

## سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره سنتز شده به روش فرسایش لیزری با لیزر Nd:YAG نانوثانیه در استون

حامد نادری سامانی، رضا شجاع رضوی\* و رضا مظفری‌نیا

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۲۹)

چکیده: در این تحقیق نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره به روش فرسایش لیزری در مایع با استفاده از لیزر Nd:YAG نانوثانیه سنتز شدند. سنتز نانوذرات هسته - پوسته مس / نقره با روش فرسایش لیزری در مایع به صورت تک‌مرحله‌ای با تنظیم پارامترهای فرایندی در انرژی ۴۵۰ میلی ژول / پالس، طول موج ۱۰۶۴ نانومتر، فرکانس ۳ هرتز و سرعت روبش ۶ میلی‌متر بر ثانیه در محیط استون انجام گرفت. مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی نوری مرئی- فرابنفش (UV-Vis)، طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، پراش نور دینامیکی (DLS)، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، میکروسکپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. بررسی‌ها تأیید کردند که نانوذرات CACS دارای اندازه نانومتری، مورفولوژی کروی و دارای ساختار هسته- پوسته مس / نقره خالص هستند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات هسته- پوسته، مس / نقره، فرسایش لیزری، محلول کلونیدی.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shoja\_r@mut-es.ac.ir

# Synthesis and Characterization of Copper/Silver Core-Shell Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation Method Using a Nanosecond Nd:YAG Laser in Acetone

H. Naderi-Samani, R. Shoja Razavi\* and R. Mozaffarinia

Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Iran

## ABSTRACT

In this research, Cu/Ag core-shell nanoparticles were synthesized by laser ablation in liquid using a nanosecond Nd:YAG laser. The synthesis of Cu/Ag core-shell nanoparticles by the laser ablation in liquid method was done in a single step by setting the process parameters at 450 mJ/pulse energy, 1064 nm wavelength, 3 Hz frequency and 6 mm/s scanning speed in an acetone environment. Characterization of the synthesized nanoparticles using ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), atomic absorption spectroscopy (AAS), dynamic light scattering (DLS), field emission scanning electron microscopy (FESEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and X-ray diffraction (XRD) were performed. The investigations confirmed that CACS nanoparticles had nanometric size, spherical morphology, and core-shell structure of pure copper/silver.

**Keywords:** Core-shell nanoparticles, Copper/silver, Laser ablation, Colloidal solution.

## ۱- مقدمه

در دو دهه اخیر استفاده از نانوذرات هسته- پوسته به دلیل کاربردهای متنوع آن در فناوری نانو اهمیت زیادی پیدا کرده است. خواص این نانوذرات تحت تأثیر نوع ماده هسته و پوسته است. ساختارهای هسته- پوسته دارای خواص متفاوت نسبت به مواد تک جزئی هستند و خواص آن‌ها تحت تأثیر خواص ماده هسته و پوسته می‌باشد (۱). محققین در سال‌های اخیر ساختارهای هسته- پوسته مختلفی مانند اکسیدها، نیمه‌هادی‌ها، مواد آلی و مواد فلزی تهیه کرده‌اند (۲-۵). نانوذرات دوفلزی هسته- پوسته توجه زیادی را برای کاربردهایی مانند جوهرهای رسانا، کاتالیزورها و سلول‌های خورشیدی، به خود جلب کرده‌اند (۶). یکی از اهداف مهم در ایجاد ساختار هسته- پوسته استفاده از فلز ارزان‌تر در هسته سیستم دوفلزی و استفاده از یک فلز گران‌تر در پوسته خارجی به‌عنوان محافظ از هسته برای جلوگیری از اکسیداسیون است. نانوذرات مس به‌طور گسترده در زمینه‌های نوری، کاتالیزوری و الکترونیکی به دلیل هزینه کم و رسانایی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند (۷). یکی از کاربردهای مهم نانوذرات مس استفاده از آن‌ها در جوهرهای رسانا می‌باشد

ولی به‌خاطر حساسیت به اکسیداسیون بالای این نانوذرات و تشکیل فاز اکسیدی مس ( $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$ ) کاربرد آن را در عمل با محدودیت روبرو کرده است (۸). یکی از رویکردهای جدید برای افزایش پایداری اکسیداسیون نانوذرات مس ایجاد ساختار هسته- پوسته مس / نقره<sup>۱</sup> است. محققین روش‌های مختلفی را برای تهیه ساختار هسته- پوسته CACS با استفاده از رسوب الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>، تبخیر حرارتی<sup>۳</sup> و فرآیندهای احیای شیمیایی<sup>۴</sup> گزارش کرده‌اند (۹ و ۱۰). با این حال، روش‌های فوق دارای معایبی همچون پیچیده بودن فرایند، گران‌قیمت بودن مواد و تجهیزات و سمی بودن مواد مورد استفاده هستند. علاوه بر این، این روش‌ها در فرآیندهای چندمرحله‌ای خود در معرض هوا قرار می‌گیرند؛ بنابراین، در این حالت جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات مس سنتز شده دشوار است (۱۱).

