفاني (GRR) كاستراتيجية فعالة لانتاج الجسيمات النانوية ثنائية المعدن بديلة التصنيع المباشر لتكوين وتشكيل الجسيمات احادية المعدن واستخدامها كقوالب ويتم ذلك باضافة قاعدة معدنية اخرى ذات امكانية اختزال أعلى الى القوالب لتحل جزئيا محل ذرات المعدن الأصلية في القوالب مما ينتج عنه جزيئات ثنائية المعدن من خلال تغير مورفولوجيا القوالب وتركيز السلائف المعدنية وما الى ذلك فأن الجسيمات النانوية ثنائية المعدن ذات الأشكال المعقدة التي يمكن أن تنتج مثل الانابيب النانوية المجوفة والاغلفة النانوية وبالتالي يمكن ان يخفف من الصعوبات الكامنة المرتبطة ب GRR باستخدام التصنيع المباشر للجسيمات ثنائية المعدن كسبائك الذهب والنحاس [68,67].

Seed-Mediated Growth

(c-3-2) طريقة النمو بواسطة البذور

على الرغم من أن الاختزال المشترك يمكن أن يولد هياكل سبائك Au-Cu كمجموعة متنوعة من الاشكال فأنه لايزال من الصعب العثور على ظروف مشتركة للتحكم في تقليل سلائف متل كل من Au,Cu في وقت واحد للاختلافات في الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسلائف متل احتمال الاكسدة والبنية البلورية ونقطة الانصهار تسبب صعوبات متأصلة اثناء تصنيع السبائك لذا تم تطوير نمو البنور واصبحت طريقة اكثر شيوعا لتوليد هياكل ذات اشكال معقدة يتم أولا تصنيع السبائك لذا بلورة محددة جيدا مصنوعة من ذرات ال Au,Cu كمواقع غير متجانسة لذرات Cu, Au معددة جيدا مصنوعة من ذرات ال Au, Cu كمواقع غير متجانسة لذرات Au, Au بلورة محددة جيدا مصنوعة من ذرات ال Au, Cu كمواقع غير متجانسة لذرات Au, Au بلورة محددة جيدا مصنوعة من ذرات ال واح.

(d-3-2) طريقة الأستئصال بالليزر النبضى بالسائل

Pulse Laser Ablation in Liquid Tachnique (PLAL).

يعرف الاستئصال بالليزر بأنه طرد مواد من السطح تحت نبضات ليزر منخفضة و عالية الشدة (PLAL)، و توصف كفاءة العملية من خلال معدل الاستئصال والذي يعطي اكبر سمك للعينة يتم استئصالها اثناء التشعيع بنبضة الليزر[71]. بالرغم من تكريس العديد من الدراسات النظرية و التجريبية لتفسير الظواهر الفيزيائية التي تحدث اثناء تفاعل ليزر قصير النبضة الا أن بعض العمليات مثل تبريد الطاقة الممتصة في الشبيكة لاتزال قيد البحث و في السنوات الاخيرة بعض العليزية تم سنخرال قيد البحث و في السنوات الاخيرة بعض العمليات مثل تبريد الطاقة الممتصة في الشبيكة لاتزال قيد البحث و في السنوات الاخيرة القليلة تم استخدام تقنية النبضة المزدوجة التي تتكون من تطبيق نبضتين ليزر متتاليتين متأخرتين بمرور الوقت . لكي يتم الحصول على رؤية افضل وادق للخصائص الزمنية لاليات الاستنصال بالليزر[27]. وباستخدام تقنية الاستئصال بالليزر يمكن استخدام مصادر ليزر مختلفة لتصنيع بسيمات نانوية 20,73]. وباستخدام تقنية الاستئصال بالليزر يمكن استخدام مصادر ليزر مختلفة المستصال بالليزر] معن ما محادي مصادر ليزر منتاليتين متأخرتين من مرور الوقت . لكي يتم الحصول على رؤية افضل وادق للخصائص الزمنية لاليات الاستنصال بالليزر] معاين الزمنية لاليات الاستنصال بالليزر] ومن المحادي مصادر ليزر مختلفة المستصال بالليزر] ويمكن استخدام مصادر ليزر مختلفة النصنيع بنين من ما مرور الوق الخصائص الزمنية لاليات الاستنصال بالليزر] ويمكن استخدام مصادر ليزر مختلفة المائية التي تعليز إلى يمن النفسجية بينما تمتد أمد النبضة من وي ي من ما ماليزر] وي ينين ما ماليزر وي السوائل . تمر نبضة الليزر عبر الطبقة السائلة التي تكون شفافة بطول موجة الليزر وتنيب سطح الهدف وبهذا سوف تسخن الطبقة السائلة الرقيقة من تكون شفافة بطول موجة الليزر وتنيب سلح الهدف وبهذا سوف تسخن الطبقة السائلة الرقيقة من شافون المائية اليزر وتنيب المون المائية المصيور مان ماليزر وتنيب ملودها في القريبة للسطح المصهور الى درجة حرارة عالية وتمدد فوق المصهور ما يؤدي الى طردها في القريبة السلح المصهور الى درجة حرارة عالية وتمدد فوق المصهور ما يؤدي الى طردها في القريبة السلح المصالي المون المائية وي المردها في القريبة السطح المصهور الى ماليزي وي المانية الرقية المانية المائية الرقيقة القريبة السلح المصالي المون مو المائية الرودي المائية الرقيية المردا في المان

السائل المحيط . وكذلك تبقى المادة المذابة المتشتتة في المذيب مكونة غروانية من معلقات NPS عند استئصال الاجسام المعدنية ثم بعدها يمتص اشعاع الليزر بوساطة الالكترونات الحرة التي تقوم بعد ذلك بنشر الطاقة في المادة كما قد تسبب النبضات العالية لطاقة الليزر الى تفاعلات ضوئية كيميائية تزيل الذرات من السطح [75,74]. وكما موضح في مخطط (2-2) لتحضير الجسيمات النانوية والعمليات التي تحدث بين معلمات الليزر واليات تكوين الجسيمات النانوية بتقنية الاستئصال بالليزر.



مخطط (2-2): I تفاعل الليزر مع السائل (II) استئصال نبضات الليزر من الهدف (III) تفاعل السائل الساخن مع الهدف (IV) توليد منتجات من الهدف (V)تفاعل منتجات من الهدف (VI) التفاعل بين النواتج السائلة [57].

يمكن أن يصل السطح المسخن الى درجة حرارة قريبة من درجة الحرارة الحرجة وبسبب عملية التبخر السريعة ينتج عن التبخر البلازما التي تتكون من ذرات متاينة متبخرة من الممكن ان تمتص سحابة البلازما بعضا من طاقة الليزر الساقطة وبالتالي ستسمح لجزء بسيط من طاقة الليزر بالوصول الى السطح (التدرج بالبلازما) تتوسع البلازما ويتم تسخينها عن طريق امتصاص الفوتون في وقت لاحق يبرد البخار وتبدا جزيئات الهباء الجوي في التكوين وتنتشر بقية الطاقة في المادة عن طريق الحرارة اعتمادا على طاقة الليزر المطبقة [77,76].

ويحدث ذوبان السطح اللاحق بعد الاشارة الحرارية للالكترونات داخل الشبيكة في حالة استئصال المعدن بنبضات الليزر يكون وقت استرخاء الالكترون – فوتون في حدود مدة النبضة نفسها وبالتالي ذوبان وتمدد الذوبان في السائل المحيط عندما تكون نبضة الليزر قد انتهت بالفعل [49], ومن أهم المميزات لاستخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل :

- رخص الاجهزة وامكانية السيطرة على عملية الأستئصال .
- ۲. لاتحتاج الى غرفة مفرغة من الهواء (Vacuum Chamber).
- ٣. تسخين المادة الهدف باقل مايمكن وسهولة الحصول على الجسيمات النانوية من خطوة واحدة من دون معالجات حرارية.
 - ٤. يمكن السيطرة على حجم وتجمع الجسيمات النانوية عن طريق أضافة مواد كيميائية.

Heating and Fusion phase

٥. يمكن الحصول على محلول غروي عن طريق الجسيمات النانوية العالقة في الوسط السائل وهي طريقة خالية من عوامل الاختزال والتلوث. وتتمثل تقنية الاستئصال بالليزر ببساطة الاجراء وعدم استخدام الكواشف الكيميائية في المحلول ويمكن معالجة جميع انواع المواد بالاستئصال لانه يمكن التحكم في حجم الجسيمات النانوية المنتجة من خلال تحسين معلمات العملية مثل وقت تشعيع الليزر ومدة النبضة وكثافة الطاقة وطول موجة الليزر[78].

(4-2) الية الاستئصال بالليزر (4-2)

أن الاستئصال الليزري النبضي بالنانو ثانية يتميز باليات حرارية ويمكن توضيح الية الاستئصال كالاتي:

(1-4-2) الحرارة الناجمة عن الليزر

عند تصويب شعاع الليزر نحو الهدف فان الجسيمات تمتص ضوء الليزر مما يرفع ويعمل على تحسين عمليات انتقال الطاقة المتعاقبة وان هذا التعاقب بانتقال الطاقة يؤدي الى تهيج الألكترونات وتفاعلها مع الشبيكة البلورية مثل استرخاء الالكترون _ فوتون والتفاعل الحراري الحاصل بين فوتون _ فوتون بعد ذلك تحصل عدة عمليات ثرموديناميكية في الوسط مثل الانصهار والتبخر . يمكن لعدة عمليات حرارية أن تكون فعالة مثل الانصهار والتبخر في ضوء الليزر النبضي النانو ثانية تنتشر الحرارة بين جسيمات المعدن خلال فترات زمنية اقصر من امد النبضة[79]، ويمكن معالجة ارتفاع الحرارة الذي سببها الليزربواسطة الديناميكية الحرارية لذلك فان طاقة الليزر قد تكون غير كافية لتبخر المواد وانما تعمل على رفع درجة حرارة المادة من خلال عملية التوصيل الحراري التي تحصل داخل المادة[80]. ويخضع لتوزيع درجة الحرارة الى معادلة التوصيل الحراري الآتية [79] :

الفصل الثانى

 $pCp\partial T \setminus \partial t = \nabla (K\nabla T) + (1 - R)I \propto e^{-\alpha z}$

$$(1-2)$$

ويمثل الحد الثاني من الطرف الايمن من المعادلة (2-1) مصدر الليزر اي طاقة الليزر الممتص من قبل المواد.

(2-4-2) الغليان الانفجاري (2-4-2)

عند تسليط نبضة الليزر ذات كثافة طاقة عالية على سطح الهدف يحصل تغير جذري في الحجم وشكل الحفرة التي تكونت على سطح الهدف حيث تقاس نسبة الاستئصال من عمق الحفرة وهذا يحدث نتيجة تغير فجائي عند استخدام كثافة طاقة اكبر من القيمة الحرجة [81].

(2-4-2) المادة المتبخرة وتكوين البلازما

Evaporation and Plasma Formation

عند سقوط ضوء الليزر النبضي على المادة الهدف الموضوعة في الوسط السائل سوف يحصل تبخر حراري ويتم توليد البلازما والبخار عند تسليط اشعاع الليزر على المنطقة البينية ما بين سطح المادة الهدف والسائل المغمور بواسطة حزمة الليزر وان مقدار الكتلة المتبخرة من سطح الهدف تشكل سحابة بخار تتحرك باتجاه الاعلى من سطح المادة المستهدفة مع ارتفاع درجة الحرارة والضغط [32]. ويحدث ذلك بثلاث مناطق رئيسية : -

1-منطقة اللب الساخن (Hot core Region) هي منطقة قريبة من سطح المادة الهدف وتكون البلازما فيها اكثر كفاءة وحرارة وبسبب درجة الحرارة العالية تكون المادة غالبا في حالة تأين . 2- منطقة المنتصف (Mid Region) هي منطقة تعتبر الجار الاقرب لسطح الهدف وتحتوي على الأيونات والذرات المحايدة (المتعادلة).

3- المنطقة الخارجية الباردة (القشرة) (Cold Outer Region) *هنا* تكون البلازما بعيدة عن سطح الهدف وتكون باردة نسبيا وتحتوي على ذرات متعادلة وممكن ان تمتص الأشعة الصادرة من المنطقتين السابقتين وبعد ذلك يمكن ان تنتج موجة صدمة بسبب اتساع انفجار البلازما وتنتقل من رأس سحابة البلازما وتنتقل موجة الصدمة سريعا اسرع من سرعة الصوت لأن غاز البلازما و عملية حالة عدم الاتزان مع كثافة الأيونات [84, 46]. والشكل (2-3) يبين مراحل تكون البلازما و عملية طرد الجسيمات .



الشكل (2-3): مراحل تكوين البلازما المتولدة من نبضات الليزر [85].

(4-4-2) طور التقشير الصلب

Phase Solid Exfoliation

أن عملية التقشير هي احدى العمليات غير الحرارية التي تقوم بها آلية الأستئصال بالليزر النبضي في السائل كغيرها من العمليات الحرارية كالتبخير والغليان وتكوين البلازما اذ تكون هي التفاعلات السائدة والأكثر تأثيرا والتفاعلات الناتجة عن الفوتونات والتي تكون قوية بما يكفي لكسر الروابط بين الجزيئات والأيونات والألكترونات وهذا التأثير ينتج عنه أزالة المواد المتكسرة من حالتها الصلبة الناتجة عن تأثير الضوء الميكانيكي للتمدد الحراري العالي الناتج عن اجهاد الليزر هذا النوع من الأزالة كونه مهم بشكل خاص للمواد المقاومة للصهر والقابلة للكسر مثل الكرافيت والسلكون والمواد الزجاجية عندما تكون مدة نبضة الليزر اقصر من الوقت المطلوب للتوازن الميكانيكي لحجم الأمتصاص فان قيمة الليزر تصبح كبيرة تحت ظروف حبس الأجهاد (Confinement Stress)

Hydrodynamic sputtering Phase

(2-4-2) طور الرش الهيدروديناميكي

هي احدى عمليات نزوح الجسيمات بصورة مباشرة من سطح الهدف [86] . يشير الرش الى قطرات يتم استخراجها من الهدف اما بسبب الأنصهار وحركة السائل الناتج عن درجة الحرارة القصوى والضغط الناتج من الليزر أو بسبب عدم الأستقرار الهيدروديناميكي وتشمل تكوين الأعمدة ايضا واحد المسببات التي يسببها الرش الهيدروديناميكي هو التسخين الدوري وتبريد سطح الهدف وبشكل متكرر عندما يكون تدفق الليزر كافي لاذابة سطح الهدف وبسبب التبريد والتسخين الدوري للسطح يؤدي الى نمو أضطرابات وبذلك ينتج هياكل سطحية تشبه الأصابع (Fingers).

Particles Spallation

(6-4-2) تشظية (طرد) الجسيات

تتميز تقنية الأستئصال بالليزر النبضي بأنهاعملية حرارية تنطوي على تبخير المواد وتكوين البلازما ولهذا فأن التشظية عملية ميكانيكية وليست حرارية في طبيعتها [87]. تتكون جسيمات كبيرة بين السائل والهدف المغمور في السائل أن الأجهادات التي يتسبب بها الليزر بتجاوز شدة الليزر للمادة الهدف فذلك يؤدي الى حدوث تشظية للجسيمات يمكن حدوث تشظية للمادة الهدف عن طريق تبخر المادة من خلالها تحدث سحابة بخار للمادة الهدف والتي تمتد الى المساحة المحيطة لمنطقة الأستئصال وتكون درجة الحرارة والضغط لسحابة البخار كبيرة في البداية ولذا فان الضغط العالي يقوم بدفع الجسيمات الى خارج محيط المنطقة المسخنة بواسطة الليزر [88].

Nucleation and Condensation

(7-4-2) التنوي والتكاثف

تنطفيء المادة المتبخرة عن طريق الليزر سريعا وتنحصر ما بين درجات حرارة مرتفعة للغاية (5000K) الى درجة حرارة الغرفة فالأمتداد المتعاقب للموجات فوق الصوتية والبصرية في البلازما تمتلك درجات حرارة مرتفعة وضغط مرتفع والذي يؤدي لتبريد منطقة عمود البلازما في البلازما تمتلك درجات حرارة مرتفعة وضغط مرتفع والذي يؤدي لتبريد منطقة عمود البلازما وبذلك تتكون العناقيد نتيجة التبريد الحاصل في السائل وبزمن (9nc-10) والذي يسمح بتكوين الهباء الجوي وهي المدة الاقصر بكثير من تكوين السائل وبزمن (9nc-10) والذي يسمح بتكوين موبذلك تتكون العناقيد نتيجة التبريد الحاصل في السائل وبزمن (9nc-10) والذي يسمح بتكوين الهباء الجوي وهي المدة الاقصر بكثير من تكوين السحابة ان من العوامل المؤثرة لعملية التكثيف في هذة الالية هي (الضغط المحيط وخصائص الغاز ودرجة الحرارة) [89]. وهناك عدة أنواع من الايونات والالكترونات لعملية التنوي الناتج من الايونات لعملية الاستئصال لذلك فأن الجسيمات الناشئة من الأستئصال بالليزر تكون حاملة شحنة كهربائية من الصعب حتى الان التنبؤ بأحجام توزيع الحسيمات الناشئة من الاستئصال بالليزر تكون حاملة شحنة كهربائية من الصعب حتى الان التنبؤ بأحجام الناشية من الاستئصال الذاك فأن الجسيمات الناشئة من الاستئصال بالليزر تكون حاملة شحنة كهربائية من الصعب حلى الان التنبؤ بأحجام الناشية من الاستئصال النائية بسبب نمو وتنوي المواد المتبخرة بالليزر [90].

(2-4-2) التكتل (النمو) التخش

Clumping (growth) coagulation

تركيز إت الجسيمات ويمكن إن تحدث هذه العمليات مثل التكتل من عدة نانو ثانية إلى اجزاء من الثانية بعد نبضة الليزر وان من اهم هذة العمليات هي التكتل والتخثر والتي عادة ما تزيد من حجم الجسيمات النهائي تتصادم الجسيمات بعد تشكيلها من الاستئصال بالليزر مع بعضها البعض في السائل واذا كان الزخم كبير بدرجة كافية أوان الطور السائل كافى فتتجمع الجسيمات لتشكل جسيمات كبيرة (حبيبات) وتسمى هذة العملية التخثر وتحدث في مرحلة لاحقة كما تشكل التكتلات بمجرد التكثيف عندما يتشكل الهباء الجوى بحجم النانو من البخار ويتم شحنها بقوة الالكترونات الموجودة في البلازما ثم تلتصق الجسيمات المشحونة مع بعضها البعض بواسطة الرابطة الالكترونية ويمكن التعرف على التكتلات من خلال تكتلها الشبيكي [92,91] .

هناك عدة اليات لتكوين الجسيمات النانوية ولكنها قد تغير توزيع حجم الجسيمات او اجمالي

(5-2) معلمات طريقة التشظى بنبضات الليزر في السائل

Parameters of pulse laser ablation in solution tachnique (PLAL).

من بين العوامل التي يمكن ان تؤثر بشكل عام على حجم وتركيب الجسيمات النانوية التي تنتجها تقنية الاستئصال بالليزر النبضى وهي معلمات الليزر [97] :-

Laser parameters من بين معاملات الليزر التي يمكن التحكم فيها لزيادة كفاءة الأستئصال هي عرض النبضة والطول الموجى ومعدل التكرار ومدة النبضة وطاقة الليزر تؤثر على اليات التنوي والنمو والتكتل وبالتالي تؤثر هذة المعلمات على خصائص الجسيمات النانوية[94]. كل هذة المعلمات تحدد درجة الحرارة والتوزيع الزاوي للذرات والجسيمات المقذوفة والكثافة [95] .

Pulse Width

تؤثر على النقل الحراري في المادة . الاستئصال بالليزر ذو النبضة القصيرة له منطقة متأثرة حراريا اصغر عندما يتم تقليل المناطق المتأثرة بالحرارة ويعزى ذلك الى قمع الانتشار الحراري الناتج عن قصر مدة النبضة [46].

Laser Wave Length

أن اختيار الطول الموجى لليزر له أثر مهم في عملية الاستئصال أذ يضمن اختيار الطول الموجى مع الحد الادنى لعمق الامتصاص ترسيبا عاليا للطاقة في الحجم الصغير من اجل

2-الطول الموجى لليزر

(1-5-2) معلمات الليزر

1-عرض النبضة

الاستئصال السريع أذ يؤثر على كفاءة الاستئصال، لأنه مرتبط بكفاءة امتصاص شعاع الليزر بواسطة سطح الاهداف المعدنية وبطاقة الفوتون الخاصة به.

3 -معدل تكرار النبضة

4- طاقة الاستئصال

Repetition Rate

اذا كان المعدل منخفض جدا فان كل الطاقة التي لم يتم استخدامها للاستئصال ستترك منطقة الاستئصال مما يسمح بالتبريد اذا كان بالامكان الاحتفاظ بالحرارة المتبقية باستخدام معدل التكرار العالي وبالتالي الحد من وقت التوصيل ويكون الاستئصال اكثر جودة وكفاءة وبذلك يذهب المزيد من الطاقة نحو الاستئصال وسيخسر القليل في مواد العمل والبيئة المحيطة يشير هنا الى ان حجم الجسيمات النانوية يتناقص مع زيادة عدد النبضات قد يكون ذلك مرتبط بالامتصاص الذاتي للمناتي الخاتي للمنتوب الخالي الخاتي المتبقية باستخدام معدل معدل المريد من الطاقة نحو الاستئصال وسيخسر القليل في مواد العمل والبيئة المحيطة يشير هنا الى ان حجم الجسيمات النانوية يتناقص مع زيادة عدد النبضات قد يكون ذلك مرتبط بالامتصاص الذاتي الضوء الليزر الذي توفره الجسيمات النانوية النانغان معد النانوية النوية النوية النانوية النانوية النوية النوية النوية النوية النانوية النوية النوية النوية النوية النوية النوية النوية النوية النوية النانوية الناليونية النوية النوية

Ablation Energy

هناك عدة طرق مختلفة يمكن من خلالها تكوين الجسيمات النانوية بفضل طاقة الليزر المنبعثة من شعاع الليزر النبضي. نظرًا لأن الجسيمات النانوية الموجودة تمتص طاقة أقل ولأن للجزيئات السائلة تعمل كوسيط تفاعلي لتشكيل الجسيمات النانوية فإن الظروف الديناميكية الحرارية لنموها تتحسن [96]. عندما تزداد طاقة الليزر يمتص السائل المزيد من الطاقة في طريقه إلى الهدف مما يؤدي إلى تحويل عملية الإزالة من الاستنصال المباشر بالليزر إلى الرش التفاعلي. تنتقل مستويات عالية من الطاقة إلى الهدف حيث يتمدد ثم ينهار [54]. يستمر متوسط حجم وتركيز الجسيمات النانوية المنتجة في الزيادة ويبدأ شكلها في اتخاذ شكل كروي حيث تزداد طاقة الليزر فوق كمية معينة. في النهاية تنجذب الجسيمات النانوية للمحلول إلى الركام الناتج وتتوسع الجسيمات النانوية للمحلول نتيجة لذلك. بالنظر إلى أن الطاقة الداخلية للجسيمات النانوية المشعة ترتفع مع التقاع طاقة الليزر يجب أن يرتفع معدل التجزئة أيضًا. على الجانب الأخر تعمل الكثافة العالية التقطع الصغيرة على تسريع عملية التجميع. بمجرد إيقاف تشغيل الليزر يتوقف التجزئة ويمكن أن التقطع الصغيرة على تسريع عملية التجميع. بمجرد إيقاف تشغيل الليزر يتوقف التجزئة ويمكن أن التقري بوتيرة ألمرع مع زيدة معدل التجرئية أيضًا. على الجانب الأخر تعمل الكثافة العالية النوي بوتيرة ألمرع مع زيادة قطرها لأن معامل الامتصاص لكل ذرة ينغض مع زيادة الحبوم القطع الصغيرة على تسريع عملية التجميع. بمجرد إيقاف تشغيل الليزر يتوقف التجزئة ويمكن أن القطع الصغيرة على تسريع عملية التجميع. بمجرد المام والأجزاء المكونة لها. يتفكك كل جسيم القطع الصغيرة مع زيادة قطرها لأن معامل الامتصاص لكل ذرة ينخفض مع زيادة الحجم التوي بوتيرة أسرع مع زيادة قطرها لأن معامل الامتصاص لكل ذرة ينخفض مع زيادة الحجم

•[기

5- عدد النبضات

Number of pulses

أن الية الاستئصال بالليزر تزداد كلما تضرب نبضات الليزر المنطقة على سطح الهدف ويحصل للجسيمات توزيع على نطاق واسع لذلك عند تفاعل نبض الليزر مع سطح المادة المستهدفة يتم أعادة ترتيب مور فولوجيا السطح بسبب از الة المواد وتكوين تغيرات سطحية جديدة وذلك لسبب تفاعلها مع الجزيئات السائلة وان التغيرات تنتج تعقيدا في امتصاص الطاقة ويجعلها غير متجانسة عند منطقة تفاعل الاشعاع بالكامل ويحدث هذا عند كل نبضة [98].

(6-2) الدقائق النانوية في المحاليل

Liquid-suspended nanoparticles

تكون الجسيمات الناتجة عن السائل باستخدام تقنية (PLAL) والشظايا التي تم طردها من الهدف في شكل محلول غرواني (Nano-Suspension) [99]. يمكن تصنيفها الى

Colloids

(1-6-2) الغرويات

(2-6-2) المحاليل النانوية

الغروانية مادة مبعثرة في المحاليل المائية أو العضوية. الغرويات لها حجم حبيبات أقل من الميكرو (1µm-1nm) وغير قابلة للذوبان في السوائل العضوية أو غير العضوية يمكن اكتشاف الجسيمات الغروية عن طريق تشتت الضوء [98,46]. وهذه الجسيمات في حالة حركة عشوائية ناتجة من تصادمها مع جزيئات المذيبات والتي هي نفسها في حالة حركة يتم الاحتفاظ بالجسيمات في حالة تعليق بو اسطة قوى كهر وستاتيكية متناظرة فيما بينها ويمكن ان يؤدي ذلك بالنهاية الى تشكيل رواسب في قاع المذيب [97].

Nano-solutions

بعد الانتهاء من عملية الاجتثاث بالليزر للهدف الصلب باستخدام تقنية الاجتثاث بالليزر وتكوين الجسيمات النانوية في السائل ثم تتشكل العوالق النانوية في الوسط السائل. العوالق النانوية [93] . تمتلك الجسيمات النانوية قوة سطحية تمنع الجسيمات من التكتل معًا في قاع السائل أو تطفو على سطح السائل [92]، لها خصائص حرارية وصفات بصرية وخواص ميكانيكية وخواص كهربائية وخصائص مغناطيسية يعتمد معظمها على حجم وشكل الجسم [78] . يعتمد التركيب الكيميائي وخصائص النقل والتشكل (الشكل والحجم) للجسيمات النانوية العضوية على الخصائص البصرية للجسيمات النانوية [89].

Surface Plasmon Resonance (7-2) رنين البلازمون السطحي

البلازمون (Plasmon) هو شبه جسيم ناتج عن تكميم التذبذب البلازمي مثل الفوتون الناتج عن تكميم الضوء والاهتزازات الميكانيكية على التوالي اي ان التذبذبات الجماعية لكثافة الغاز الالكترون الحر يمثل البلازمونات [94,98]. البلازما (Plasma) عرفت لأول مرة في عام 1929 من قبل العالم أرفنك لانجمور (Irving Langmuir) ورسم صورة الصفات الكهربائية التي لوحظت في البلازما ومن بعدها انشئت مايسمى (فيزياء البلازما الغازية) والبلازما هي تعتبر وسط غازي ذو تراكيز متساوية للشحنات السالبة والموجبة. ولاسيما ان هذة الشحنات تكون اقل

حركة في المادة الصلبة وتكون الكترونات التوصيل (الشحنات السالبة) متعادلة مع الايونات (الشحنات الموجبة).تهيج الغاز الالكتروني وتذبذب لهذة الالكترونات يدعى بتذبذب البلازما ،ونشوء هذة الصفة يعود لترتيب قوى كولوم على أن الموجات الكهرومغناطيسية لها تردد معين وتقع على جسيمات نانوية كروية بقطر أصغر بكثير من الطول الموجى للضوء المستخدم R). (λ>>> لأنه يحفز التذبذب المحلى المتماسك للإلكترونات حول الجسيمات النانوية حوالي بضعة نانومتر وأن عمق اختراق الموجات الكهرومغناطيسية في المعدن حوالي (30nm) [97]. الضوء الساقط قادر على الانتشار عبر الجسيمات النانوية لذلك فإن المجال الكهربائي الذي ينتشر داخل الجسيمات النانوية يدفع إلكترونات حزمة التوصيل بشكل جماعي نحو أيونات الموجة في الشبكة الثابتة وتجذبها بالأيونات الشبكية على الجانب الآخر والتي تعمل على ظهور قوة الاستعادة وأن تردد الرنين يتم تحديده أساسًا بواسطة قوة الاستعادة وتعتمد هذه القوة على فصل الشحنات عن السطح مثل أبعاد الجسيمات والاستقطاب المتوسط بين الشحنات وحولها وبالتالى التردد والشدة الامتصاص و عرض النطاق الترددي وتشتت (SPR) يعتمد على الموجة الساقطة والحجم والشكل الجسيمات النانوية ونوع المعدن [100]. يتحلل الضوء شعاعيًا عن طريق إشعاع طاقته مما يؤدي إلى تشتت الضوء أو يتحلل غير إشعاعي بسبب تحول الضوء الممتص إلى حرارة عندما يقتصر الفوتون على حجم صغير في البنية النانوية مما يؤدي إلى تكوين مجال كهربائي حول الجسيمات النانوية وبالتالي تذبذب رنين البلازمون السطحي. ناتج عن تهيج الالكترونات. ويحدث الرنين عند التردد المرئى للمعادن مثل الذهب، مما يجعل من الممكن تحقيق خصائص بصرية فريدة من خلال التذبذب الذي يصدر موجات كهرومغناطيسية. تتناثر بعض الفوتونات مما يعنى أنها ستنبعث على نفس التردد ولكن في اتجاهات مختلفة. ستصبح بعض الفوتونات أيضًا فوتونات أو اهتزازات أخرى في نفس الوقت. من المتوقع أن ذروة SPR للجسيمات النانوية المعدنية ستشمل مكونات الامتصاص والتشتت وهذا ما تشير إليه الشبكة وهذه العملية. تظهر البلازمونات الجسيمية بين مجموعة من إلكترونات التوصيل المتحرك بشكل متزامن في الشكل (2-b-4) والذي يظهر فقط التذبذبات من النوع ثنائي القطب التي يتم إنشاؤها. في هذه الخطوة كما هو موضح في الشكل -c) (2-4 ولطيف رنين البلازمون السطحي ذروة واحدة وضيقة نتيجة الارتفاع الناتج في حجم الجسيمات ومجالها . لذلك ، سيظهر مقياس الطيف العديد من القمم [101].



الشكل (b) :(a) تفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الضوع (b) شدة جسيم ثنائي القطب (c) الأشعاع (a) الشكل (2-4):

Structural properties

(8-2) الخصائص التركيبية

(1-8-2) المجهر الالكتروني النافذ

Transmission Electron Microscopy (TEM)

هو تقنية مجهرية تستغل التفاعل بين حزمة الكترونية ذات كثافة تيار موحدة (اي طاقات عادة ماتكون في نطاق (150-200k) وعينة رقيقة عندما تصل شعاع الالكترون الى العينة ،ينتقل جزء من الالكترونات، بينما الباقي يكون مبعثر بشكل مرن أو غير مرن. يعتمد حجم التفاعل على عدة عوامل مثل الحجم وكثافة العينة والتكوين الاولي الصورة النهائية يتم بناؤها بالمعلومات التي تم الحصول عليها من الالكترونات المرسلة وهي تقنية شائعة لتحليل حجم وشكل الجسيمات النانوية تم الحصول عليها من الالكترونات المرسلة وهي تقنية شائعة لتحليل حجم وشكل الجسيمات النانوية تم الحصول عليها من الالكترونات المرسلة وهي تقنية شائعة لتحليل حجم وشكل الجسيمات النانوية وتتميز الجهزة مع مور مباشرة للعينة ولكن أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة العلم الالكترونات المرسلة ولاي أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة العلم مال العينة ولكن أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة مع مالالكترونات المرسلة ولاي أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة مع مالالكترونات المرسلة ولاي أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة مع مالكترونات المرسلة ولكن أيضا التقدير الأكثر دقة لتجانس الجسيمات النانوية وتتميز اجهزة مع مالالكترونات المرالية العالية المعالية الكثر دقة لتجانس الجيزماق الكبير وتتميز اجهزة مع الالكترونات مالمالية المالية المالي وتتميز اجهزة مع الالكترونات ما مالكترونات ذات الطاقة المنخفضة لذا يمكن التعامل مع العينات ذات السليك الكبير خلال استخدام High Voltage TEM مالمع العينات ذات السمك الكبير عمل المجهر كالاتي:-

1- المدفع الالكتروني هو مصدر الالكترونات الذي يكون في أعلى الجهاز أذ يتكون من فتيلة يتم توصيلها بفرق جهد عالي يتراوح بين (100Kv-300Kv) كي يولد تيارا كافيا حتى يعطي انبعاثا الكترونيا اما بطريقة الانبعاث الحراري أو بطريقة الانبعاث بوساطة المجال الكهربائي. 2- تقوم عدسات المكثف بتركيز شعاع الالكترونات على العينات.

3- يتم تقييد الشعاع عن طريق فتحة المكثف التي تقوم باخراج الالكترونات بزاوية عالية.

4 - بالاعتماد على كثافة المادة الموجودة فأن بعض الالكترونات تكون مبعثرة عندما يصطدم شعاع الالكترون بالعينة وتختفي البعض من الالكترونات من الحزمة ويتم ارسال جزء منها ويركز هذا الجزء المنقول بواسطة العدسة الشيئية على الصورة وبذلك يتم تمرير الصورة اسفل العمود من خلال العدسات المتوسطة و عدسات الاسقاط grojector linses [102]. والشكل (2-5) تمثل صورة للمجهر الالكتروني النافذ الالكترونات غير المبعثرة تضرب على شاشة فسفورية ويتم انتاج الضوء مناجرة منابية التحوي المعرفي العمود من معاورة المورة مع المعدسات المتوسطة و عدسات الاستاط و المعام المعرفي المعرفي العدسة الشيئية على الصورة وبذلك يتم تمرير الصورة المعام العمود من الحرف العدسة الشيئية على الصورة وبذلك يتم تمرير الصورة المعام العمود من المورة العدسات المتوسطة و عدسات الاستاط و عدسات الاستاط و المعام العدسات المتوسطة و معرسات الاستاط و عدسات المتوسطة و عدسات الاستاط و المعام العدسة المعرفي المعام و معرسات الاستاط و عدسات المتوسطة و عدسات الاستاط و المعام و معرفي المعام و عدسات الاستاط و عدسات الاستاط و المعام و معرفي المعام و عدسات الاستاط و المعام و عدسات الاستاط و عدسات الاستاط و عدسات المعام و عدسات الاستاط و معرفي المعام و عدسات الاستاط و عدسات الاستاط و معرفي المعام و عدسات الاستاط و عدم و المعرفي النابية و معرفي المعرفي اللعينة و معرفي المعرفي النافذ الالكترونات على المبعثرة تضرب على شاشة فسفورية ويتم انتاج الضوء مما يتيح للمستخدم رؤية صورة ظل للعينة و المبعثرة المرابية و معرفي المبعثرة المالة و المبعثرة المبعثرة معام و معلم و معام و مية المبعنة و المبعثرة معام و معان و المبعثرة معام و ماليتية و المبعثرة المبعثرة معام و معام و معام و معام و معام و ماليت على المبعثرة المبعثرة المبعثرة المبعثرة معام و معام و



الشكل (2-5): المجهر الالكتروني النافذ TEM [2].