امروزه فرایند فرسایش لیزری در مایع<sup>۵</sup> به‌عنوان یک روش نویدبخش و جایگزین برای روش‌های شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. از مزایای اصلی روش LAL می‌توان به‌سادگی روش، سنتز سبز و با خلوص بالا اشاره کرد (۱۲). در فرآیند LAL، با برخورد پالس‌های لیزر روی سطح توده هدف غوطه‌ور

محیط استون با هدف استفاده در جوهر رسانا سنتز شدند. در این پژوهش نانوذرات CACS به روش یک مرحله‌ای سنتز شدند و با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش<sup>۸</sup>، پراش نور دینامیکی<sup>۹</sup>، طیف‌سنجی جذب اتمی<sup>۱۰</sup>، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱۱</sup>، میکروسکپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا<sup>۱۲</sup> و الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۱۳</sup> مورد ارزیابی قرار گرفتند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

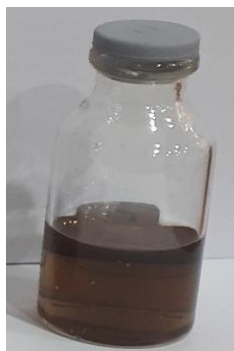
### ۲-۱- مواد و تجهیزات مشخصه‌یابی

توده نقره با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و استون به‌ترتیب از محصولات شرکت‌های پارسیس گلد (ایران) و مرک آلمان تهیه گردید. برای بررسی خواص نوری نانوذرات CACS در محلول کلئیدی از دستگاه طیف‌سنجی نوری مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Nanodrop Ar 2015 ساخت شرکت طیف‌سنج پیشرو پژوهش ایران استفاده شد. برای به‌دست آوردن غلظت کلئید حاوی نانوذرات CACS از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) مدل AA240 ساخت شرکت Agilent آمریکا استفاده شد. بررسی مورفولوژی نانوذرات CACS، آنالیز ریزساختاری و آنالیز نیمه کمی توده نقره پوشش داده شده با مس با میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN مجهز به سخت‌افزار آنالیز نیمه کمی طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱۴</sup> ساخت جمهوری چک با ولتاژ ۲۰ کیلوولت انجام گرفت. توزیع و قطر متوسط هیدرودینامیکی نانوذرات با استفاده از دستگاه پراش نور دینامیکی (DLS) مدل Nano ZS ساخت شرکت Malvern انگلیس انجام شد. همچنین برای بررسی اندازه، مورفولوژی و ساختار نانوذرات CACS از میکروسکپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا (HRTEM) مدل TEC9G20 ساخت شرکت FEI آمریکا استفاده شد. جهت بررسی فازها نیز از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مدل AW-XDM300 ساخت شرکت آسنور<sup>۱۵</sup> چین استفاده گردید.

در مایع منجر به جدایش نانوذرات از سطح زیرلایه می‌شود. در طی فرایند LAL، انرژی فوتون لیزر توسط هدف فلزی جذب می‌شود و گرمایش و یونیزه شدن را در ناحیه تابش ایجاد می‌کند. انرژی لیزر منجر به تحریک پیوند الکترونی در هدف فلزی می‌شود و پیوند در سطح انرژی آستانه شکست می‌شود. بر اساس اصل تابش ترمزی<sup>۶</sup>، الکترون‌های آزاد ماده، فوتون‌های لیزر ورودی را جذب کرده و یونیزه شدن بیشتری را به ماده هدف القا می‌کنند (۱۳). علاوه بر این، فرایند ذوب، تبخیر و پلاسما نیز به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهد. این فعل و انفعالات باعث خارج شدن مواد از سطح هدف جامد به شکل بخارات، قطرات مایع و تکه تکه شدن ذرات جامد می‌شود. به‌طور کلی در فرایند LAL بسیاری از پدیده‌ها از قبیل برهمکنش لیزر-ماده، شیمی و دینامیک پلاسما، رشد حباب کاپیتاسیون<sup>۷</sup>، جوانه‌زنی و رشد نانوذرات باید در نظر گرفته شود (۱۴).

سنتز نانوذرات هسته-پوسته توسط روش LAL می‌تواند به دو روش یک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای انجام شود. در روش یک مرحله‌ای از توده هدف که سطح آن از جنس ماده هسته پوشش داده شده است استفاده می‌شود. در این حالت پوسته به‌عنوان زیرلایه و پوشش به‌عنوان هسته انتخاب می‌شوند. در فرایند LAL پس از برخورد پرتو لیزر با پوشش و فرسایش آن، هسته تشکیل می‌شود. سپس با ادامه تابش پرتو لیزر و برداشته شدن پوشش، پالس‌های لیزر روی توده هدف برخورد می‌کنند و باعث جدایش نانوذرات از سطح زیرلایه و قرارگیری نانوذرات در اطراف هسته می‌شوند (۱۵)؛ اما در روش دو مرحله‌ای زیرلایه درون کلئید حاوی نانوذرات هسته قرار می‌گیرد و پس از برخورد پرتو لیزر روی زیرلایه، پوسته در اطراف نانوذرات معلق در کلئید (هسته) شکل می‌گیرد (۱۶). لازم به ذکر است که در روش دو مرحله‌ای کلئید حاوی نانوذرات هسته می‌تواند با روش فرسایش لیزری یا روش‌های دیگر سنتز نانو مواد تهیه شود.