(2-8-2) المجهر الالكتروني الماسح للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

أحدى أكثر التقنيات شيوعا والمستخدمة في تشخيص التراكيب النانوية Nanostructures والمواد النانوية Nanostructures والحصول على الخصائص الطبوغرافية (تضاريس او مورفولوجيا السطح) والكشف عن مواقع العيوب وكذلك معرفة كثافة وشكل الجسيمات يعمل الجهاز على تحرير الالكترونات من المصدر وتعجل في المجال الكهربائي بشكل متدرج داخل انبوبة التوية التوية العالية وتتراوح بين (10⁻⁴⁰-10⁻¹⁰) وأن هذة الحزمة من الكترونات المعجلة متلك مجموعة من الطاقات وتسمى هذه بالالكترونات العدم العدم المحال الرابية وترتكز على مساعدة العدسة

الكهرومغناطيسية لانتاج شعاع المسح الضوئي الذي يعمل على قصف الجسيم . أذ يتم الكشف عنها بأصدار الاشارة الألكترونية وأن الأشارة التي يتم الحصول عليها تعطي معلومات عن تضاريس سطح العينة معظم الالكترونات يحدث لها استطارة مرنة مع مجال النواة والبعض الأخر يحدث له استطارة غير مرنة مع ذرات الهدف لتعطي الكترونات لولبية (ثانوية) [103,104]. تستخدم الالكترونات الثانوية التي يكتشفها الكاشف كل موضع لحزمة الالكترون الساقط لانشاء صورة ويتم تضخيم الاشارة وتحليلها لتكوين صورة متزامنة على انبوبة الكاثود وبالتالي يتم استخدام الكامير ا لالتقاط الصورة نحدد حجم البقعة وحزمة التيار بدقة و عمق الصورة على التوالي ويتم التفاعل الالكترونات مع العينة من بضع نانومترات الى بضع مايكرومترات من سطح العينة بالاعتماد على المامات الاشعة ونوع العينة والشكل (2-6) يوضح رسم تخطيطي لجهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال ومن مميزات هذا الجهاز:-

1– الصور المتكونة اكثر وضوحا وأقل تشوها ودقة عالية مقارنة بجهاز (SEM) ويمتلك قدرة تحليل عالية وكذلك قدرة تكبير تتجاوز قدرة تكبير المجهر الماسح الالكتروني بأكثر من (6-3) مرات.

2– يقلل من اختراق الالكترونات ذات الطاقة الحركية المنخفضة وبالتالي يحد من احتراق أسطح المواد .



3- نحصل على صورة تكون ذات جودة عالية وجهد منخفض للعينات.

الشكل (2-6): رسم تخطيطي لجهاز المجال الالكتروني الماسح [104].

Energy –dispersive X-ray spectroscopy

EDX هي تقنية التحليل الطيفي بالأشعة السينية المستخدمة لفحص العناصر لتحديد الخصائص الكيميائية للعينة. وهذا يكشف التكوين. والتركيب الذري لكل عنصر فريد من نوعه. ولديها قمم الأشعة السينية. يجب تحفيز الذرات لإنتاج حزم مميزة للمادة. المدارات الذرية يشغل فراغ إلكتروني أعلى المدارات الذرية مما يسبب تهيجًا وعدم استقرار. عندما تنتقل الإلكترونات من المدارات العلوية إلى المدارات السفلية فإنها تصدر أشعة سينية ذات طاقة تتناسب مع فرق الطاقة بين المدارات.و هذا الاختلاف في الطاقة فريد لكل عنصر المواد الكيميائية [105].

X-ray Diffraction Technique

الأشعة السينية هي نوع من الموجات الكهر ومغناطيسية ذات الطول الموجي بين الأشعة فوق البنفسجية و هي من التقنيات التحليلية غير الاتلافية التي تعمل على اعطاء معلومات حول البنى البلورية لتراكيب المواد. عند اسقاط الأشعة على سلسلة من الذرات والتي تكون على بعد منتظم في أغلب الأحيان ستعاني فوتونات هذة الاشعة انحراف عن الأتجاه الاصلي كما في الشكل (2-8) عندما تفقد فوتونات الاشعة السينية جزءا من طاقتها الحركية ويمكن حساب المسافة البينية (b) بين المستويات في الشبيكة من زاوية الحيود عند قمة معينة باستخدام قانون براك (Bragg's Law) كما في المعادلة (2-2) [106], وقانون براك مبني على اساس الفرق في المسار بين الشعاعيين يساوي مضاعفات الطول الموجي ويبين الشكل (2-7) الأنعكاس الذي يحدث نتيجة سقوط الاشعة السينية على البلورة [107].



الشكل (2-7): حيود الاشعة السينية[107].

الفصل الثانى

(2-8-2) مطيافية تشتت الطاقة

(4-8-2) تقنية حيود الأشعة السينية

| $2dsin\Theta = n\lambda$ | (2-2) |
|---|--|
| قطة (nm). | (λ): يمثل الطول الموجي للاشعة السينية السا |
| | وبوجود شرط براك |
| $\lambda \ge 2d$ | (3-2) |
| ري (Crystallite Size (D باستخدام معادلة شرر | يتحقق انعكاس براك ويتم حساب الحجم البلو |
| ي هذة المعادلة [108](4-2) . | (Scherrer Relation) كما هي موضحة فر |
| $D=0.9\lambda/\beta cos\Theta$ | (4-2) |
| | حيث أن :- |
| | (D): الحجم البلوري (nm) . |
| . (1.54056 | Λ: الطول الموجي للاشعة السينية الساقطة (Α) |
| ة وتتتراوح قيمته بين (1-0.9) . | 0.9 : عامل الشكل و هو يعتمد على شكل الماد |
| (FW) يقاس بوحدات (rad). | β: عرض المنحني عند منتصف القمة (HM |
| | Θ: زاوية حيود براك. |
| Optical properties | (9-2) الخصائص البصرية |

يعتمد التحفيز الضوئي على البصريات. اذ تم استخدام هذا النهج لإثبات العمليات البصرية الأساسية من خلال الكشف عن انعكاس وامتصاص الجسيمات النانوية [109].و يؤثر حجم وشكل الجسيمات النانوية والامتصاص الكبير لرنين البلازمون في النطاق المرئي وفوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي على الخصائص البصرية للمعادن مثل اللون. يوضح الشكل (2-8) الأطوال الموجية الأطول له (Au NPs) الانزياح الأحمر.



الشكل (2-8): اطياف الامتصاص لجسيمات الذهب النانوية [110].

(1-9-2) التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية

Uitra- Visible Spectroscop

تقنية التحلل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) شائعة جدا نظرا لتعدد الاغراض والقدرة على الاحساس عن قرب بكل جزيء حيث يمر (UV-Vis) عبر عينة محددة وكذلك يتم تسجيل نفاذية الضوء من خلال العينة عندما يضرب الفوتون الجزيء ثم يمتصه الجزيء بعد ذلك يتهيج الجزيء الى مرحلة أعلى بسبب الطاقة الممتص ثم يتم وضع المحلول في (Cuvette) زجاجي أو الكوارتز وتحليله بأستخدام مطياف (UV-Vis) لتحليل الحالة الصلبة حيث يتم وضع بلورات العينة بين شريحتين زجاجيتين ويتم جمع طيف الأمتصاص من خلال الأنعكاس المنتشرحيث يرسل الكاشف المعلومات الى جهاز الكمبيوتر يعرض حزم الأمتصاص يمتلك الضوء المرئي – فوق البنفسجي طاقة تكفي لاثارة الألكترونات الى حالة الكترونية اخرى يمتلك الضوء المرئي من حزمة التكافؤ (VB) Valence Band) الى حزمة التوصيل دات طاقة أعلى، من حزمة التكافؤ (VB) الماقة بين Band ورك. ونتراوح منطقة الأشعة فوق البنفسجية من (MO-400nn) الى حزمة المرئية بين ونتراوح منطقة الأشعة فوق البنفسجية من (2001-100) بينما تتراوح المنطقة المرئية بين (2001-700nm).

| الجزء النظري | الفصل الثاني |
|------------------------|-----------------------------------|
| T=I/I _o | (5-2) |
| $A = \log (I_T / I_o)$ | (6-2) |
| | أذ أنّ |
| | T: النفاذية |
| | I _T : شدة الضوء النافذ |
| | I _o :شدة الضوء الساقط |
| | A:الامتصاصية |

(2-9-2) مطيافية الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

لقياس تركيز الجسيمات النانوية يتم عن طريق هذة التقنية من خلال قراءة الطيف المتولد عند أثارة العينة بالأشعاع تمتص الذرات الاشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي وتنتقل الى مستويات طاقة أعلى حيث يتم ذلك من خلال قياس الطاقة على شكل فوتونات تمتصها العينة يقيس الكاشف الطول الموجي للضوء الذي تنقله العينة ويقارنها مع الطول الموجي الذي مر في الأصل عبر العينة يقوم معالج الاشارة بعدها بدمج كل التغيرات في أطوال موجات الامتصاص والتي تظهر عند ذروة الامتصاص للطاقة في اطوال موجية منفصلة في القراءات أن الطاقة اللازمة لترك الالكترون من الذرة طاقة التأين و هي خاصة بكل عنصر كيميائي يحسب التركيز على اساس قانون بير لامبرت الامتصاصية تتناسب طرديا مع تركيز المادة التحليلية الممتصة [112].

(2-9-2) تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا

Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta potential

وهي تقنية قياس ثابتة ودقيقة لتوصيف أحجام الجسيمات في المعلقات والمستحلبات ويعتمد على الحركة العشوائية للجسيمات و معروفة بما يسمى تشتت الضوء شبه المرن – (quasi) على الحركة العشوائية للجسيمات و معروفة بما يسمى تشتت الضوء شبه المرن – (quasi) (QELS) والعلقة للاستخدام دون الحاجة الى خبرة كبيرة وبسبب صغر حجم العينات التي تصل بيانات مفصلة وقابلة للاستخدام دون الحاجة الى خبرة كبيرة وبسبب صغر حجم العينات التي تصل الى بضعة مايكرولتر فقط جعل هذة التقنية جذابة لابحاث المرحلة المبكرة وكذلك يعد قياس DLS جيدا بشكل اساسي لحجم الجسيمات عبر نطاق (0.1nm-10μm) تقريبا يحدث التشتت المتعدد الضوء عندما يتشتت الضوء من جسيم واحد بوساطة آخر قبل الوصول الى الكاشف وهذا يضر بالحساب الدقيق الدقيق لحجم الجسيمات في عينات اكثر تركيزا أن اختيار المشتت يعد عاملا مهما اذ يعد المشتت ذا اللزوجة العالية الأكبر من 0.1 ملي باسكال تمنع القياس المضبوط لأنه يمكن أن يتداخل امتصاص الضوء بواسطة التشتت مع عملية الكشف كما ان لقياس DLS ميزات مهمة في التركيب البصري منها الليزر ودرجة الحرارة اذ كلما كانت درجة الحرارة عالية زادت سرعة الجسيمات وكما ان اللزوجة العالية تؤثر سلبا في القياس اذ تسبب في ابطاء حركة الجسيمات وكذلك الحجم الجسيمات كلما كان كبيرا كانت حركة الجسيمات بطيئة ويمكن من خلاله قياس حجم الجسيمات لمجموعة متنوعة من العينات وكذلك حساب الوزن الجزيئي وجهد زيتا [114]. والشكل (2-9) يوضح آلية حدوث تشتت الضوء الديناميكي (DLS). سبب حركات العينة غير عشوائية تمنع تحليلا أدق للحجم و يتم تحديد سرعة الحركة البروانية بواسطة معامل الانتشار الانتقالي (D) (D) ميكن تحويله الى حجم جسيم باستخدام معادلة (DLS). (2-7) العرب الانتقالي (D) ويمكن تحويله الى حجم جسيم باستخدام معادلة (DLS) (2-7) [211].

جهد زيتا هو الشحنة التي تنشأ عند السطح البيني بين السطح الصلب ووسطه السائل وقد تنشأ هذه الامكانية التي تقاس بالملي فولت بآليات عديدة من بينها تفكك المجموعات الايونية للجسيمات والامتصاص التفاضلي لايونات المحلول في منطقة السطح تؤثر الشحنة الصافية على سطح الجسيم على توزيع الايونات في المنطقة المجاورة مما يزيد من تركيز اعداد الجسيمات من السطح وبالتالي يتم تكوين طبقة كهربائية مزدوجة في منطقة واجهة الجسيمات السائلة جهد زيتا هو القيمة الموجودة على سطح القص في المجال الكهربائي حيث يتحرك كل جسيم وايوناته الاكثر القيمة الموجودة على سطح القص في المجال الكهربائي حيث يتحرك كل جسيم وايوناته الاكثر ارتباطا عبر المحلول لوحده وتعرف الامكانات الموجودة على سطح القص بين هذة الوحدة والوسط المحيط بجهد زيتا عندما يتم امتصاص طبقة من الجسيمات الكبيرة من سطح المادة يعتبر جهد زيتا هو دالة لشحنة السطح واي طبقة ممتصة في الواجهة وطبيعة تكوين الوسط المعلقة فيه الجسيمات ولانها تعكس الشحنة الفعالة عن الجسيمات وبالتالي فهي مرتبطة بالتنافر الكهر وستاتيكي بينها، فقد ثبت أن جهد زيتا وثيق الصلة بالدراسة العملية والتحكم في استقرار الغروية وعمليات التابيد ثبت أن جهد زيتا وثيق الصلة بالدراسة العملية والتحكم في استقرار الغروية وعمليات التابيد ثبت أن جهد زيتا وثيق الصلة بالدراسة العملية والتحكم في استقرار الغروية وعمليات التابيد



الشكل (2-9): مخطط توضيحي لتشتت الضوء الديناميكي (DLS) حيث يبين العناصر الرئيسية للنظام هي (1)الليز ، (2)خلية القياس ، (3) الكاشف ، (4)المخفف ، (5)المرابط ، وحاسوب معالجة البيانات ، ويمكن ورمكن (1)الليز ، (2)خلية القياس ، (3) الكاشفات اما بزاوية 90⁰ او بزاوية اوسع [117]

الفصل الثالث الجزء العملي

(1-3) المقدمة

Introduction

نستعرض في هذا الفصل طريقة العمل كما موضح في الشكل (1-3) اذ تم فيها تحضير الجسيمات النانوية للذهب بالنسب الوزنية (-Au-30), (65% Cu), (65% Au-30% Cu), (87% Au-13% Cu), (65% Au-30% Cu) and Cu, Au pure ومعرفة الخصائص البصرية والتركيبية للجسيمات النانوية التي حضرت بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وتطبيقاتها في تصنيع السبائك النانوية والشكل (1-3)يوضح المخطط العملى الذي تناولته الدر اسة



الشكل (1-3): المخطط العملي لتحضير وفحص جسيمات الذهب والنحاس النانوية المتراكبة المحضرة في الماء المقطر باستخدام الليزر النبضي .





الشكل (3-2): مخطط العملي لتحضير وفحص المحلول الغرواني للمتراكب النانوي المحضر بطريقة الاستئصال بشكل (3-2): مخطط العملي لتحضير وفحص المدلول النبضي.

Laser (Nd:YAG)

(2-3) ليزر (الندميوم ياك)

منظومة الاستئصال بالليزر النبضي تتضمن متغيرات عديدة موضحة في الجدول التالي (1-3) يوضح معلومات عن الاهداف المستخدمة في هذة الدراسة والجدول (2-3) معلمات الليزر حيث تم استخدام ليزر (Nd:YAG) في منظومة الاستئصال بالليزر النبضي حيث تظمن الليزر (Switched Nd:YAG) ذو المنشاء الصيني من شركة (HVAFEI)وأن أقصى طاقة (1000mJ)وأن العدسة المستخدمة تكون ذات بعد بؤري ما51 لتحقيق تدفق ليزري عالي والشكل (3-3)يبين منظومة الاستئصال بالليزر المستخدمة في هذا العمل.



الشكل (3-3): منضومة الاستئصال بالليزر.

| رمز العينة | اسم العينة | مواصفات العينة |
|------------|------------|-----------------|
| A1 | Au24 | 100%Au |
| A2 | Au21 | 87.5%Au-12.5%Cu |
| A3 | Au18 | 75%Au-25%Cu |
| A4 | Au15 | 65%Au-35%Cu |
| A5 | Au12 | 50% Au-50% Cu |
| В | Cu | 100%Cu |

الجدول (1-3): مواصفات الاهداف المستخدمة في البحث.

| Nd:YAG | نوع الليزر |
|-----------------------------|--|
| (1064nm, 532nm) | الطول الموجي |
| 340, 420, 500, 580, 660.and | طاقة النبضبة |
| 1000mJ | |
| 1-10Hz | التردد |
| 10 | *11 1 |
| IOns | امد النبضية |
| TEM ₀₀ | امد التبضية النمط المستعر ض |
| TEM ₀₀ 0.3 | امد النبضة النمط المستعرض زاوية الانحراف |

الجدول (2-3) : معلمات الليزر المستخدم.

Target

(1-2-3) الهدف

تم استعمال أهداف معدنية (A1, A2, A3, A4, A5, and B) وكما موضح في الأشكال الاتية (8-8) (7-3) (8-3) (5-3) (8-3) على التوالي صور الاهداف قبل و بعد الاستئصال اذ أن النحاس ذو النقاوة العالية , %99.9 وذهب نقاوة، %99.9 وتم التاكد منها قبل العمل من خلال فحص XRF و يتم تنظيف العينات كالأتي قبل البدء بالعمل :

1- يتم غسل العينة جيدا بالماء المقطر ثم توضع في جهاز الامواج فوق الصوتية Ultrusonic لمدة 5min

2- ثم تعاد لتغسل بالايثانول وتوضع في جهاز الامواج فوق الصوية مرة اخرى لمدة 10min
3- ثم تغسل بالماء المقطر وتوضع في الاسيتون وتوضع ايضا في جهاز الامواج فوق الصوتية لمدة 10min

4- ويتم تنظيف دورق زجاجي الاستعمال بنفس الطريقة السابقة لغرض استعماله اذ توضع داخله العينة ويضاف اليها الماء المقطر حجم 3ml و يوضع على قاعدة دوارة ويتم قصفه بالليزر .





الشكل (a) (Au pure): يوضح هدف الذهب النقي (a) (Au pure) قبل الاستئصال (b) بعد الاستئصال.