با توجه به اطلاعات نویسندگان این مقاله، نانوذرات هسته-پوسته مس/ نقره CACS برای اولین بار به روش LAL در



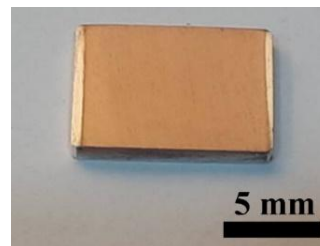
شکل ۲- کلونید حاوی نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره پس از ۱۰۰۰۰ پالس لیزر در طول موج ۱۰۶۴ nm در محلول استون.

فرایند LAL معیارهایی از قبیل اندازه نانوذرات، راندمان تولید نانوذرات و عدم اکسیداسیون نانوذرات مورد توجه قرار گرفت. به عنوان مثال طول موج ۱۰۶۴ nm نسبت به طول موج ۵۳۲ nm دارای اثر خود- جذب کمتری است به همین خاطر در تعداد پالس‌های بالاتر منجر به راندمان تولید بیشتر نانوذرات می‌شود؛ اما در طول موج ۵۳۲ nm با افزایش راندمان تولید، نانوذرات پرتو لیزر را در این طول موج بیشتر جذب کرده و مانع از فرسایش زیرلایه می‌شوند (۱۸). انتخاب فاصله کاری در کانون لیزر نیز به خاطر قطر پرتو کوچک‌تر و تمرکز انرژی بیشتر در این نقطه است که به ترتیب باعث اندازه ذرات کوچک‌تر و راندمان بالاتر می‌شود (۱۹). علاوه بر این انتخاب نوع محلول نیز به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات پارامتر مهمی به شمار می‌آید. از آنجا که محلول استون به خاطر قرارگیری زنجیره‌های هیدروکربنی و ایجاد پوشش کربن در اطراف نانوذرات مانع از اکسیداسیون آن‌ها می‌شود؛ می‌تواند به عنوان محلول مناسب برای فرایند LAL مورد استفاده قرار گیرد (۱۷)، (۲۰).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سطح مقطع زیرلایه نقره پوشش داده شده با مس

در شکل (۳- الف) تصویر FESEM سطح مقطع زیرلایه و پوشش (نقره / مس) با بزرگنمایی ۵ kx نشان داده شده است

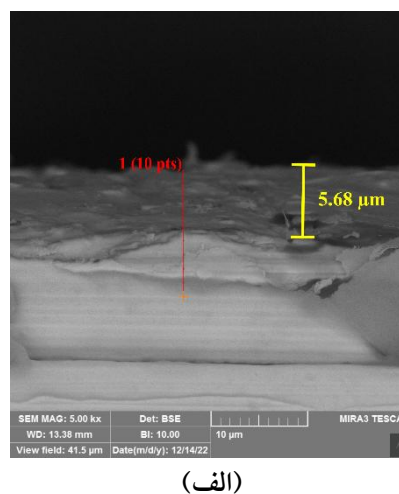
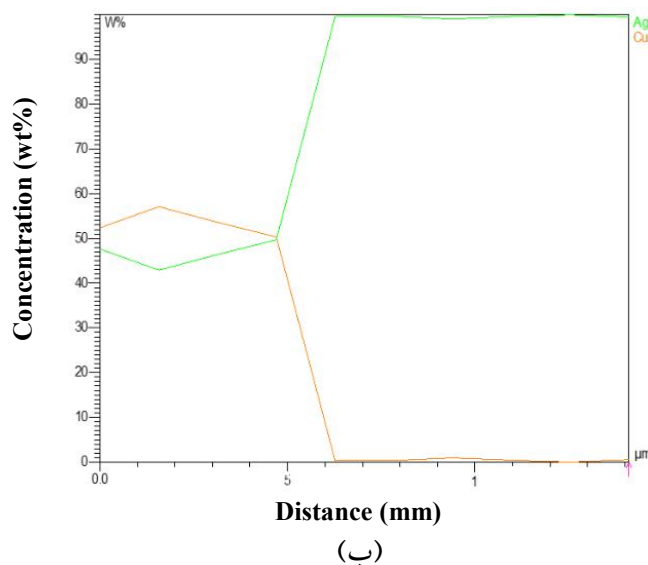


شکل ۱- سطح توده نقره لایه نشانی شده با مس.

#### ۲-۲- سنتز نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره

در این تحقیق برای ایجاد ساختار CACS توسط فرایند LAL از روش یک مرحله‌ای استفاده شد. در این تحقیق لایه نشانی مس با خلوص بالا با ضخامت حدود ۵ میکرون روی زیرلایه نقره با دستگاه لایه نشانی سه کاتد و تبخیر حرارتی مدل DST3-T ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار ایران انجام شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون مس، ابتدا محفظه خلاء و سپس گاز نیتروژن وارد محفظه شد و لایه نشانی تحت اتمسفر گاز محافظ نیتروژن انجام گردید. ضخامت لایه پوشش داده شده مس روی نقره نیز به طور دقیق توسط حسگر ضخامت سنج دستگاه کنترل شد. در شکل (۱) توده نقره پوشش داده شده با مس نشان داده شده است. در شکل (۲) نیز تصویر کلونید حاوی نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره را در طول موج ۱۰۶۴ nm در محلول استون نشان می‌دهد.

پس از اعمال پوشش مس روی زیرلایه نقره برای دستیابی به ساختار CACS، توده نقره پوشش داده شده با مس در محلول با حجم ۲۵ mL قرار گرفته و تحت فرسایش لیزری در دمای محیط قرار می‌گیرد. سنتز نانوذرات CACS با استفاده از دستگاه فرسایش لیزری مدل MUT-LAL-1 مجهز به لیزر Nd:YAG نانو ثانیه و میز کنترل عددی کامپیوتری<sup>۱۶</sup> سه محوره انجام گرفت. برای سنتز نانوذرات CACS متغیرهای دستگاه روی انرژی ۴۵۰ mj/pulse، فرکانس ۳ Hz، طول موج ۱۰۶۴ nm، فاصله کانونی ۶۵ mm و سرعت روبش ۶ mm/s تنظیم گردید. لازم به ذکر است که انتخاب این پارامترها بر اساس کار تحقیقاتی پیشین انجام شد (۱۷). برای انتخاب پارامترهای



شکل ۳- الف) تصویر FESEM از سطح مقطع پوشش روبش شده و ب) نمودار توزیع خطی عناصر برحسب فاصله از سطح مقطع.

در مرحله دوم پس از برداشته شدن پوشش مس، پالس‌های لیزر به سطح توده نقره برخورد می‌کند و در اثر واکنش جابجایی گالوانیک<sup>۱۸</sup> احیای یون‌های نقره توسط فلز مس مستقیماً روی سطح نانوذرات مس صورت می‌گیرد (شکل ۴). به دلیل اختلاف پتانسیل احیای نقره ( $E^0_{Ag^+} = 0/8$  و  $E^0_{Ag^{2+}} = 1/98$ ) و مس ( $E^0_{Cu^{2+}} = 0/34$  و  $E^0_{Cu^+} = 0/52$ ) این امکان فراهم می‌شود که طی یک واکنش انتقال فلزی<sup>۱۹</sup> یون‌های نقره روی سطح مس احیا شود. همان‌طور که از استوکیومتری واکنش اکسایش و کاهش<sup>۲۰</sup> (شکل ۴) مشاهده می‌شود، هر اتم مس باید دو یون نقره را احیا کند، بنابراین نانوذرات هسته-پوسته به‌دست آمده باید اندازه ذرات مشابه و کمی بزرگ‌تر در مقایسه با نانوذرات مس اصلی داشته باشند (۲۱). در ادامه بررسی‌های صورت گرفته روی نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره سنتز شده ارائه می‌شود.

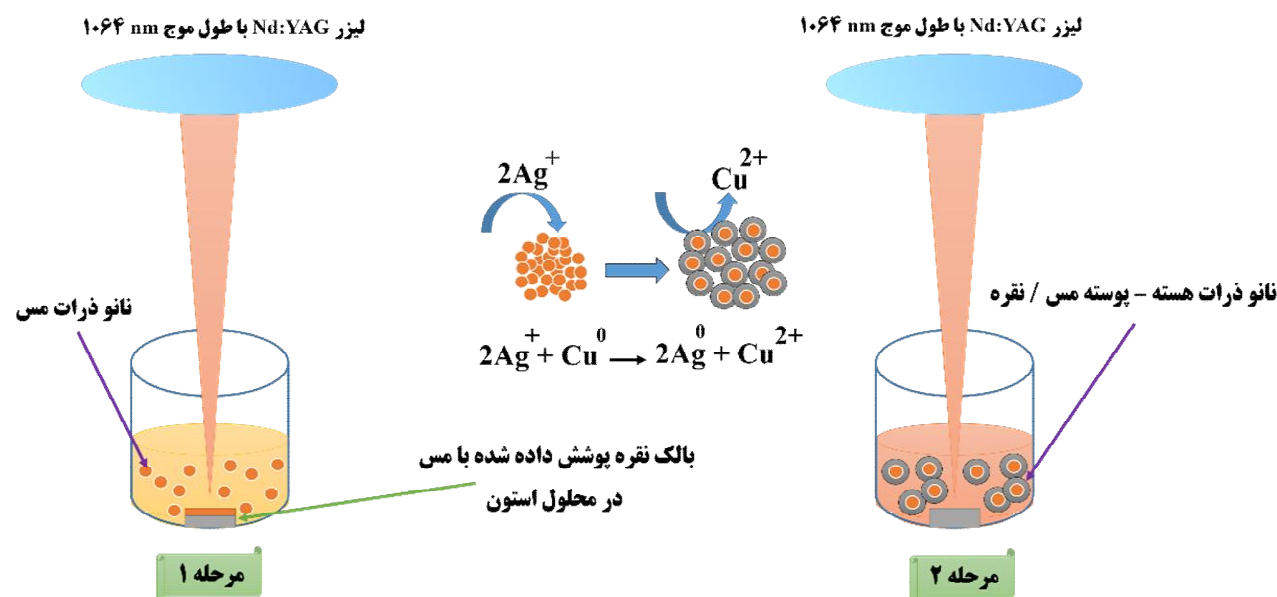
### ۳-۳- آنالیز UV-Vis

شکل (۵) طیف جذبی نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره (CACS) تهیه شده به روش LAL را در محلول استون نشان می‌دهد. برای CACS پیک رزونانس پلاسمون سطحی در