الجزء العملي



الشكل (3-5): سبيكة (87.5%Au-12.5%Cu)





الشكل (6-3): سبيكة (75%Au-25%Cu) قبل وبعد الاستئصال.





الشكل (7-3):سبيكة (Au-35%Cu) قبل وبعد الاستئصال.

الجزء العملى



الشكل (8-3):سبيكة (Au-50%Cu) قبل وبعد الاستئصال.

(2-2-3) تحضير المحاليل الغروية النانوية

Preparation Solution Colloidal Nanoparticles

تم تحضير المحاليل الغروية النانوية لجسيمات متراكبات الذهب والنحاس (A1, A2, A2, A3, A4, A5, and B تم تحضير المحالية النقاوة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل وبدرجة حرارة الغرفة حيث تم تنظيف الاهداف قبل وبعد عملية الاستئصال, تضمنت هذة الدراسة تغيير في طاقات الليزر المستخدم (A3, A4, A5, and B) وكذلك تغيير لعدد النبضات في طاقات الليزر المستخدم (Uv-vis) وبتر دد (142) وعند الطول الموجي , 1006 أما مايخص الفحوصات الاخرى فقد تم تثبيت الطاقة (142) وعند الطول الموجي , 1000 أما مايخص محاليل غروية تحتوي على جسيمات نانوية لمادة الهدف الصلب الذي تم استئصاله بالليزر فتغيير اللون يدل على نجاح عملية الاستئصال والشكل (3 -9) يوضح الوان المحاليل المحضرة لجسيمات متر اكب الذهب والنحاس وجسيمات النحاس النقي بطريقة الاستئصال بالليزر . الجزء العملي



الشكل (a): (9-3) اشكال محاليل الذهب المختلفة عند الطول الموجي (b) (532nm) اشكال محاليل النحاس والذهب عند الطول الموجي (c) (1064nm) (c) اشكال محاليل الذهب والنحاس عند الطاقات المختلفة وللطول الموجي (1064nm).

(3-2-3) تهيئة القواعد الزجاجية

Preparation of glass Substrates

تم استعمال القطع الزجاجية المصنوعة من الكوارتز بعد تقطيعها على أشكال مربعة صغيرة وتنظيفها بنفس الطريقة التي تم تنظيف العينات بها لغرض التخلص من الشوائب التي قد تؤثر سلبا على خصائص الاغشية ثم يتم ترسيب المحاليل الغروية التي تم الحصول عليها بطريقة التقطير على درجة حرارة (C) 45⁰) اذ تم الترسيب قطرة قطرة الى أن يكتمل تكوين الغشاء من أجل استخدامه في قياسات حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح .

(3-3) اجهزة القياس التركيبية والبصرية

Structural and Optical Measuring devices

(1-3-3) قياس فلورية الاشعة السينية للاهداف المحضرة

X-Ray Fluorescence (XRF)

هي تقنية تحليلية غير اتلافية تستخدم لتحديد التركيب الاولي للمواد ويحدد من خلالها الاشعة السينية الثانوية المنبعثة من العينة عندما يتم تحفيزها بمصدر أولي للاشعة السينية، وتم اجراء فحص (XRF) للاهداف المعدنية المحضرة بأستخدام الجهاز الموجود في مدينة بعقوبة سوق الصاغة والشكل (3-10) يوضح صورة للجهاز (Gold scope so.pro) المستخدم في الفحص .



الشكل (3-10): الجهاز المستخدم في فحص اهداف الذهب .

X-ray Diffraction measurement (XRD) قياس حيود الاشعة السينية (2-3-3)

للحصول على تركيب المادة وطورها والحجم البلوري للمادة الناتجة تستخدم حيود الاشعة السينية حيث استخدم لهذا الغرض جهاز حيود الاشعة السينية الموجود في الجامعة التكنلوجية مركز النانوتكنولوجي وله مواصفات كما موضح في الشكل (3-11) جهاز حيود الاشعة السينية . نوع الهدف (Cu) والطول الموجى للاشعة السينية (0.15405nm) ،التيار (30mA)

فرق الجهد (40Kv).



الشكل (11-3): جهاز حيود الاشعة السينية.

(3-3-3) قياس المجهر الالكتروني الباعث للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopy

في هذة الدراسة تم استخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) ذي المواصفات (MIRA3, Model- TE-SCAN) من أجل الحصول على الحجم الحبيبي للمادة النانوية الناتجة وشكل سطح المادة وتم اجراء هذا القياس في (جامعة طهران كلية العلوم مختبرات كلية العلوم –ايران) والمبين في الشكل (12-1).



الشكل (12-3): جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

(4-3-3) مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجية (4-3-3) مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجية

جهاز (Uv-Vis) من خلاله تمكنا من قياس امتصاصية المادة اذ ان الامتصاصية تؤثر في النطاق المرئي للمادة و تم هذا القياس باستخدام جهاز Uv-Visible 1800double beam المرئي للمادة و تم هذا القياس باستخدام جهاز (Spectrophotometer) ذو منشأ (Japan) والمصنع من قبل شركة (Shimadzu) اذ تم اجراء هذا الفحص في المختبر المركزي لكلية العلوم – جامعة ديالي والشكل (13-3) يوضح صورة تخطيطية لعمل الجهاز .



الشكل (13-3): المخطط التوضيحي لآلية عمل جهاز (UV-Vis).

(3-3-3) قياس مطيافية الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectroscopy

تم اجراء فحص مطيافية الامتصاص الذري (AAS) لغرض معرفة تراكيز الجسيمات النانوية في المحلول الغرواني للعينات (A1, A2, A3, A4, A5, and B) المحضرة عند (1000Pulse) في وزارة العلوم والتكنولوجيا- بغداد بجهاز مطيافية (AA-700SHMADZU) وكما موضح في الشكل (14-3).



الشكل (14-3): جهاز مطيافية الامتصاص الذري AAS.

(6-3-3) تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا.

Dynamic Light scattering (DLS) and Zeta Potential

تم قياس حجم الجسيمات واستقرارية المادة باستخدام جهاز تشتت الضوء الديناميكي (DLS) في دولة ايران.

(4-3) تحضير المتراكبات النانوية للذهب والنحاس.

بعد ان تم تحضير المحاليل الغروية لكل من جسيمات النحاس والذهب النقي والمتراكبات الذهب –النحاس النانوية المذكورة اعلاه بطاقة (660mJ) وعدد نبضات (1000 pulse) بعدها
بمعدل (3000 pulse) مع التحريك المستمر (اي وضع المحلول داخل جهاز الامواج فوق الصوتية) (Ultrasound) حيث كان الغرض من قصف الجسيمات المحضرة بالليزر للمرة الثانية هو لتصغير حجم الجسيمات النانوية و لوحظ تغير لون المحلول الغرواني اثناء عملية القصف بالليزر من اللون الاحمر الى اللون الازرق فاتح الى ان استقر المحلول على اللون الازرق الفاتح بعد الانتهاء من عملية الاستئصال بالليزر والشكل (3-15) يوضح شكل المحلول قبل عملية الاستئصال للمرة الثانية وبعدها و تم ترسيب المحاليل على القواعد الزجاجية مربعة الشكل لغرض فحص FE-SEM للمتراكب المحضر RD ويبين الجدول (3-3) النسب الحجمية والتراكيز لكل من الذهب والنحاس قبل الخلط.

الجدول (3-3): النسب الحجمية والتراكيز للمتراكب (Au-Cu) الغروية المحضرة.

| رمز العينة | النسبة الحجمية | mg/cm ³) Au/Cu) تركيز المحلول |
|------------|----------------|---|
| K1 | 50%Au-50%Cu | 15.53/2.07 |
| K2 | 65%Au-35%Cu | 20.4/1.44 |
| K3 | 75%Au-25%Cu | 42.23/0.621 |
| K4 | 85%Au-15%Cu | 50.36/1.03 |



الشكل (3-15): محلول الغروي للجسيمات (Au-Cu) النانوية المتراكبة المحضرة اثناء عملية الاستنصال بالشكل (3-15): محلول الغروي للجسيمات (بعد الخلط).

الفصل الرابع النتائج والمناقشة

| النتائج والمناقشة | الفصل الرابع |
|-------------------|---------------|
| Introduction | (1-4) المقدمة |

تم في هذا الفصل دراسة النتائج ومناقشة كل من الفحوصات التركيبية بواسطة فلورة الاشعة السينية (XRF) وحيود الاشعة السينية (XRD) والفحوصات المور فلوجية للمجهر الالكتروني الماسح للمجال (FE-SEM) والمجهر الالكتروني النافذ (TEM) وتم دراسة مطيافية تشتت الطاقة (EDS) للعينات المحضرة بطريقة الاستئصال الليزري في الماء المقطر للذهب والنحاس وكذلك دراسة الخصائص البصرية بواسطة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

(2-4) الخصائص التركيبية

Structural properties

(1-2-4) نتائج فحص (XRF) لاهداف الذهب والنحاس قبل الاستئصال

يوضح الجدول (1-4) نتائج فحص (XRF) لاهداف الذهب والنحاس التي تم اجراء الفحص لها قبل عملية الاستئصال بالليزر للتاكد من نقاوتها وحصلنا على نتائج مقاربة لما تم الحصول عليه في فحص مطيافية تشتت الطاقة (EDS)

| رمز العينة | النسب الوزنية | ی (XRF) | نتائج فحص |
|------------|-----------------|----------|-----------|
| A1 | 100%Au | Au% | Cu% |
| | | 99.9% Au | 0% |
| A2 | 87.5%Au-12.5%Cu | Au% | Cu% |
| | | 89.6% | 10.4% |
| | | 88.7% | 11.3% |
| | | 88.6% | 12.5% |
| المعدل | | 88.6% | 11.4% |
| A3 | 75%Au-25%Cu | Au% | Cu% |
| | | 75% | 25% |
| | | 75.8% | 24.2% |
| | | 75.3% | 24.7% |
| المعدل | | 75.3% | 24.6% |
| A4 | 65%Au-35%Cu | Au% | Cu% |
| | | 62.5% | 37.5% |
| | | 60.4% | 39.6% |
| | | 59.5% | 40.05% |
| المعدل | | 60.8% | 39.05% |
| A5 | 50% Au-50% Cu | Au% | Cu% |
| | | 52.4% | 47.6% |
| | | 54.4% | 45.6% |
| | | 53.7% | 46.6% |
| المعدل | | 53.5% | 46.6% |
| В | 100%Cu | 0%Au | 99.9%Cu |

الجدول (1-4) نتائج فحص (XRF) لاهداف الذهب والنحاس قبل الاستئصال

(2-2-4) نتائج حيود الاشعة السينية لجسيمات متراكب الذهب – النحاس النانوية

يوضح الشكل (2-4) و (1-4) حيود الأشعة السينية لأغشية متراكب جسيمات الذهب والنحاس النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر في السوائل عند طول موجى مختلف (532 nm) و (1064 nm) وعدد نبضات (1000 pulse) والمرسبة على قواعد زجاجية بطريقة التقطير (drop casting) حيث نلاحظ قمم مختلفة الشدة و عرض منتصف القمه والتي تدل حيود الاشعة السينية أثناء مرورها بمستويات جسيمات الذهب النانوية والتي تم مطابقتها مع المواصفات الدولية لمادة الذهب . لوحظ وجود اربعة قمم للحيود والتي يمكن فهرستها إلى الاتجاهية لمعاملات ميلر وهي (111) ، (200) ، (200) ، (311) ذات التركيب البلوري (FCC) وحسب المواصفة (117,118] JCPDS file No(. 98-016-3723]. الذروة المقابلة لـ (111) المستوى أكثر كثافة من المستويات الأخرى مما يشير إلى أن (111) هو الاتجاه السائد للذهب و نلاحظ ان القمم (Peaks) ازيحت باتجاه زوايا (20) اعلى مع زيادة نسبة النحاس مما ادى الى انخفاض في ارتفاع القمم واتساعها نتيجة لانخفاض نسبة الذهب فيها وزيادة نسبة النحاس كما لوحظ وجود قمة تعود للنحاس عند الزاوية (41.68°) (20) والمقابلة للمستوى الاكثر كثافة (111) في العينة (A4) والمطابقة للبطاقة القياسية ذو الرقم (1357-005-00) [120] . كما مبين في الشكل ونلاحظ قمة اخرى عند الزاوية (° 43.29) (20) والمقابلة للمستوى السائد (111) في العينة (A5) والمطابق للبطاقة القياسية (0836-004-00) اما بالنسبة لاوكسيد النحاس يلاحظ من الشكل (1-4),(1-4) وجود قمة واحدة عند الزاوية (36.52°=20) للمستوى(111) بطور (Cubic Crystal Structure) والمطابق للبطاقة القياسية (-Obic Crystal Structure) بلوري 8621) [120] اذ أن هذه الظاهرة ترجع بصورة رئيسية الى التشوه المرن للشبيكة نتيجة استبدال ايونات الذهب (Au ions) بأيونات النحاس (Cu ions) ذات القطر الايوني الأصغر او قد يعزي الى التداخل في المستويات البلورية.

تم حساب متوسط الحجم البلوري (Average crystalline size) باستخدام معادلة شيرر (A1, A2, A3, A4, A5) لجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية (Debye-Scherrer) لجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية (and B) عند الطول الموجي (no 4 nm) و (1064 nm) كما في الجدول (2-4) و (3-4).



الشكل (1-4): انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات متراكب الذهب والنحاس ذات التركيب النانوي عند طول موجي (105 nm) لعينات (A1, A2, A3, A4, A5 and B).



الشكل (2-4): انماط حيود الاشعة السينية (XRD) متراكب الذهب والنحاس ذات التركيب النانوي عند الطول الشكل (2-4): الموجي (1064nm) للعينات (A1, A2, A3, A4, A5 and B) .

| رمز العينة | 2 0 (deg) | FWHM (deg) | Crystallite size (nm) |
|------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| A1 | 38.27 44.42 64.74 77. 67 | 0.57 0.87 0.76 0.61 | 13.56 8.74 9.14 10.59 |
| A2 | 38.89 45.47 | 1.16 0.96 | 6.71 7.97 |
| A3 | 40.18 | 0.16 | 48.7 |
| A4 | 41.02 | 0.46 | 16.89 |
| A5 | 41.44 | 0.50 | 15.39 |
| В | 36.52 | 1.0856 | 7.26 |

الجدول (4-2): ملخص نتائج حيود الأشعة السينية لجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية عند الطول الموجى 532nm

الجدول (4-3): ملخص نتائج حيود الأشعة السينية متراكب الذهب والنحاس النانوية عند الطول المجدول (3-4)

| رمز العينة | 20 (deg) | FWHM | Crystallite size (nm) |
|------------|------------|--------|-----------------------|
| | (Observed) | (deg) | |
| A1 | 38.29 | 0.42 | 18.66 |
| | 44.47 | 0.43 | 17.56 |
| | 64.68 | 0.54 | 12.82 |
| | 77.21 | 0.20 | 32.42 |
| A2 | 38.94 | 0.98 | 7.95 |
| | 45.35 | 1.04 | 7.36 |
| | 66.46 | 0.56 | 12.39 |
| A3 | 40.14 | 0.55 | 14.17 |
| | 46.74 | 0.53 | 14.31 |
| A4 | 40.98 | 0.52 | 14.93 |
| | 47.65 | 0.54 | 14.05 |
| A5 | 41.96 | 0.50 | 14.93 |
| | 48.96 | | 36.44 |
| В | 36.52 | 0.7634 | 10.32 |

(3-2-4) حيود الاشعة السينية لمتراكب الذهب النحاس النانوية

يوضح الشكل (3-4) حيود الاشعة السينية (XRD) لمتراكبات المحضرة (Au-Cu) بواسطة الاستئصال بالليزر عند طاقة (660mJ) وطول موجي (1064nm) من محلول ذهب نانوي مع النحاس النانوي (Au-Cu Nanoparticles) بنسب حجمية (85%Au-15%Cu)

والمرسبة على (75% Au-25Cu), (65% Au-35% Cu), والمرسبة على والمريبة على والمريبة على والمريبة على والمريبة بطريقة التقطير .

تم الكشف عن ثلاث قمم لجسيمات متراكب K4 (Au/Cu Nanoparticles Composite) K4 (200)، (200)، (200) و ذات , (° 66.10 °, 44.04 °, 66.10) للمستويات البلورية (111)، (200)، (200) و ذات التركيب البلوري المكعب (Cubic Crystal Structure) للذهب والتي تتطابق مع البطاقة القياسية (2002-034-00) ووجود قمة اخرى تعود للنحاس عند (°37.88°) والمقابلة للمستوي البلوري (111) وهذا يتفق مع الباحث [119]

أشارت النتائج التي تم الحصول عليها أن انخفاض نسبة الذهب (Gold Content) أدى الى انخفاض درجة التبلور (Crystallization Degree) للمحلول الجسيمات النانوية المحضرة وكما موضح في الشكل (6-4) اذ اصبحت القمم اقل شدة واكثر عرض مع انخفاض محتوى الذهب، وهذا يشير الى انخفاض الحجم البلوري (Crystalline Size) لمتراكبات النانوية مع زيادة نسبة النحاس (لى انخفاض الحجم البلوري (K1,k2,k3)) عند الزاوية .(43.47) عند المستوي البلوري

(111) والتي تتطابق مع البطاقة القياسية للنحاس (225-002) ان تغير وزن الذهب لم يؤثر على نوع الهيكل البلوري لجسيمات المتراكب المحضرة اذ أن النمو البلوري كان في نفس التركيب البلوري المكعب، بالإضافة الى عدم ظهور قمم اخرى (Other Peaks) وهذا يشير الى الحصول متراكب ذهب –اوكسيد النحاس النانوي العالية النقاوة (High Purity). باستخدام معادلة شيرر (Debye-Scherrer) وتم حساب الحجم البلوري (Size) متراكب الذهب – أوكسيد النحاس المحضرة. والجدول (4-4) يبين نتائج فحص حيود الاشعة السينية (XRD) متراكب الذهب –النحاس.النانوية.