که نشان‌دهنده ضخامت  $6/8/5 \mu m$  پوشش مس است. همچنین در شکل (۳- الف و ب) به ترتیب سطح مقطع روبش شده را برای آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی خطی<sup>۱۷</sup> سطح مقطع زیرلایه (نقره) / پوشش (مس) و نمودار درصد وزنی عناصر برحسب فاصله از سطح مقطع به سمت زیرلایه را نشان می‌دهد که به‌منظور تأیید ترکیب پوشش گرفته شده است. رنگ قهوه‌ای و رنگ سبز به ترتیب در نمودار آنالیز EDS line نشان‌دهنده عنصرهای مس و نقره است. همان‌طور که در نمودار شکل (۳- ب) مشاهده می‌شود در ابتدا غلظت مس زیاد است که تأییدکننده ترکیب پوشش مس است و سپس کاهش می‌یابد و غلظت نقره افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده ترکیب زیرلایه است.

### ۳-۲- مکانیسم تشکیل نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره به روش LAL

سنتز نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره به روش LAL در محلول استون روی توده نقره پوشش داده با مس با دستگاه فرسایش لیزری مدل MUT-LAL-1 انجام گرفت (شکل ۴). مطابق شکل (۴) در مرحله اول در اثر برخورد پالس‌های لیزر با سطح مس نانوذرات مس در محلول استون تشکیل می‌شوند.



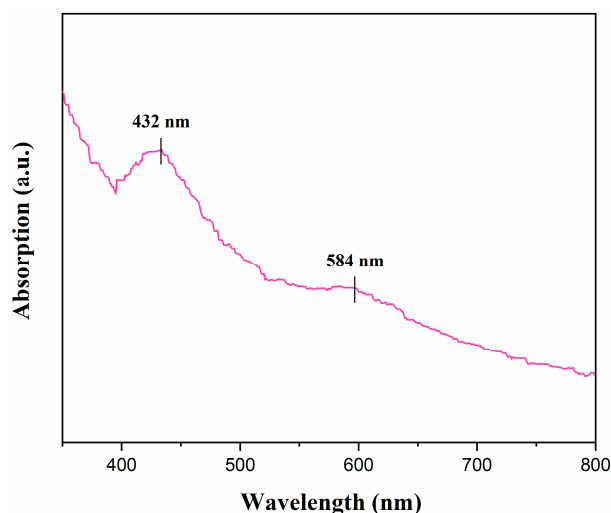
شکل ۴- طرح‌واره سنتز دومرحله‌ای نانوذرات هسته-پوسته مس/نقره به روش LAL در محلول استون.

هسته-پوسته متشکل از یک پوسته نقره و یک هسته مس نسبت داد که منجر به افزایش اندازه نانوذرات شده است (۲۱). در تحقیقاتی دیگر توسط سایر محققین نیز که نانوذرات CACS را به روش شیمیایی سنتز کردند نتایج مشابهی را در طیف UV-Vis آن‌ها مشاهده شده است (۲۲-۲۴)؛ بنابراین طیف جذبی UV-Vis تشکیل ساختار هسته-پوسته مس/نقره را تأیید می‌کند.

علاوه بر این مقدار پیک جذبی در آنالیز UV-Vis نمایانگر غلظت بالاتر نانوذرات می‌باشد (۲۵). در شکل (۵) مقدار پیک جذبی نقره بیشتر از مس است که حاکی از غلظت بالاتر نانوذرات نقره نسبت به نانوذرات مس است. به‌منظور به‌دست آوردن کمی غلظت نانوذرات نقره و مس در ساختار CACS آنالیز AAS استفاده شد. غلظت نانوذرات نقره و مس به‌ترتیب برابر با ۸/۳ ppm و ۶/۲ ppm می‌باشد. به عبارتی نسبت پوسته (نقره) به هسته (مس) تقریباً برابر با ۱/۴ می‌باشد.

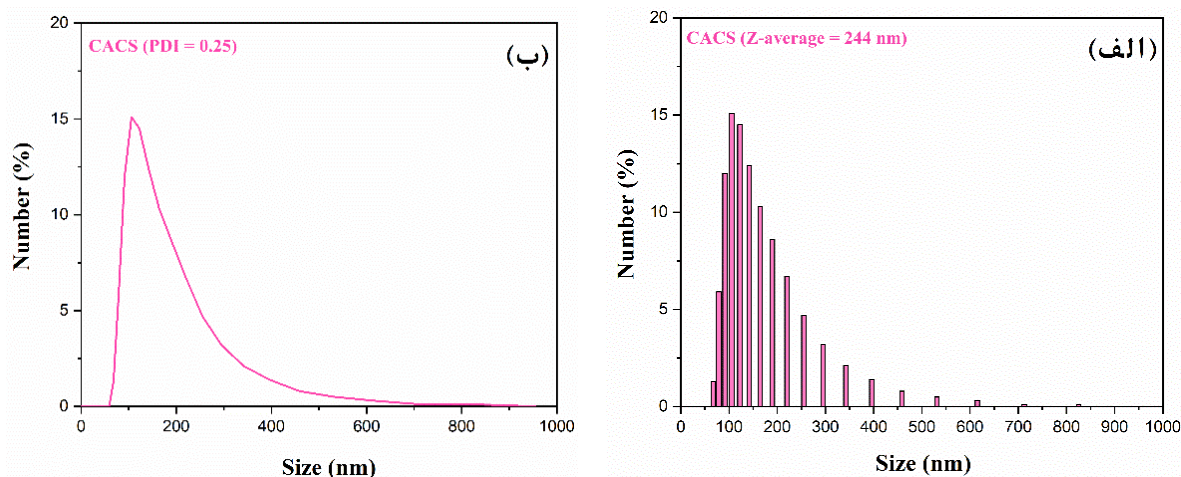
### ۴-۳- آنالیز DLS

نتایج آنالیز DLS برای نانوذرات CACS در محیط استون در شکل (۶) نشان داده شده است. مطابق شکل (۶) متوسط اندازه



شکل ۵- طیف جذبی UV-Vis نانوذرات هسته-پوسته مس/نقره تهیه شده به روش LAL.