الشكل (3-4): انماط حيود الاشعة السينية (XRD) متراكب ذهب- النحاس النانوية (K1, K2, K3, and) الشكل (3-4): المحضرة بتقنية الاستنصال بالليزر

| Cod Sample | Sample | 2 O (deg) | FWHM(deg) | Crystallite size(nm) |
|------------|--------|----------------------|-----------|-------------------------|
| K1 | 50%Au- | 38.54 | 1.46 | 5.77 |
| | 50%Cu | 41.54 | 0.94 | 8.99 |
| K2 | 65%Au- | 38.68 | 0.68 | 11.51 |
| | 35%Cu | 41.36 | 0.40 | 19.12 |
| K3 | 75%Au- | 38.59 | 0.22 | 35.23 |
| | 25%Cu | 40.20 | 0.26 | 29.26 |
| | | 46.75 | 0.39 | 19.42 |
| K4 | 85%Au- | 38.77 | 1.56 | 4.98 |
| | 15%Cu | 44.04 | 1.86 | 4.12 |
| | | 66.10 | 0.96 | 7.24 |

جدول (4-4): نتائج حيود الاشعة السينية متراكب الذهب –النحاس .

(FE-SEM) نتائج المجهر الالكتروني الماسح (3-4)

(1-3-4) نتائج فحص المجهر الالكتروني الماسح لجسيمات محاليل المتراكب الذهب النحاس النانوية

يوضح الشكل (4- 4-(f-a)) صور FE-SEM لجسيمات الذهب النقية والنحاس النقي متراكب الذهب والنحاس النقي الذهب والنحاس الناوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر في الماء المقطر و عند الطاقة (660mJ) وعدد نبضات (1000) للعينات (A1, A2, A3, A4, A5 and B) الطول

الفصل الرابع النتائج والمناقشة الفصل الرابع (1064nm) و (532nm) إذ يتضح من صور FE-SEM أن الجسيمات كانت ذات أشكال كروية أو شبة كروية يمثل الشكل (4-4) (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) للعينة (A1).



الشكل (4a-4): صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات الذهب (A1) النانوية عند الطول الموجي 1064nm (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) و(b) صورة بتكبير (50kx) .



الشكل (4b-4): صور المجهر الالكتروني الماسح للمجال لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A2) النانوية عند طول موجي (a), (1064nm) صورة للمجهر بتكبير (b) (200kx) صورة للمجهر بتكبير (50kx).

النتائج والمناقشة



الشكل (4c-4): صور المجهر الماسح الالكتروني متراكب الذهب النحاس (A3) الناتوية عند طول موجي (4c-4) صورة للمجهر بتكبير (50kx). والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx).



الشكل (4d-4) :صور المجهر الالكتروني الماسح للمجال لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A4) النانوية عند طول موجى 1064nm (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx)

النتائج والمناقشة



الشكل (4-4): صور المجهر الالكتروني الماسح للمجال لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A5) النانوية عند طول موجي 1064nm (a5) . والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx) .



الشكل (4f-4): قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد النحاس النانوية للطول الموجي 1064nm. (a) صورة للمجهر بتكبير (a) 200 والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (kx 50 kx).

من الشكل (5a-4) الى(5f-4) يبين صورة (FE-SEM) لجسيمات متراكب الذهب وأوكسيد النحاس النانوية (A1, A2, A3, A4, A5 and B)عند الطاقة (660mJ) وعدد نبضات 1000 (pulse) للطول الموجي (532nm) وكانت ايضا جميع العينات ذات اشكال كروية اوشبة كروية.

النتائج والمناقشة



الشكل (A1): صور المجهر الالكتروني الماسح للمجال لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A1) النانوية عند طول موجي 532nm (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b) صورة للمجهر بتكبير (50kx)



الشكل (A2) : صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A2) النانوية عند طول موجي (5b-4) : صورة للمجهر بتكبير (b) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx).

النتائج والمناقشة



الشكل (5c-4) : صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A3) النانوية عند طول موجي (50kx) . موجي a 532nm موجي (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx) .



الشكل (A4): صور المجهر الماسح الالكتروني لجسيمات متراكب الذهب والنحاس (A4) النانوية عند طول موجي (A4): صورة للمجهر بتكبير (b): والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx).

النتائج والمناقشة



الشكل (A5): صور المجهر الالكتروني متراكب الذهب والنحاس (A5) النانوية عند طول موجي 532nm (a)صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx).



الشكل (FE-SEM) : فحص (FE-SEM) لجسيمات أكسيد النحاس النانوية للطول الموجي (FE-SEM) صورة (3.) للمجهر بتكبير (200kx)والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx) .

(2-3-4) فحوصات المجهر الالكتروني الماسح لجسيمات متراكب الذهب -النحاس النانوي

من الشكل (6d-4) الى(6a-4) صور الـ (FE-SEM) الجسيمات النانوية متراكب ذهب -نحاس النانوي عند الطاقة (660mJ) للطول الموجي (1064nm) وبعدد نبضات (3000pulse) و يلاحظ من الصور ان شكل الجسيمات النانوية يكون كروية او شبة كروية.

النتائج والمناقشة



الشكل (6a-4) نتائج قياس(FE-SEM) متراكب (k1) النانويه (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b)



(b) الشكل (b): نتائج (FESEM) متراكب (k2) النانوية (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b) والمحكور (b) والجزء (b) ورفي الشكل (b) والجزء (b) ورفي الشكل (b) والجزء (b) ورفي الشكل (c) والجزء (b) ورفي الشكل (c) والجزء (c) وال



الشكل (6c-4) : نتائج قياس (FESEM) متراكب (k3) النانوية (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بتكبير (50kx) .



الشكل (6d-4): نتائج قياس (FESEM) متراكب (k4) النانويه (a) صورة للمجهر بتكبير (200kx) والجزء (b)

من خلال ملاحظة النتائج تبين ان التغيير في النسبة الحجمية للمتراكب (Au-Cu) لا يؤثر على الحجم الحبيبي للجسيمات النانوية في المتراكب وهذا يختلف عما كان قبل الخلط وسبب ذلك هو الاستئصال مرة اخرى بالليزر بعد الخلط وزيادة عدد النبضات الى 3000pules ادى الى تصغير حجم الجسيمات النانوية لمتراكب (Au-Cu) المحضرة بطريقة الاستئصال [119].

(TEM) نتائج قياسات المجهر الالكتروني النافذ (TEM)

صور TEM لجسيمات متراكب الذهب – نحاس النانوية للعينات , A1, A2, A3, A4, المقطر وبعدد نبضات (A5 and B) المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (A5 and B) المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (A5 and B) الموال (موجي (1000 pulse) كما في الشكل من (4-70) الى (4-70) اذ تؤكد الصور المجهرية تكوين الجسيمات النانوية الكروية بما ان عملية الاستئصال (4-70) اذ تؤكد الصور المجهرية الموجي (Capping) فقد كانت بعض الجزيئات متداخلة فيما بينها كما لوحظ ان بعض الجسيمات النانوية الكروية تظهر بحجم كبير يرجع هذا الى ظاهرة التجمع او التكتل للعينات (A1, A2, A3, A4, A5 and B) على التوالي.



الشكل (7a-4): صورة (TEM) لجسيمات الذهب (A1) (a) صورة للمجهر وبمقياس (50nm) والجزء (b)

النتائج والمناقشة



الشكل (A2): صورة (TEM) لجسيمات متراكب (A2) صورة للمجهر وبمقياس (50nm) والجزء (b)



(b) الشكل (TEM) : صورة (TEM) لجسيمات متراكب (A3)صورة للمجهر وبمقياس (50nm) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بمقياس (100nm)



الشكل (7d-4): صورة (TEM) لجسيمات متراكب (A4) صورة للمجهر وبمقياس (50nm) والجزء (b) يمثل صورة للمجهر بمقياس (100nm) .



(b) الشكل (TEM): صورة (TEM) لجسيمات متراكب (A5) (a) صورة للمجهر وبمقياس (50nm) والجزء (b) الشكل (100m). يمثل صورة للمجهر بمقياس (100nm).



الشكل (7f-4): نتائج فحص (TEM) لجسيمات أكسيد النحاس النانوي(a) صورة للمجهر بمقياس (50nm). (b) يمثل صورة بمقياس (100nm).

اما جسيمات متراكب الذهب- النحاس المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي عند (3000pulse) وبطاقة (360 m J) تمتاز كل المتراكبات بشكل كروية ومن خلال الصور التي حصلنا عليها لاحضنا تواجد جسيمات نانوية على شكل (قشرة \لب). كما في الشكل (8a-4) .الى (8d-4)



الشكل (8a-4): نتائج قياس (TEM) المحلول الغروي لمتراكب جسيمات ذهب – النحاس النانوي (a) K1 (a) صورة للمجهر بتكبير (b) ، (50nm) صورة للمجهر بتكبير (100nm).

النتائج والمناقشة



الشكل (Ab-4): نتائج قياس (TEM) المحلول الغروي لمتراكب ذهب –النحاس النانوي (A2) (a) صورة (b)، (b)، (b)، (b)، (b) . للمجهر بتكبير (b)، (b)، (b) .



الشكل (8c-4): نتائج قياس (TEM) للمحلول الغروي لمتراكب جسيمات الذهب -النحاس النانوي (K3) صورة الشكل (8c-4): نتائج قياس (100nm) للمجهر بتكبير (b)، (50nm).



(a) (K4): نتائج قياس (TEM) المحلول الغروي لمتراكب جسيمات ذهب –النحاس النانوي (K4) (a) الشكل (b)، (50nm): صورة للمجهر بتكبير (100nm). صورة للمجهر بتكبير (b)، (50nm)، مورة للمجهر بتكبير (100nm). (5-4) نتائج مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة متراكب الذهب- النحاس النانوي

X-ray energy dispersal spectroscopy (EDS) of Au and CuO

CompositeResults

الشكل (4-9(f-a) يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة (EDS) للأغشية متراكب الذهب و النحاس النانوي المحضرة بتقنية الليزر النبضي في الماء المقطر للعينات (A1, A2, A3, A4,) و النحاس النانوي المولين الموجيين (532nm,1064nm) أكدت (EDX) وجود جسيمات الذهب النانوية في العينة التي تم تحليلها وبالنسب المبنية في الجدول (6-4) .



الشكل (A1): مطيافية تشتت الطاقة لجسيمات الذهب (A1)عند الطول الموجي . 1064nm



الشكل (A2): مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب و النحاس (A2) عند الطول الموجي 1064nm .



الشكل (Ac-4): مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب والنحاس (A3) عند الطول الموجي 1064nm



الشكل (A4): مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب و النحاس (A4) عند الطول الموجي 1064nm .



الشكل (A-4): مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب و النحاس (A5) عند الطول الموجي 1064nm .



الشكل (9f-4): مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لمادة هدف النحاس النانوي عند الطول الموجي 1064nm



الشكل (A1): مطيافية تشتت الطاقة الذهب النقي (A1) عند الطول الموجي 532nm



الشكل (A2) : مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب والنحاس (A2) عند الطول الموجي 532nm



الشكل (A3) : مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب والنحاس (A3) عند الطول الموجي 532nm



الشكل (A4) : مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب والنحاس (A4) عند الطول الموجي 532nm



الشكل (A5): مطيافية تشتت الطاقة متراكب الذهب والنحاس (A5) عند الطول الموجي 532nm



الشكل(B):مطيافية تشتت الطاقة لاوكسيد النحاس النانوي (B) عند الطول الموجي532nm

| رمز العينة | Element | Wt% | Atomic% |
|------------|---------|------|---------|
| A1 | Au | 100 | 100 |
| A2 | Au | 86.2 | 66.9 |
| | Cu | 13.8 | 33.1 |
| A3 | Au | 69.9 | 42.9 |
| | Cu | 30.1 | 57.1 |
| A4 | Au | 55.9 | 29 |
| | Cu | 44.1 | 71 |
| A5 | Au | 55.9 | 29 |
| | Cu | 44.1 | 71 |

| عند الطول الموجى 1064nm | ، الذهب والنحاس | المئوية لمتراكب | 5-4): النسبة | الجدول (|
|-------------------------|-----------------|-----------------|--------------|----------|
|-------------------------|-----------------|-----------------|--------------|----------|

| رمز العينة | Element | Wt% | Atomic% |
|------------|---------|------|---------|
| A1 | Au | 100 | 100 |
| A2 | Au | 86 | 66.5 |
| | Cu | 14 | 33.5 |
| A3 | Au | 76.5 | 51.2 |
| | Cu | 23.5 | 48.8 |
| A4 | Au | 63.2 | 35.7 |
| | Cu | 36.8 | 64.3 |
| A5 | Au | 48.6 | 23.4 |
| | Cu | 51.4 | 76.6 |

الجدول (6-4): النسبة المئوية لمتراكب الذهب والنحاس للطول الموجي 532nm

الشكل (4-9f)و(4-10f) يوضح مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة (EDS) للهدف النحاس نلاحظ وجود عناصر اخرى في العينة و هي من مكونات الزجاج الذي تم الترسيب عليها محلول أكسيد النحاس مثل الكاربون والألمنيوم والسليكون والمغنيسيوم والكلور والكبريت كما موضح في الجدول (4-7)و(4-8).

| | | | | •• |
|-------------------------|-------------------|--------------------|-----------------|---------------------|
| عند الطول الموجي 1064nm | دف النحاس النانوي | الموجودة في مادة ه | المئويه للعناصر | الجدول (4-7):النسبه |

| Element | wt% | Atomic% |
|---------|-------|---------|
| Cu | 65.3 | 65.3 |
| 0 | 25.33 | 6.82 |
| С | 6.36 | 16.41 |
| Si | 2.14 | 3.57 |
| Ca | 0.13 | 1.59 |
| CL | 0.12 | 1.68 |
| K | 0.22 | 1.28 |
| Mg | 0.20 | 1.51 |
| S | 0.08 | 1.69 |
| Al | 0.12 | 0.15 |
| | 100 | 100 |

| Element | wt% | Atomic% |
|---------|-------|---------|
| Cu | 65.74 | 45.71 |
| 0 | 24.60 | 20.32 |
| С | 7.89 | 21.82 |
| SI | 6.71 | 9.16 |
| Ca | 3.01 | 1.99 |
| S | 0.50 | 0.42 |
| Mg | 0.48 | 0.53 |
| Al | 1.07 | 0.06 |
| | 100 | 100 |

جدول (4-8):النسبة المئوية للعناصر الموجودة في مادة الهدف النحاس النانوي عند الطول الموجي 532nm

الشكل (4-11-4) يعرض اطياف EDX للجسيمات النانوية من المتراكب (Au-Cu) عند الطول الموجي (1064nm) وعدد نبضات (3000p)عند الطاقة (660mJ) بالنسب الحجمية (Au50-Cu55%),(Au65%-Cu35%),(Au75%-Cu25%),(Au85%-Cu15%) حيث بينت (EDS) وجود جسيمات نانوية من الذهب والنحاس في كل عينة على طول القمم التي تؤكد تكوين الجسيمات النانوية المصنوعة من متراكبات الذهب والنحاس والجدول (4-9) يوضح النتائج.



الشكل(11a-4): مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لمتراكب K1 للطول الموجى 1064nm .



الشكل (11b-4): مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لمتراكب K2 للطول الموجي (1064nm) .



الشكل (11c-4): مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية لمتراكب K3 للطول الموجي (1064nm) .



الشكل (11d-4): مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية للمتراكب K4 للطول الموجي 1064nm.

| رمز العينة | المادة | wt% | Atomic% |
|------------|-------------|-------|---------|
| K1 | 50%Au-50%Cu | 74.73 | 48.83 |
| | | 25.27 | 51.17 |
| K2 | 65%Au- | 81.06 | 57.99 |
| | 35%Cu | 18.94 | 42.01 |
| K3 | 75%Au- | 84.21 | 63.24 |
| | 25%Cu | 15.79 | 36.76 |
| K4 | 85%Au- | 90.35 | 75.13 |
| | Cu35% | 9.65 | 24.87 |

الجدول (4-9): النسبة المئوية لمتراكب الذهب وأوكسيد النحاس النانوية للطول الموجي 1064nm

Optical Properties

(6-4) الخواص البصرية

تم قياس التراكيز بواسطة جهاز مطيافية الامتصاص الذري للنحاس و الذهب ومتراكب الذهب – النحاس التراكيز بواسطة جهاز مطيافية الامتصاص الذري للنحاس و الذهب ومتراكب (340 A1, A2, A3, A4,A5 and B) المحضرة عند الطاقة (340 J) وعدد نبضات (1000 pulse) المحضرة ب (311) من الماء المقطر حيث اظهرت النتائج أن جسيمات النانوية كانت ذات تركيز اعلى عند الطاقة (660mJ) من الطاقة (A2, A3) وكذلك بين تراكيز الذهب (A2, A3)

الجدول (10-4) نتائج فحص AAS الجسيمات النانوية للذهب والنحاس ومتراكب الذهب والنحاس

| رمز العينة | عدد النبضات | الطاقة(mJ) | التركيز (mg/ml) |
|------------|----------------|------------|--------------------|
| A1 | 1000 | 660 | 171.87 |
| | | 340 | 51.6 |
| A2 | 1000 | 660 | 59.25 |
| | | 340 | 26.81 |
| A3 | 1000 | 660 | 56.37 |
| | | 340 | 25.81 |
| A4 | 1000 | 660 | 31.43 |
| | | 340 | 26.06 |
| A5 | 1000 | 660 | 31.06 |
| | | 340 | 22.81 |
| В | 1000 | 660 | 4.14 |
| | | 340 | 3.93 |

(1-6-4) نتائج طيف الإمتصاصية (1-6-4) المتصاصية (1-6-4)

ان لدراسة طيف الامتصاصية فائدة مهمة في تحديد التطبيق العلمي الذي يمكن استخدام المادة فيه لقد أجريت قياسات طيف الامتصاصية للمواد المحضرة كافة يوضح الشكل (a,b,c,d,e,f-12-4) على التوالي طيف الامتصاصية لجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية للعينات المحضرة (A1, A2, A3, A4,A5 and B) على التوالي كدالة للطول الموجي ضمن المدى (400-800nm) نلاحظ من الشكل ان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي لتكون مادة ذات نفاذية عالية في المنطقة المرئية.، طيف الامتصاصية عند عينات متراكب (ك, A4 مادة ذات نفاذية عالية في المنطقة المرئية.، طيف الامتصاصية عند عينات متراكب (ك, A4 مادة ذات نفاذية عالية في المنطقة المرئية. عليف الامتصاصية عند عينات متراكب (2, A4 والفضة واعلى امتصاصية عند عينات الذهب (A1) على اقل المتصاصية متراكب (3, 40 والفضة واعلى امتصاصية عند عينات الذهب (A1) على المادي الذهب مثل النيكل والنحاس

(NPs) وتعزى الزيادة في الامتصاص الى زيادة في تركيز الجسيمات النانوية (NPs) الجدول (1-11) يوضح نتائج طيف الامتصاصية عند الطول الموجي (1064nm).



الشكل (12-4): طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لجسيمات الذهب النانوية واوكسيد النحاس للعينات (A1, A2, الشكل (12-4): طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي (1064nm) وعدد النبضات (600pulse).

لاحظنا من الاشكال وجود قمة رنين البلازمون السطحي (SPR) لجسيمات الذهب النانوية عند الطول الموجي(1064nm) هذا يدل على تشكيل الجسيمات النانوية حيث نلاحظ ان عرض قمم الامتصاص يقل وارتفاع القمم يزداد بزيادة تراكيز الجسيمات النانوية للمتراكبات (Au-Cu) اذ أن أعلى قمة امتصاص عند الطاقة (660mJ) كما يظهر انزياح قليل في عرض القمة أن سبب **الفصل الرابع** ظهور القمم يعتمد على صغر معدل حجم الجسيمات الناتجة مع زيادة طاقة الليزر المستخدمة في عملية الاستئصال وذلك بسبب زيادة تكوين الجسيمات النانوية وهذا يتفق مع الباحث[114].ويوضح الجزء (f) من الشكل (4-12) طيف الامتصاصية لجسيمات أوكسيد النحاس النانوية المحضرة يقل مع زيادة الطول الموجى حيث تزداد النفاذية عند الطول الموجى اكبر من(400 nm) كما نلاحظ انه بزيادة عدد النبضات تظهر قمم الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية من الطيف عند عدد النبضات (600Pulse) وعندها يكون تردد الالكترون مساوى لتر دد الاشعة الكهر ومغناطيسية للضوء الساقط وهذا يتفق مع الباحث [13].

أما الشكل (4-13) فيوضح اطياف الامتصاص البصري لجسيمات الذهب- النحاس النانوية المتراكبة للعينات (A1, A2, A3, A4, A5 and B) عند الطول الموجى (532nm) وعند الطاقة 660mJ وعدد نبضات 1000pulse وبمدى من (400-800nm) اذ يلاحظ من الشكل الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجى أيضا لتكون مادة ذات نفاذية عالية عند الطول الموجى من 600nm الى 800nm ان قمم الامتصاص منخفضة عند انخفاض تركيز جسيمات الذهب مما يؤدي الى اتساع في عرض القمة ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها ان قمم الامتصاصية ورنين البلازمون عند الطول الموجى (1064nm) افضل من الطول الموجى (532nm) وسبب ذلك صغر حجم الجسيمات النانوية عند الطول الموجى (1064nm). والجدول (4-13) يوضح نتائج طيف الامتصاصية عند الطول الموجى (532 nm).



الشكل(13-4): طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجى لجسيمات الذهب ومتراكب (Au-Cu) النانوية واوكسيد النحاس النانوي للعينات (A1, A2, A3, A4, A5, and B) على التوالى عند الطاقة (660m J) وعند الطول الموجى (532nm) وعدد نبضات (1000pulse).

الفصل الرابع المنافشية الفصل الرابع النتائج والمنافشية الجول (4-11): نتائج فحص طيف الامتصاصية لجسيمات متراكب الذهب _أوكسيد النحاس والنحاس و

الذهب النانوية عند طول موجي (1064nm) عند الطاقات المختلفة عند (600pulse).

| رمز العينة | الطاقة | قمة رنين البلازمون | الامتصاصية |
|------------|--------|--------------------|------------|
| | 340 | 525 | 0.35 |
| A1 | 420 | 525 | 0.35 |
| | 500 | 525 | 0.35 |
| | 580 | 525 | 0.38 |
| | 660 | 519 | 0.43 |
| | 340 | 550 | 0.10 |
| A2 | 420 | 545 | 0.20 |
| | 500 | 548 | 0.19 |
| | 580 | 543 | 0.21 |
| | 660 | 535 | 0.27 |
| | 340 | 525 | 0.26 |
| A3 | 420 | 523 | 0.21 |
| | 500 | 599 | 0.19 |
| | 580 | 531 | 0.19 |
| | 660 | 549 | 0.10 |
| | | | |
| | 340 | 575 | 0.39 |
| A4 | 420 | 575 | 0.41 |
| | 500 | 584 | 0.49 |
| | 580 | 588 | 0.74 |
| | 660 | 588 | 0.77 |
| A5 | 340 | 582 | 0.06 |
| | 420 | 579 | 0.04 |
| | 500 | 575 | 0.11 |
| | 580 | 582 | 0.24 |
| | 660 | 586 | 0.27 |
| | | | |
| B | 340 | 346 | 0.56 |
| | 420 | 348 | 0.26 |
| | 500 | 345 | 0.19 |
| | 580 | 312 | 0.06 |
| | 660 | 312 | 0.06 |

الجدول (12-4): نتائج فحص طيف الامتصاصية لجسيمات النحاس و الذهب ومتراكب الذهب والنحاس

| عند طول موجي 532nm و عدد نبضات 1000Pulse. | النانوية | |
|---|----------|--|
|---|----------|--|

| رمز العينة | الطاقة (mJ) | قمة رنين البلازمون (nm) | الامتصاصية |
|------------|----------------|------------------------------|------------|
| A1 | 660 | 519 | 0.12 |
| A2 | 660 | 525 | 0.08 |
| A3 | 660 | 555 | 0.079 |
| A4 | 660 | 518 | 0.061 |
| A5 | 660 | 562 | 0.075 |
| В | 660 | 331 | 0.57 |

والشكل (4-14) يوضح طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي بمدى من (400nm الى 800nm) وعدد نبضات (1000 Pulse)حيث نلاحظ ان طيف الامتصاصية يزداد مع زيادة عدد نبضات الليزر ونسبة الذهب وظهور قمة البلازمون الرنين بشكل واضح وهذا يدل على تكوين الجسيمات النانوية بتراكيز اعلى.



الشكل ((14-4): الامتصاصية لجسيمات متراكب الذهب- النحاس النانوية للعينات (A1, A2, A3, A4, A5): الشكل ((14-4): المقبق الموجي 1064nm عند عدد النبضات 1000pulse والطول الموجي and B)

من خلال الشكل (4-14) طيف الامتصاصية لجسيمات أوكسيد النحاس عند الطول الموجي (1064nm) حيث نلاحظ تناقص سريع في طيف الامتصاص و عدم ظهور قمة البلازمون الرنين بسبب حدوث تكتل للجسيمات النانوية وبذلك يزداد حجم الجسيمات النانوية وتستقر المادة في القاع نتيجة للتكدس مما يؤدي الى انخفاض الامتصاصية و بسبب زيادة النبضات الى (1000pulse) تتشكل كمية كبيرة من الجسيمات النانوية في المحلول لكن نلاحظ انخفاض شدة الامتصاصية للجسيمات المحضرة عند (1000) نبضة عن العينة المحضرة عند(600)نبضة مما يشير الى سرعة تأكسد جسيمات النحاس النانوية الناتجة بسبب استمرار تفاعل مع الاوكسجين المذاب في الماء كما يرجع توسع ذروة الامتصاص لرنين البلازمون الى تكتل الجسيمات النانوية نظر العدم استخدام اي عامل تغطية [116]، الجدول (4-13) يوضح نتائج الامتصاصية عند طاقة (600mJ) وعدد نبضات (1000) نبضة.

الجدول (13-4): نتائج الامتصاصية ورنين البلازمون (SPR) عند 660mJ و عدد نبضات 1000Pulse لجسيمات الذهب ومتراكب الذهب و النحاس واكسيد النحاس عند الطول الموجى 1064nm

| رمزالعينة | قمة رنين البلازمون SPR(nm) | الامتصاصية |
|-----------|-------------------------------|--------------|
| A1 | 518 619 | 0.72 0.58 |
| A2 | 525 | 0.58 |
| A3 | 573 | 0.45 |
| A4 | 598 | 0.09 |
| A5 | 571 | 0.18 |
| В | 326 | 0.27 |

والشكل (4-15) يوضح طيف الامتصاصية لمتراكب الذهب –النحاس النانوي المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر عند طول موجي(nm 1064) وبطاقة (660mJ) وعدد نبضات (3000pulse) نلاحظ اتساع في عرض قمة الامتصاصية لمتراكب الذهب و النحاس مقارنة بالمادة الاصلية قبل الخلط ،ان عدم ثبات اللون بعد الخلط واثناء تعرضها لليزر (3000) نبضة يدل على أن هناك تغيرا في حجم الجسيمات النانوية وكذلك بسبب سرعة تأكسد النحاس وتفاعله مع الاوكسجين المذاب في الماء المقطر وهذا يتفق مع [116].والجدول (4-11) يوضح نتائج الامتصاصية عند الطاقة(660mJ)وعدد نبضات (3000pulse)


الشكل (4-15) طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لمتراكب الذهب و النحاس المحضرة بطريقة الليزر النبضي للطول الموجى 1064nm والطاقة 660mJ وعدد نبضات 3000 نبضة.

الجدول (14-4): النتائج التجريبية للامتصاصية ورنين البلازمون (SPR) لمتراكب الذهب –النحاس عند وعدد نبضات 3000Pulse

| رمز العينة | قمة رنين البلازمون SPR(nm) | الامتصاصية |
|------------|-------------------------------|------------|
| K1 | 598 | 0.07 |
| K2 | 594 | 0.16 |
| К3 | 594 | 0.18 |
| K4 | 589 | 0.18 |

(7-4) نتائج قياس جهد زيتا

Zeta Potential measurement Results (Z-Potential)

الشكل (4-16) يوضح نتائج فحص جهد زيتا لجسيمات الذهب النقي و النحاس النقي ومتراكب الذهب –النحاس النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر ويمكن من خلاله معرفة التجمعات والتكتلات التي تتواجد في المحاليل اذ تعد امكانات زيتا مؤشرا مهما على استقرار التشتت كما يشير حجم جهد زيتا الى درجة التنافر الكهروستاتيكية بين الجسيمات المجاورة المشحونة بنفس الشحنة،و نلاحظ من خلال الشكل (4-16) أن قيم جهد زيتا المحتملة تشير الى الشحنة السطحية للجسيمات النانوية والتي أظهرت شحنة سالبة والاقل من (30-) وهذا يعطينا فكرة عن استقراريه جسيمات متراكب الذهب والنحاس عند الطول الموجي (1064nm) بينما جسيمات النحاس غير مستقرة في الماء المقطر وحصول تكتلات وتجمعات لمادة النحاس المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بينما عند الطول الموجي (532nm) تعتبر متراكبات مستقرة ولكن المتراكب (A3, A4) غير مستقرة السبب في ذلك انه عند زيادة عدد النبضات الى 1000) (pulse ادى الى حصول تكتلات بين الجسيمات وتجمعها والجدول (4-16) بين تأثير عدد نبضات الليزر على القيم التي حصلنا عليها لجهد زيتا حيث بزيادة عدد النبضات تقل استقراريه مادة متراكب الذهب والنحاس في الماء المقطر وتزيد من تكتلها ونتيجة عدم فحص العينات مباشرة لتاخر وصولها الى جامعة طهران .



الشكل (16-4): جهد زيتا لمحاليل الغروية لمتراكب (Au-Cu) والذهب النقي والنحاس عند الطول الموجي (16-4). (1000pulse) وعدد نبضات (1000pulse).





جدول (4-15): نتائج قيم زيتا لمحاليل الذهب و النحاس المحضرة في الماء المقطر عند الطول الموجي (10064nm ,532nm)عند عدد نبضات (1000 pulse)

| رمز العينة | جهد زيتا (mV)عند الطول الموجي 1064nm | جهد زيتا (mV) عند الطول الموجي 532nm |
|------------|---|---|
| A1 | 24.3mv | -25.8mv |
| A2 | -18.6mv | -11.8mv |
| A3 | -34mv | -10.2mv |
| A4 | -21mv | -27.3mv |
| A5 | -30.6mv | -25.5mv |
| В | -1.8mv | -33.4mv |

– النحاس المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضى في الماء المقطر من خلال النتائج التي حصلنا عليها تبين ان المحاليل الغروانية للمتراكب المحضرة غير مستقرة كما في جدول (4-16)



الشكل (18-4): جهد زيتا لمحاليل للمتراكبات الذهب -النحاس المحضرة عند (3000pulse) عند الطول الموجى (1064nm) وطاقة الليزر (660mJ).

الجدول (16-4): نتائج قيم جهد زيتا لمحاليل متراكب الذهب – النحاس النانوية عند الطول الموجي (1064nm) وعدد نبضات 3000pulse

| رمز العينة | Z-Potential(mV) |
|------------|-----------------|
| K1 | -12mv |
| K2 | -2.6mv |
| К3 | -6.5mv |
| K4 | 8.1mv |

(8-4) نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي للجسيمات النانوية طبقا للحجم

Dynamic Light scattering Measurement Results of Nanoparticles by Size

تشتت الضوء الديناميكي (DLS) هي تقنية قياس ثابتة ودقيقة لتوصيف أحجام الجسيمات في المعلقات والمستحلبات.و يعتمد على الحركة العشوائية (الحركة البراونية) للجسيمات،وهذا ينص على أن الجسيمات الأصغر تتحرك بشكل أسرع، بينما تتحرك الجسيمات الأكبر بشكل أبطأ في السائل. يحتوي الضوء المنتشر بواسطة الجسيمات على معلومات حول سرعة الانتشار وبالتالي عن توزيع الحجم ، يتيح تشتت الضوء الديناميكي تحليل الجسيمات في نطاق حجم من(0.3nm إلى nm (10000 nm). بينما يصل انحراف الليزر غالبًا إلى حدوده للجسيمات الأصغر من (nm 100 nm) بسبب الإشارة الضعيفة والتباين الزاوي المنخفض في إشارة التشتت، فإن هذا هو المكان الذي تكمن فيه قوة تشتت الضوء الديناميكي. [117] ان تقنية مناسبة لتحليل وتوصيف الجسيمات النانوية. تشمل المزايا الأخرى قياسات كل من العينات شديدة التركيز والمخففة للغاية ، والقدرة على تحديد Zeta المحتملة والوزن الجزيئي والتركيز ، والتي تم تضمينها في العديد من أجهزة التحليل الجسيمات على معلومات حول سرعة الانتشار وبالتالي عن توزيع الحجم وبعد اجراء فحوصات تشتت الضوء الديناميكي لجسيمات النحاس النقي والذهب النقى و متراكبات الذهب – أوكسيد النحاس للعينات (A1, A2, A3, A4, A5, and B) المحضرة عند الطاقة (660mJ) وبمعدل تكرار (1Hz) وعدد نبضات (1000 pulse) للطول الموجى (532nm, 1064nm) المغمورة بالماء المقطر تم قياس تشتت الضوء الديناميكي (DLS) القطر الهيدروديناميكي للجسيمات النانوية (Nps) باستخدام طريقة تحليل توزيع الارقام ثم قياس تشتت الضوء لتحديد قطر الجسيمات النانوية ان تقنية DLS واحدة من بين التقنيات الاكثر فائدة لتقييم حجم الجزء الجزئي وتوزيع حجم أي مادة نانوية وأن هذه التقنية تستخدم لتقييم مدى سمية المادة بعد ملاحظة وجود أو عدم وجود تغيرات في التكتل [118] وكذلك حجم الجسيمات وتحديد الحركة البراونية للجسيمات المشتتة الكروية وربط ذلك بالطول الهيدروديناميكي للجسيمات داخل المحلول المشتت من خلال الاختلافات الديناميكية لشدة الضوء المتناثرة لهذا الضوء المتناثر وتوزيع الحجم ومورفولوجيا الجسيمات وتكوينها وكيمياء السطح عادة ما يكون حجم الجسيمات التي يتم الحصول عليها باستخدام قياس (DLS) أكبر من تلك التي يتم الحصول عليها من (FE-SEM) لان المجهر الالكتروني الماسح يوفر تقديرا للجسيمات في الحالة الجافة (dry state) ان ظهور قمتين في (DLS) يدل على ان جسيمات الذهب ومتراكب الذهب ــنحاس وكذلك المتراكبات المحضرة من الذهب والنحاس غير متجانسة في المحلول مع حصول تكتل نتيجة لظروف التخزين وتاخر وصول

الفصل الرابع

العينات الى مركز الفحص في جامعة طهران وبسبب اللزوجة العالية في المحلول ادى الى تباطؤا في حركة الجسيمات وتكتلها.الشكل (4-19) يبين توزيع الحجم لجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية (A1, A2, A3, A4, A5 and B) وبعدد نبضات (1000pulse) للطول الموجي (A1, A2, A3, A4, A5 and B) وبعدد نبضات (1000pulse) للطول الموجي (1064nm,532nm) على التوالي وبتردد (1Hz) والجدول (4-71) و(4-81) يبين نتائج التوزيع الحجمي للجسيمات المحضرة والمقاسة ب(DLS) حيث كشف نمط (2LS) ان جسيمات الذهب غير متجانسة مع وجود تكتلات بنسب اكبر عند العينة (A5) حيث بلغ (DLS) بينما في النحاس تظهر قمة واحدة يدل على أن جسيمات النحاس أحادية التشتت في المحلول عند الطول الموجي (1064nm) وعند الطول الموجي (532nm) كشف نمط (2LS) ان جسيمات متراكب الذهب –نحاس في العينة (A5)

(973.7nm)وجسيمات النحاس كانت أحادية التشتت وبمقدار (217nm) هذا يدل على أن تغيير الطول الموجى ليس له تأثير على التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية للذهب والنحاس،عند درجة حرارة (25^{0} C) وان مقدار اللزوجة (0.892mpa.s) وقد بلغ مقدار (25^{0} C) وان مقدار (25^{0} C) حرارة (25^{0} C) وان مقدار (25^{0} C) وان (25^{0} C) (25^{0} للذهب للعينة (A1) ا ما جسيمات متراكب الذهب والنحاس للعينة (A2) عند درجة الحرارة ـ (25[°]c) وبمقدار اللزوجة (Z-Average (428nm) فقد بلغ مقدار (Z-Average (428nm) اظهرت جسيمات متراكب الذهب والنحاس للعينة (A3) عند درجة الحرارة نفسها وبمقدار لزوجة (0.892mpa.s) وان Z-Average) كما اظهرت جسيمات متراكب الذهب وبمقدار لزوجة وان Z-Average (445nm) ان جسيمات والنحاس للعينة (A4) متراكب الذهب والنحاس للعينة (A5) كانت بمقدار لزوجة (0.893mpa.s) وان Z-Average (497nm)وان جسيمات النحاس النانوي للعينة (B) عند درجة الحرارة (25⁰c) وبمقدار لزوجة (0.892mpa.s) وان Z-Average هذا عند الطول الموجى (1064nm) اما عند الطول الموجى (532nm) فكانت جسيمات الذهب (A1) عند درجة حرارة ($25^{0}c$) وبمقدار لزوجة (0.893mpa.s) وان Z-Average) وجسيمات المتراكب (A2) عند درجة حرارة 25.2[°]c وبمقدار لزوجة (0.893mpa.s) وان Z-Average) و جسيمات (A3) عند نفس درجة الحرارة وبمقدار لزوجة بلغ (0.890mpa.s)وان -Z المتراكب Averageكانت (107nm) وان جسيمات المتراكب (A4) بلغ مقدار اللزوجة (0.893mpa.s) وان Z-Average بلغت (606.1nm) بلغ مقدار اللزوجة (0.894mpa.s) وان Z-Average لمتراكب (A5) بلغت (973.7nm) كما بلغ مقدار Z-Average للنحاس عند نفس درجة الحرارة ونفس مقدار اللزوجة(0.890mpas) (217nm).