۴۳۲ nm نشان‌دهنده پوسته نقره و پیک ضعیف ظاهر شده در ۵۸۴ nm مربوط به پیک رزونانس پلاسمون سطحی هسته مس می‌باشد. با توجه به تئوری مای<sup>۲۱</sup> افزایش طول‌موج پیک رزونانس پلاسمون سطحی به سمت طول‌موج بالاتر در مقایسه با پیک رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره (۴۰۸ nm) و مس (۵۷۵ nm) را می‌توان به شکل‌گیری نانو ساختارهای



شکل ۶- نتایج حاصل از آنالیز DLS برای نانوذرات هسته - پوسته مس / نقره در محلول استون:  
الف) نمودار آماری اندازه نانوذرات و ب) توزیع اندازه نانوذرات.

اثر روبش پرتو لیزر پوشش از سطح جدا شده و پرتو به زیرلایه رسیده است. به عبارتی در اثر برخورد پرتو لیزر به سطح پوشش، نانوذرات مس ابتدا تشکیل می‌شوند و پس از برداشته شدن کامل پوشش و برخورد پرتو لیزر با زیرلایه ساختار هسته- پوسته مس / نقره در اثر واکنش جابجایی گالوانیک در محلول استون تشکیل می‌شود.

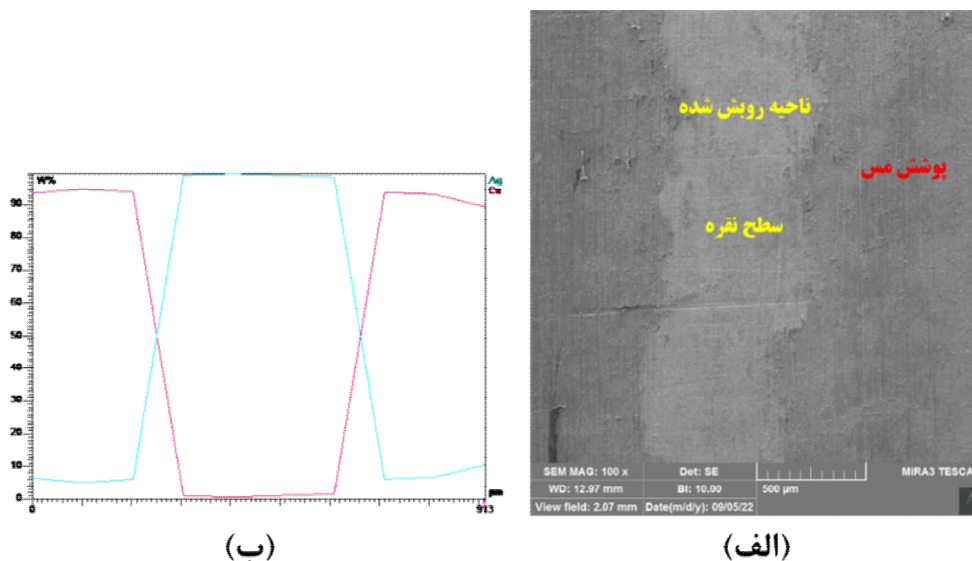
شکل (۸) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی نقشه توزیع عناصر<sup>۳۳</sup> از سطح روبش شده توسط فرایند LAL را نشان می‌دهد. در شکل‌های (۸-ب و ج) به‌ترتیب مربوط به سیگنال‌های پرتوایکس خطوط  $\text{CuK}\alpha$  و  $\text{AgL}\alpha$  تولید شده از عناصر نقره و مس می‌باشند. شکل (۸) به‌خوبی نشان می‌دهد که ناحیه روبش شده غنی از نقره و ناحیه اطراف غنی از مس است که حاکی از لایه‌برداری کامل ناحیه روبش شده در اثر برخورد پرتو لیزر در محلول استون می‌باشد. شکل (۸-د) تصویر ترکیبی از توزیع عناصر مس و نقره را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های (۸-ج و د) بر مبنای توزیع عنصر مس، در این تصویرها مشاهده می‌شود که عنصر مس در ناحیه روبش شده نیز وجود دارد که این عنصر مس می‌تواند مربوط به پوشش باقی‌مانده یا نانوذرات انجماد مجدد شده روی سطح باشد؛ بنابراین اثبات این موضوع نیازمند بررسی بیشتر می‌باشد. به

نانوذرات<sup>۳۴</sup> (Z - میانگین) CACS در محیط استون برابر با ۲۴۴ nm حاصل شد. بزرگ بودن اندازه ذرات اندازه‌گیری شده توسط DLS به دلیل وجود لایه‌های حلال و زنجیره‌های هیدروکربنی متصل بر روی سطح نانوذرات است (۲۶). همچنین نتایج حاصل از شاخص چند پراکندگی برای نانوذرات CACS برابر با ۰/۲۵ به‌دست آمد که نانوذرات دارای پراکندگی متوسط نزدیک به باریک می‌باشند و از توزیع مناسبی برخوردار هستند.