الشكل (DLS): تحليل توزيع الحجم عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS) لجسيمات متراكبات الذهب والنحاس (A1, A2, A3, A4, A5, and B) عند الطول الموجي 1064nmn



الشكل (DLS): تحليل توزيع الحجم عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS) لجسيمات متراكبات الذهب والنحاس واكسيد النحاس للعينات (A1, A2, A3, A4, A5, and B) المحضرة عند الطول الموجي

الجدول (17-4) : نتائج التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية عند الطول الموجي 1064nm وعدد نبضات 1000

pulse

| رمز العينة | متوسط الحجم (nm) | الانحراف المعياري (nm) |
|------------|---------------------|---------------------------|
| A1 | 80.3nm | 27.8 |
| A2 | 428.5nm | 20.6 |
| A3 | 274.9nm | 17.7 |
| A4 | 445.0nm | 11.0 |
| A5 | 497nm | 10.3 |
| В | 591.6nm | 16.49 |

الجدول (18-4): نتائج التوزيع الحجمي للجسيمات متراكب الذهب والنحاس النانوية عند الطول الموجي 532nm

| رمز العينة | متوسط الحجم (nm) | الانحراف المعياري(nm) |
|------------|---------------------|-----------------------|
| | | |
| A1 | 50.7nm | 49.7 |
| A2 | 178nm | 19.9 |
| A3 | 107.2nm | 20.8 |
| A4 | 606.2nm | 18.40 |
| A5 | 973.7nm | 12.5 |
| В | 217.5nm | 11.33 |

و يبين الشكل (4-21) فحص (DLS) للمحلول الغروي لجسيمات المتراكب (Au-cu) للعينة (K4) عند درجة حرارة (25.1°C) وبمقدار لزوجة (0.892mpa.s) وأن Z-Average بلغ (T72.5nm) وأظهرت جسيمات المتراكب (Au-Cu) للعينة (K3) عند نفس الدرجة الحرارية وبمقدار لزوجة (0.890mpa.s) وان Z-Average بلغ (T75.5nm) اما متراكب (Au-Cu) في العينة (K2) عند درجة الحرارة نفسها وبمقدار لزوجة (8.892mpa.s) وان -Z Average بلغ (Au-Cu) في العينة (K1) عند درجة الحرارة نفسها وبمقدار لزوجة (8.92mpa.s) حيث كشف نمط (25°C) وبمقدار لزوجة (260.8nm) وان Z-Average بلغ (260.8nm) عند درجة الحرارة (DLS) ان جسيمات المتراكبات المكونة من الذهب – النحاس للعينة (K3) غير متجانسة في المحلول مع وجود تكتلات مما ادى الى كبر حجم الجسيمات النانوية بسبب ظروف التخزين .



الشكل (DLS): تحليل توزيع الحجم عن طريق تشتت الضوء الديناميكي (DLS) لجسيمات متراكب الذهب-النحاس المحضرة عند الطول الموجى 1064nm

الجدول (Au-Cu): نتائج التوزيع الحجمي لجسيمات متراكب (Au-Cu)النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالجدول (19-4): في الماء المقطر وبعدد نبضات 3000pulse

| رمز العينة | متوسط الحجم (nm) | الانحراف المعياري (nm) |
|------------|---------------------|---------------------------|
| K1 | 253.8nm | 24.1 |
| K2 | 429.8nm | 39.2 |
| K3 | 175.5nm | 58.1 |
| K4 | 172.5nm | 69.7 |

Conclusions

(9-4) الاستنتاجات

أن الجسيمات النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر لها الكثير من المميزات التي تختلف بها عن الطرق الاخرى ويمكن ان نستنتج ما يلي

- نجاح طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر كوسط سائل للاستئصال اذ يعد
 تحول لون هذه المحاليل مؤشرا على تكوين محاليل غروية تحتوي على جسيمات نانوية لهذه
 المعادن
- يمكن التحكم في حجم الجسيمات وحجم توزيعها من خلال معلمات الليزر (عدد النبضات وطاقة الليزر والطول الموجي) ومن خلال الوسط السائل الذي يتم فيه الاستئصال
- يمكن تحديد كفاءة الاستئصال من خلال موقع وشدة رنين البلازمون السطحي فكلما زاد
 التركيز للمحلول الغرواني زادت شدة الامتصاصية وأن المحاليل الغروية المحضرة عند
 الطول الموجي 1064nm اكثر كفاءة في الامتصاص من المحاليل الغروية المحضرة عند
 الطول الموجى 532nm
- تبين أن المحاليل الغروية لمعادن ,الذهب النقي والنحاس النقي ومتراكبات الذهب النحاس من خلال فحص (DLS,Zeta potintial) انها مستقرة عند الطول الموجي 1064nm بينما هي غير مستقرة عند الطول الموجي معد غير مستقر ولكلا الطولين الموجيين وأن محاليل المتراكبات المحضرة غير مستقرة ايضا بنسبة كبيرة

(4-10) التوصيات

Recommendations

- ۱- دراسة معلمات أخرى لليزر مثل الطول الموجي (355nm) والتردد وارتفاع السائل فوق
 المادة الهدف .
- ٢- تحضير متراكبات نانوية لمعادن مختلفة ودراسة تاثير معلمات الليزر على المتراكبات الناتجة وتثبيت احدى النسب الحجمية كاختيار أنواع ذهب مختلفة وتثبيت نسبة النحاس المضافة أو على عكس ذلك .
 - ۲- در اسة الاستئصال باستخدام سوائل اخرى مثل الاسيتون والايثانول.
 - ٤- استخدام ليزر pico second بدلا عن nanosecond.
 - ٥- استخدام مواد مثبتة لمنع تكتل الجسيمات النانوية الناتجة في المحلول
 - ٦- تطبق هذه المواد كمستشعرات غازية
 - ٢- تطبق هذه المواد في المجال الطبي
 - ۸۔ یمکن تطبیقها ک^ی photo detceter
 - ۹۔ یمکن تطبیقها Solar Cell

- R. F.Mahfouz, C. Aires, S. A. B. Jacquier, and J. C. Bertolini,.
 "Synthesis and physico-chemical characteristics of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water". *Applied Surface Science, vol 254, No. 16, pp. 5181-5190* (2008).
- [2]. M. M. S, Khorsheed and M A. Al-Fawzan., "Fostering university– industry collaboration in Saudi Arabia through technology innovation centers." *Innovation*, vol.16, NO.2, pp 224-237. (2014).
- [3]. C. A .Milea, and , C .A . Bogatu," The influence of parameters in silica sol-gel process." Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series Ivol 4, No.1, pp. 59. (2011).
- [4]. A. M. Andre, and, M. Mennig, "Sol-gel technologies for glass producers and users. Eds, Springer Science and Business Media (2013).
- [5]. T. Pradeep. *Nano:" The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology.*"1st, *McGraw-Hill E* (2007).
- [6]. P Charles, .Jr. .Poole, and, F .J .Owens, ,"Introduction to nanotechnology . (2003).
- [7]. M. J. Rosemary, and T. Pradeep,." Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates." *Journal of colloid and interface science*, Vol.268, No.1, pp. 81-84. (2003).
- [8]. P. Y. Liu, R. Lim, S. She, P. L. Hung, C. F, and, H. C. Shih, "Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted polyol process". *Chemical physics letters,vol 420,No.4-6, pp. 304-308*, (2006).
- [9]. E. A. Hammed, J. M. Mansoor, and A. A. Habeeb, "Preparation and study of the effect of the properties of silver nanoparticles" on MCF-7 cancer cells *Journal of Educational and Scientific Studies -Iraqi University Issue Sixteen – Vol 4, No.1,- Physics Sciences - July M.S.38-43-(2020)*

- [10]. H. Jia, Zeng, J. Song, W. An, J. and B. Zhao, "Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering.", *Thin Solid Films*, Vol. 496, pp.281-287 (2006).
- [11]. K. Ibrahim, K .Saeed, and I. Khan,. "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities."*Arabian journal of chemistry*, vol.12, No.7,pp.908-931. (2019).
- [12]. J. Y. Son, and, M. N Kang, "Eicosane-Fe3O4@ SiO2@ Cu microcapsule phase change material and its improved thermal conductivity and heat transfer performance". *Materials and Design*, *vol.198*, pp.109357. (2021).
- [13]. K. O. Siegel, J. Hnatowicz, V. Švorčík, ."Noble metal nanostructures influence of structure and environment on their optical properties", *Journal of Nanomaterials*, (2013).
- [14]. B .Al-Qaisi, A .Ahmed, "Treatment and Conservation of Antiquities: A Field Study," Baghdad: The General Organization for Antiquities and Heritage, AD, (1981).
- [15]. C. Jones, M. Maoret.,F.G. Massa, and,S. Svejenova,. "Rebels with a cause: Formation, contestation, and expansion of the de novo category" modern architecture, 1870–1975. Organization Science, vol.23,No.7,pp.1523-1545, (2012).
- [16]. R. L. Powell., and A. A. Aboud,." Electrical Contact Resistance of Copper-Copper Junctions at Low Temperatures." *Review of Scientific Instruments, vol*. 29, No3, pp.248-249 (1958).
- [17]. A. Kuzma., J. Chovan, F. Uherek, And, M. Weis,." Surface plasmon resonance of gold and silver nanoparticle monolayers: effect of coupling and surface oxides". In *Photonics North 2013vol. 8915, pp.* 493-498. SPIE. (2013).

- [18]. V. Kattumuri, "Gold nanoparticles for biomedical applications: Synthesis, characterization, in vitro and in vivo studies". Ph D University of Missounri- Columbia ,(2006).
- [19]. A. Rahman, and J. Uddin, "Terahertz multispectral imaging for the analysis of gold nanoparticles' size and the number of unit cells in comparison with other techniques."*Int J Biosen Bioelectron*,vol.4, *No.3*, p.159-164,(2018).
- [20]. L. H, Abdul, H. Al Amleh., and S. Fakhouri,." Cambridge IGCSE® Arabic as a First Language Coursebook", *Cambridge University Press*. (2017).
- [21]. A. K. Khan, and ,R.M.Rashid, "Gold nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery." *Tropical journal of pharmaceutical research*, vol.13,No.7,pp.1169-1177 (2014).
- [22]. A. H. H. Minervino, F. A. M. L, Araújo, R. A. Barret, C. A. S. C, Sousa, and, E. L. Ortolani,." Dietary zinc supplementation to prevent chronic copper poisoning in sheep". *Animals, vol 8 No.12*, *pp.227. (2018).*
- [23]. K .F. Miyajima, and,F. Mafuné,. "Breakdown of the Hume– Rothery Rules in Sub-Nanometer-Sized Ta-Containing Bimetallic Small Clusters". *The Journal of Physical Chemistry A*, vol.113, No.48, pp.13448-13450. (2009).
- [24]. J.R. Heath, "Nanoscale materials. Accounts of Chemical Research", vol.32, No.5,pp.388-388. (1999).
- [25]. J .Singh, G .Kaur ,M.Rawat.," Brief Review on ,"Synthesis and characterization of copper oxide Nanoparticles and its Application "Journal of Bioelectronics and Nanotechnology, vol.1,No.9, pp.1-9.(2016).
- [26]. K. J. Klabunde., and .R. M. Richards, Nanoscale materials in chemistry. (Eds.). John Wiley and Sons (2009).

- [27]. Y.A-R. Al-Jawish and A. Rahman. ,"Gold and silver in the inscriptions and monuments of ancient Yemen.", Journal of the *General Union of Arab Archaeologists*, vol.23, pp.83-124, (2022).
- [28]. G .Guisbiers, S.Mejia-Rosales, S.Khanal, F.Ruiz-Zepeda, R. L. Whetten, and. M. José-Yacaman,"Gold–copper nanoalloy,"tumbaga", in the era of nano: phase diagram and segregation", . Nano Letters, vol 14,No.11,pp. 6718-6726 (2014).
- [29]. K. Miyajima, H., Himeno, A. Yamada, H. Yamamoto., and F. Mafuné, ,"Nanoalloy formation of Ta-containing trimetallic small clusters", *The Journal of Physical Chemistry A,vol.115,No.9, pp.1516-1520. (2011).*
- [30]. D.E., Laughlin, and, T. B. Massalski, ,"Construction of equilibrium phase diagrams: Some errors to be avoided. Progress in Materials" Science, vol,120, pp, 100715 (2021).
- [31]. , A. K.halaf, and Ali, ,"Preparation of Ag and Au Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in liquid.", *the School of Applied Sciences*, University of Technology, Iraq, Baghdad. (2010).
- [32]. H. A. Mohammed ," Production of colloidalgoldnanoparticles using laser ablation", MS. dissertation , Engineering of Alnahrain University (2013).
- [33] A.H.Khalid, and R. M. S.AL-haddad," Structural and Optical Properties of Copper Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation", MS. dissertation, Sciences at the., University of Baghdad,(2014).
- [34] M. A. Al-Alousi , I. M. Ibrahem, and N.I.Fawz, "Effect of laser energy and pulses on size and concentration of gold nanoparticles in DDDW by LALP method," *Iraqi Journal of Physics Vol.14,No.30, PP.112-119*, (2016).

- [35] S. C. Thota, and, Z. J. Shutang;,". An unconventional mechanism of hollow nanorod formation: asymmetric Cu diffusion in Au–Cu alloy nanorods during galvanic replacement reaction". *Chemical Communications*, vol, 52.,No.32,pp, 5593-5596. (2016).
 - [36] .I. M. Ibrhim, "Synthesis and Characteristics of Ag, Cu/Au Core/Shell Nanoparticles Produced by Pulse Laser Ablation.", *Iraqi Journal of Science*, pp, 1651-1659,. (2017).
 - [37]. S. W. Thota, and J.Zhao, "Colloidal Au–Cu alloy nanoparticles: synthesis, optical properties and applications", *Materials Chemistry Frontiers*, vol, 2, No.6, pp, 1074-1089, (2018).
 - [38]. H. Bakhtiar, W. Norsyuhada, M. Shukri, S. Islam, and N. Bidin, "Synthesis and characterization of gold-silver nanoparticles in deionized water by pulsed laser ablation (PLAL) technique at different laser parameter," *International Journal of Nanoscience*, *Vol. 17,No.1, PP. 1850015, (2019).*
 - [39]. H. A. Qayyum, R. A. Rehman, A. H. Dogar, A. Shah, and A. Qayyum., "Synthesis of silver and gold nanoparticles by pulsed laser ablation for nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy", *Journal of Laser Applications Vol. 31,No.2, PP,. 022014,(2019).*
 - [40] .C. M. Satriyani, and, A. Khumaeni, ,"Synthesis of colloidal copper nanoparticles using pulse laser ablation method",. In *Journal of Physics: Conference Series,vol. 1217, No.1, pp. 01. IOP Publishing.*. (2019).
 - [41]. M. A. Abed, and F. A-H. Mutlak, "Synthesis and characterization of Ag\Au Core\shell Nanoparticles by Laser – Ablation and Seed –Growthfor Biomedical Application "Bagdad univercty (2020).

- [42] M. Nasrollahzadeh, N. Shafiei, M. Eslamipanah, P. Fakhri, B.Jaleh, Y.Orooji, & R. S.Varma, "Preparation of Au nanoparticles by Q switched laser ablation and their application in 4-nitrophenol reduction" *Clean Technologies and Environmental Policy*, No.22 vol. 8, pp1715-1724(2022).
- [43]. T. M. Rashid, M. S. Jabir, "Synthesis of Au\Zno nanocomposite and Au:Zno core:shell via laser ablation for of photo-catalytic applications", *Materials Technology*, 2022, 1-8. (2022).
- [44] E. Mzwd, N. M. Ahmed, N. Suradi, S. K. Alsaee, A. S. Altowyan, M. A. Almessiere, & A. F. Omar, "Green synthesis of gold nanoparticles in Gum Arabic using pulsed laser ablation for CT imaging. *Scientific reports,No. 12 ,Vol 1, pp.1-11.*(2022).
- [45] K. A. Elsayed, M. Alomari, Q. A. Drmosh, A. A. Manda, S. A. Haladu, I . O. Alade, "Anticancer activity of TiO2/Au nanocomposite prepared by laser ablation technique on breast and cervical cancers", *Optics & Laser Technology,No. 149, pp* 107828.(2022).
- [46] J. C. Miller, "Laser ablation principles and applications", Springer, Verlag, Berlin, (1994).
- [47]. P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S. K. Kulkarni, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale, and V. G. Bhide "Pulsedlaser- induced reactive quenching at a liquid-solid interface: aqueous oxidation of Iron", Physical Review Letters, *Vol. 58*, *No.3,PP. 238–241. (1987)*.
- [48]. J. Lam. ,"Pulsed Laser Ablation in Liquid: towards the comprehension of the growth processes", PhD , Université Claude Bernard-Lyon I). (2015).

- [49]. H. K. Makarov, V. I. Weiner, and G. Morell ,"Fabrication of nanomaterials by pulsed laser synthesis.,"*Manufacturing nanostructures*, vol, 10, pp, 263-292 (2014).
- [50]. C. Wu, X. Qiao, J. Chen, H. Wang, F. Tan, and S. Li, "A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles," *Materials Letters* vol.60,No.15,p.1828–1832.,(2006).
- [51]. T. D. Nguyen, Q. D. Nguyen, and T. T. Nguyen, "Preparation of platinum nanoparticles in liquids by laser ablation method," *Advances in Natural Sciences: Nano science and Nanotechnology, Vol.5, No.3 ,035011*, (2014).
- [52]. Li. Dongqing ,"Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics",.Springer Science and Business Media, (ed.). (2008).
- [53]. H. A. Barcikowski, and B. N. Chichkov. "Influences on nanoparticle production during pulsed laser ablation.", *Pulse* vol.40. (2008).
- [54]. J. Zhang, J, and C. Q. Lan," Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution",. *Materials Letters, vol. 62, No.10-11, pp.1521-1524 (2008).*
- [55]. S. Zeng, K. Yong, I. Roy, X. Q. Dinh, X. Yu, and f. Luan, "Areview on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications", *Plasmonics, Vol. 6, No 3 , pp. 491-506, (2011).*
- [56] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-Gonzalez, S.Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, and A.Z.Elorza, "Optical Nano-imaging of gatetunable graphene plasmons, "*Nature, Vol. 487, pp. 77-8(2012).*
- [57] J. J. Norman , and T. A. Desai, "Methods for fabrication of nanoscale topography for tissue engineering scaffolds," Annals of biomedical engineering, *Vol.34*, *No 1*, pp.89-101,(2006),

- [58] J. K. Edwards, B. Solsona , A. F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, and G. J. Hutchings, "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H 2 and O2 using Au–Pd/Fe2O3 catalysts.", *Journal of materials chemistry*, vol.15, No.43, pp.4595-4600 (2005).
- [59] M. B. Gawande, A. Goswami, F. X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, and R. S. Varma, "Cu andCu-based nanoparticles synthesis and applications in catalysis ", *Chemical reviews vol.116,No.6, pp.3722-3811* (2016).
- [60] M. B. Gawande, A. A. T. Goswami, H. Guo, A.V.Biradar, D.L. Peng, and R.S. Varma, "Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis.", *Chemical Society Reviews*, vol.44, No.21, pp.7540-7590(2015).
- [61]. Y. Du. Yan, J S. Gilroy, and, H. Zhang, "Intermetallic nanocrystals:Syntheses and catalytic applications", Advanced Materials, vol. 29, No. 14, pp. 1605997. (2017).
- [62]. Y. Xia, Gilroy, K. D. H. C. Peng, and X. Xia, "Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, No. 1, pp. 60-95. (2017).
- [63] N. E. Ewusi-Annan, and R. E. Schaak ,"Au– Cu alloy nanoparticles with tunable compositions and plasmonic properties: experimental determination of composition and correlation with theory.",*The Journal of Physical Chemistry C,vol.114, No.45,pp.* 19263-19269 (2010).
- [64] C. M. Cobley, and Y. Xia," Engineering the properties of metal nanostructures via galvanic replacement reactions.",*Materials*

Science and Engineering: R: Reports, vol. 70, No.3-6, pp. 44-62. (2010).

- [65]. K. D. Gilroy, P. Farzinpour, A. Sundar, R. A. Hughes, and.S. Neretina, "Sacrificial templates for galvanic replacement reactions: design criteria for the synthesis of pure Pt nanoshells with a smooth surface morphology.", *Chemistry of Materials*, vol.26, No.10, pp.3340-3347(2014).
- [66]. W. Chen, and Y. Li, "A seed-based diffusion route to monodisperse intermetallic CuAu nanocrystals.", Angewandte Chemie International Edition, vol. 49, No. 16, pp. 2917-2921. (2010).
- [67]. J. Fan, A , Shimojima, and .T. Okubo, "Microwave-induced synthesis of highly dispersed gold nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica.", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, No. 4, pp. 957-963 (2008).
- [68]. H. M. U. G. Bandara, ,"The Synthesis, Characterizations and Application of One-Dimensional Nanostructured Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films" *PhD Thesis*, . (2017).
- [69] K. L. Mc . Gilvray, M. R. Decan, D. Wang, and J. C. Scaiano, "Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles.", *Journal of the American Chemical Society,vol.128, No 50 ,pp.15980-15981 (2006).*
- [70].M. Duocastella, J. Fernández-Pradas, M. J, D omínguez, P. Serra, and J. L. Morenza, "Printing biological solutions through laserinduced forward transfer.", *Applied Physics A,vol. 93,No.4, pp.941-*945. (2008).

- [71].S. Y. Yang, and S. G. Kim, "Characterization of silver and silver/nickel composite particles prepared by spray pyrolysis.", *Powder Technology*, vol,146. No.3, pp,185-192. (2004).
- [72]. L. V. Zhigilei, Z. Lin and D. S. Ivanov, "Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion", *J.Phys. Chem. Vol. 113, No.27, pp.11892–11906.(2009).*
- [73] H. M. Abdul-Alameer, "Synthesized and characterization of CdTe nanostructure by laser ablation in liquids environment", *Master Thesis Al - Mustansiriyah University*, (2016).
- [74]. S. D. Blázquez ,"The surface plasmon resonance of supported noble metal nanoparticles: characterization, laser tailoring, and SERS application",(*Ph D*). (2007).
- [75].K. Zimmer,". Analytical solution of the laser-induced temperature distribution across internal material interfaces.",*International journal of hea and mass transfer*,vol.52,No 1-2, pp.497-503 (2009).
- [76] .C.A. Liu, ,"study of particle generation during laser ablation with applications. ", *University of California, Berkeley. (2005).*
- [77]. V. P. Carey," Liquid –vapor phase- change phenomena : an introduction to thermophysics of vaporization and condensation processes in heat transfer equipment",. CRC PRESS. (2020).
- [78]. S. Barcikowski, and G. Compagnini, ,"Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids.", *Physical Chemistry Chemical physics*, vol.15,No.9, pp.3022-3026. (2013).

- [79]. D. Bauerle, "Laser processing and chemistry", *Springer Science* and Business Media,(2013).
- [80]. M. E. PovarnitsynItina, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, and P.r Levashov, "Suppression of ablation in Femto second doublepulse experiments" *,physical reviow letters, (2009).*
- [81]. B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynikl, "Ablation and spallation of gold films irradiatiated by ultra short laser pulses", *physical Review*, Vol. B82,No.6, PP. 064113-064118, (2010).
- [82]. G. Bajaj and R. K. Soni ,"Effect of liquid medium on size and shape of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation of tin", *Appl Phys Avol.* 97, No.2, pp.481–487.(2009).
- [83] J. Chen, X. Li , Yu. Gu, H. Wang, X. Song, H. Zeng," Probing Mesoscopic Process of Laser Ablation in Liquid by Integrated Method of Optical Beam Deflection and Time-Resolved Shadowgraphy ", *Journal of Colloid and Interface Science,vol.489.* pp 38–46. (.2017).
 - [84] H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu and P. Liu ,"Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media", J.Phys. Chem.vol. 109,No.39 ,pp.18260-18266.(2005).
 - [85]. M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashiand T. Seto, "Synthesis of Nano-particles bylaser ablation: A review", KONA Powder andparticle Journal, vol. 34, PP. 80-90, (2017).
 - [86].A. Axelevitch, B. Gorenstein, and G. Golan, "Application of gold nano-particles for silicon solar cells efficiency increase.", *Applied surface science*, vol.315, pp. 523-526 (2014).

- [87] J. Fishburn, M. Withford, D. Coutts and J. Piper, "Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: Vaporization, melt displacement and melt ejection", *Applied Surface Science vol.252, No 14, pp. 5182–5188.(2006).*
- [88] L. C. Courrol, F. R. Silva and L. Gomesc, "A simple method to synthesize silver nanoparticles byphoto-reduction Colloids and Surfaces ",A: Physicochem. Eng. Aspects vol. 305, No.1-3, pp. 54– 57.(2007).
- [89]. A. V. Kabashin, and M. Meunier, "Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water.", *Journal of Applied Physics, vol. 94, No12, pp.7941-7943(2003).*
- [90]. X. Huang, and M. A. El-sayed, "Gold nanoparticles optical properties and implementations in cancer diagnosis and photo thermal therapy, "*Journal of advanced research, vol 1,No1, pp. 13-28, (2010).*
- [91]. C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, and S. Barcikowski, "Gram scale synthesis of pure ceramic Nano-particles by laser ablation in liquid," The Journal of Physical Chemistry, Vol. 114, No. 6, PP. 2421-2427,(2010).
- [92]. I. Khan , K. Saeed , "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," Arabian Journal of Chemistry (2017).
- [93] J. Chen, M. Badioli, p. Alonso-Gonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, and A.Z. Elorza,"Optical Nano-imaging of gatetunable graphene plasmons," *Nature, vol.487, pp77-8 (2012).*

- [94] J.J.Norman, and T.A.Desai, "Methods for fabrication of nanoscale topography for tissue engineering scaffolds,"*Annals of biomedical engineering*, vol.34, No 1, pp.89-101, (2006).
- [95]. A. J. Haes, "Localiaed surface plasmon resonance spectroscopy for fundamental studies of nano-particle optics and applications tobiosensors", *Ph. D. Dissertation. Northwestern uUniversity, Vol.* 4, No.4, pp. 1029-1034, (2004).
- [96]. T. Tsuji, K. Iryo,Y. Nishimura, and M. Tsuji, "Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II)", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 145, No 3, pp.* 201-207 (2001).
- [97]. D. B. Sanchez, "The surface plasmon resonance of supported noble metal nano- particles: characterization, laser tailoring, and SERS application," *ph. D. Dissertation, Madrid University*, (2007).
- [98] L. C. Courrol, F. R. Silva and L. Gomesc, "A simple method to synthesize silver nanoparticles byphoto-reduction Colloids and Surfaces ",A: Physicochem. Eng. Aspects vol. 305, No.1-3, pp. 54– 57.(2007).
- [99] T. Nishi, A. Takeichi, H. Azuma, N. Suzuki, T. Hioki, and T. Motohiro," Fabrication of palladium nanoparticles by laser ablation in liquid", Journal of Laser Micro/Nano-engineering, *Vol. 5, No. 3, (2010).*
- [100]. W. T. Nichols, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and Nano-particle size distributions", Journal of Applied Physics, Vol. 100, No. 1, pp. 114912-114918, (2006).

- [101]. D. Faivre , and M. Bennet, "Materials science: Magnetic nanoparticles line up", Nature, Vol. 535, No. 7611 , PP. 235-236 , (2016).
- [102]. T. Turkki ," Studies on preparation and properties of Nano phase metal oxides", Ph.D .dissertation Material vetenskap, 1999.
 - [103]. K. K. Singh, "Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)", Inc , The Materials Characterization Lab, (2012).
 - [104] R. Sandhu, N. Singh, J. Dhankhar, K. Gandhi, and R. Sharma,
 "Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications," *Cover Page Designed by, PP.* 135, (2019).
- [105]. R. García and A. P. Báez, "Atomic absorption spectrometry (AAS)," Atomic absorption spectroscopy, Vol. 1,No.1, PP. 1-13, (2012).
- [106]. A.V.Malm, and J. C. Carbett, ,". Improved dynamic light scattering using an adaptive and statistically driven time resolved treatment of correlation data", *Scientific reports*,*vol.9*,*No.1*,*pp.1*-11,(2019).
- [107] T. Ren, E. J. Roberge, J. R. Csoros, W. R. Seitz, E. R. M. Balog, and J. M. Halpern, "Application of voltage in dynamic light scattering particle size analysis", JoVE Journal of Visualized Experiments, Vol. 155, (2020).
- [108] J. Callister, D. William, and D. G. Rethwisch, "Callister's materials science and engineering,"4th Eds,New York, *John Wiley & Sons*, (1997).

[109]. A. S Dukhina, and R. Xub, "Zeta-potential measurements. characterization of nanoparticles: measurement processes for nanoparticles", V. 213, (2019).

- [110]. A. Li, L. Hamad, and Z. Liu, ,"Comparison of characteristics of selected metallic and metal oxide nanoparticles produced by picosecond laser ablation at 532 and 1064 nm wavelengths.", *Applied Physics A, vol.122, No. 10, pp.1-15.(2016).*
- [111]. R. R. Letfullin, C. Joenathan, T. F.George, and V. P. Zharov," Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer",(2006).
- [112]. A. Nath, A Khare, Journal of Applied Physics, Vol.110, pp.043111-043111-6, (2011).
- [113]. R. M. Tilaki, A.I. Zad, and S. M. Mahdavi, ," Applied physics.", A, *Materials science and processing*, Vol. 88, , PP. 415-419, (2007).
- [114] Yen-Hsun, "Surface plasmon resonance of Au-Cu bimetallicnanoparticles predicted by a quasi-chemicalmodel" vol 408, (2013).
- [115] F. M. Aldosari, "Characterization of Labeled Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering.", *Molecules*, vol.27, No.3, pp.892.(2022).
- [116] A. Schwamberger, De. Roo, B, Jacob, D, Dillemans, L. Bruegemann, L. J. W., Seo, and J. P. Locquet,". Combining SAXS and DLS for simultaneous measurements and time-resolved monitoring of nanoparticle synthesis.",*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 343, pp. 116-122. (2015).

- [117] J. H. Phreys, B. Y.U niv, U. T. Prove, USA, ICDD. Grant. In. Aid, (1983).
- [118] S. A. Mohammed, K.S. Khashan, M. S. Jabir, F. A. Abdulameer, G. M. Sulaiman, M. S. Al-Omar, &R. A. Khan,". Copper Oxide Nanoparticle-Decorated Carbon Nanoparticle Composite Colloidal Preparation through Laser Ablation for Antimicrobial and Antiproliferative Actions against Breast Cancer Cell Line, MCF-7". *BioMed Research International*, (2022.)
- [119] T.S.Natl, Stand ,Us.Cire 539, 1, 15, (1953).

Abstract

The study examined the effect of changing the laser parameters (wavelength and number of laser pulses) on the structural, morphological, and optical properties of copper and gold nanoparticles and gold-copper nanoparticles, which were prepared using the Nd-Yak pulsed laser method with a wavelength of (1064nm, 532nm) for targets. Of the noble elements (gold, pure impurity, and the gold-copper compound) immersed in distilled water, a number of constant (600 pulse) laser pulses and different excision energies (340, 420, 500, 580, and 660 mJ) were used to prepare the colloidal solutions of the gold-copper compound. And copper has a wavelength of (1064 nm), where it was found that the best energy is (660 mJ). Then the number of pulses was changed to (1000 pulses) and the energy (660 mJ) was used to prepare colloidal solutions of a compound of gold-copper and copper for both wavelengths.

X-ray diffraction assays of the prepared nanoparticles at an ablation energy of (660mJ) and a number of (1000 pulses) showed that the synthesized nanoparticles prepared by weight ratios with wavelengths of (532nm, 1064nm) for each (87%Au-13%Cu), (75%Au) -25% Cu), (65% Au-35% Cu), and (50% Au-50%Cu) contain a cubic crystal structure. As for the composite particles (Au-Cu) at energy (660mJ) and number of pulses (3000Pulse), and prepared by volumetric ratios (85%Au-15%Cu), (75%Au-25%Cu), (65%Au-35%Cu), (50%Au-50%Cu), it contains a cubic crystal phase and the dominant orientation is (111)

. The (FE-SEM) assays for nanoparticles prepared at the wavelength (1064 nm, 532 nm) also showed that all the nanoparticles prepared by weight ratios and also prepared by volume ratios were of spherical or semi-spherical shapes, as it showed that the results of the wavelength (1064 nm) are the best.

It was also clear from the TEM images that the shapes of the nanoparticles of the samples prepared by weight ratio and prepared by volume ratio were spherical in shape or quasi-spherical as the TEM results showed that the particles had a crust/core.

The results of the EDS confirmed the samples prepared from the complex of gold and copper were prepared by weight ratios at the number of pulses. (1000 pulses) at the wavelength (1064nm–532nm) of the presence of gold and copper in the prepared compound. As well as the compound prepared by volumetric ratios.

The behavior of the UV-visible absorption spectra of gold-copper composite particles was studied at the wavelength (1064nm), the number of pulses (600 pulses) and at energies (660, 580, 500, 420, 340 mJ) that have their own surface plasmon resonance for pure gold at (519 nm and 523 nm) and for weight ratios (87%Au-13% Cu), (535 nm), (75%Au-25% Cu),(549 nm), (65 %Au-35% Cu), (588 nm), and(586 nm) (50% Au-50%Cu), while at (1000 pulse) and wavelength (532 nm), the highest peak of the plasmon resonance was at (518 nm), and this indicates the generation of gold nanoparticles at (564nm) (518 nm), (518 nm), (518 nm), (518 nm), but at the wavelength (1064nm) nm), but at the wavelength (1064nm). The results of the optical absorption spectrum also showed a widening at the peak of the plasmon resonance of the prepared composites by volume ratios, and this indicates a change in the size of nanoparticles.

The results of the DLS showed that the particles of the goldcopper oxide complex prepared by weight ratios as well as prepared by volume ratios are not homogeneous due to the occurrence of some agglomerations in the colloidal solution due to storage and the delay in their arrival at the examination center.

The results of the zeta potential also showed that the colloidal solution of pure gold particles is stable, while the colloidal solution of the particles of the gold-copper complex prepared by weight and prepared by volumetric ratios is unstable.