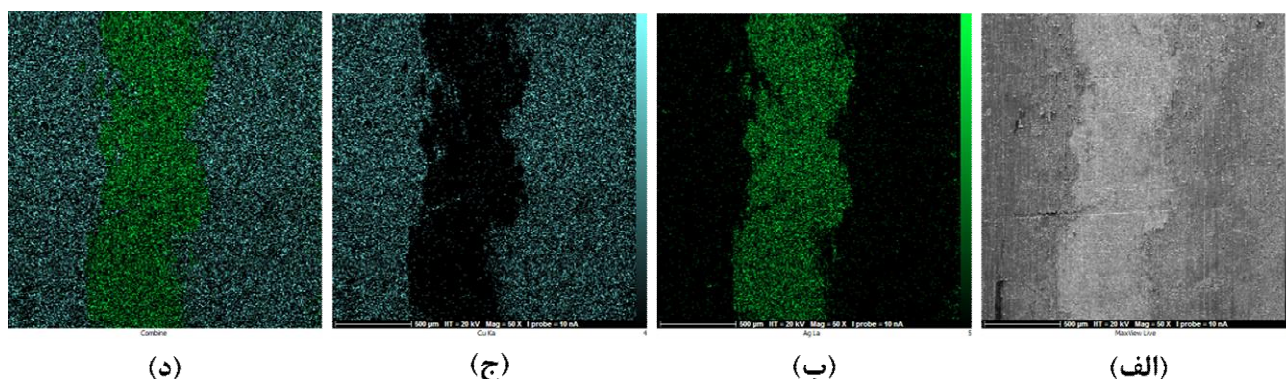
### ۳-۵- آنالیز FESEM

در شکل (۷-الف) سطح نقره پوشش داده شده با مس که توسط فرایند LAL در محلول استون روبش شده را نشان می‌دهد. در شکل (۷-الف) ناحیه روبش شده به‌صورت منطقه‌ای که توسط فرایند LAL لایه‌برداری شده است در تصویر مشخص است. شکل (۷-ب) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی خطی (EDS line) از ناحیه لایه‌برداری شده توسط فرایند LAL را نشان می‌دهد که خط قرمز رنگ بیانگر عنصر مس و خط به رنگ فیروزه‌ای نمایانگر عنصر نقره می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۷-ب) مشخص است ناحیه روبش شده غنی از نقره می‌باشد و اطراف غنی از مس است که نشان می‌دهد در





شکل ۷- الف) تصویر FESEM از سطح روبش شده در فرایند LAL با بزرگنمایی  $100\times$  و ب) طیف‌سنجی پراکندگی انرژی خطی برای عناصر نقره و مس از سطح روبش شده مربوط به شکل (الف).

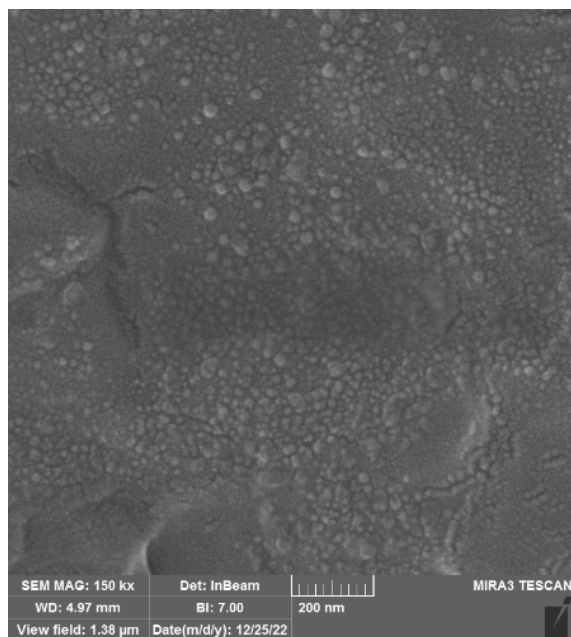


شکل ۸- طیف‌سنجی پراکندگی انرژی نقشه توزیع عناصر از سطح روبش شده در فرایند LAL الف) تصویر FESEM با بزرگنمایی  $50\times$ ، ب) نقشه توزیع عنصر نقره مربوط به شکل (الف)، ج) نقشه توزیع عنصر مس مربوط به شکل (الف) و د) تصویر ترکیبی از نقشه توزیع عناصر نقره و مس مربوط به شکل (الف).

پدیده توسط سایر محققین نیز بیان شده است (۲۷، ۲۸)؛ بنابراین عنصر مس مشاهده شده در شکل‌های (۸- ج و د) مربوط به نانوذرات انجماد مجدد شده روی سطح فرسایش یافته است. در شکل (۱۰) تصویر FESEM نانوذرات CACS را نشان می‌دهد که با استفاده از فرایند LAL در محلول استون تهیه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات با ابعادی کمتر از  $100\text{ nm}$  با اشکال کروی و شبه کروی هستند.

همین خاطر از سطح روبش شده توسط فرایند LAL تصویری در بزرگنمایی  $25000\times$  برابر تهیه شد (شکل ۹). شکل (۹) حفرات فرسایشی را نشان می‌دهد که در اثر برخورد پرتو لیزر و خروج مذاب ایجاد شده‌اند. در سطح این حفرات تعداد زیادی نانوذرات مشاهده می‌شود که در اثر پاشش ذرات مذاب و بخارهای پلاسمای جامد شده به دلیل مجبوس شدن طولانی مدت حباب دوباره در ناحیه فرسایش یافته رسوب کرده‌اند. این





شکل ۱۰- تصویر FESEM از نانوذرات هسته- پوسته مس / نقره تهیه شده به روش LAL در استون.



شکل ۹- مورفولوژی سطح فرسایش یافته همراه با حفرات فرسایشی و نانوذرات انجماد مجدد یافته.

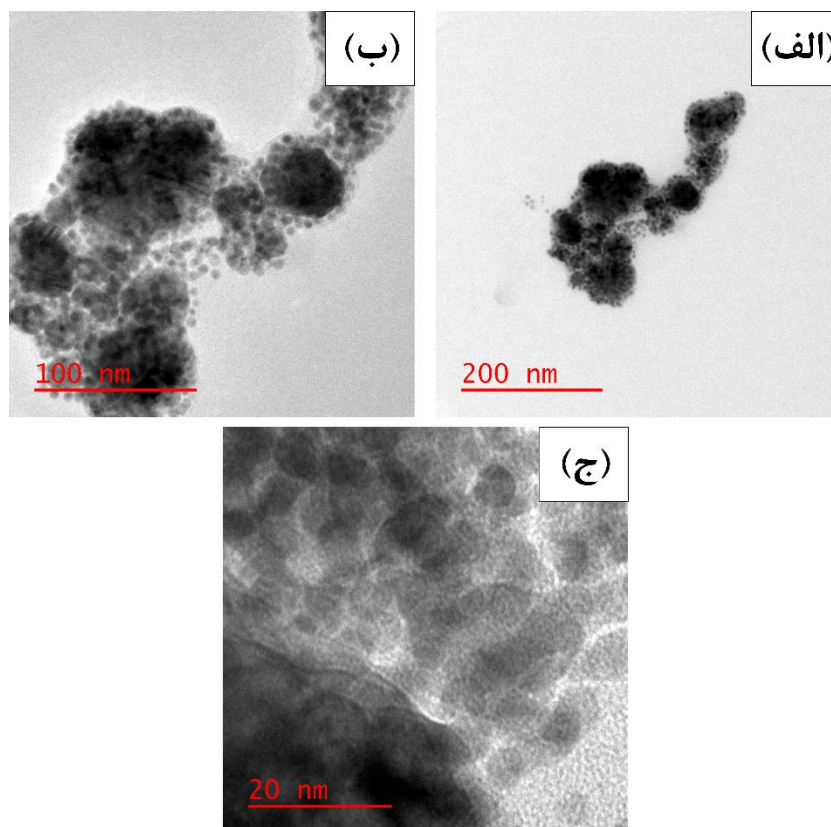
به پوسته نقره و سایر حلقه‌های پراش متعلق به هسته مس هستند؛ بنابراین تصویر HRTEM و الگوی SAED تأیید می‌کنند که نانوذرات سنتر شده دارای ساختار هسته- پوسته هستند.

### ۳-۷- آنالیز XRD

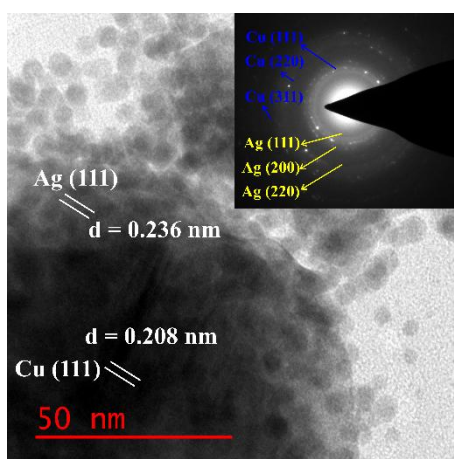
حضور پوسته نقره اطراف نانوذرات مس با آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۱۳) الگوهای XRD برای نانوذرات CACS نشان می‌دهد. الگوهای پراش XRD مس با ساختار FCC پیک‌هایی را در زوایای  $2\theta = 38.2^\circ$ ،  $44.4^\circ$ ،  $50.5^\circ$  و  $74.2^\circ$  به شاخص‌های میلر  $(111)$ ،  $(200)$  و  $(220)$  نشان دادند (۱۳۲۶-۰۸۵-۰۱). همچنین برای نقره با ساختار FCC پیک‌های پراش مشخصه‌ای در زوایای  $2\theta = 38.2^\circ$ ،  $44.4^\circ$ ،  $50.5^\circ$  و  $77.5^\circ$  به شاخص‌های میلر  $(111)$ ،  $(200)$  و  $(220)$  و  $(311)$  ظاهر شده است (۷۱۷-۰۸۷-۰۱). هیچ‌گونه اکسیداسیون  $(Cu_2O)$  و  $(CuO)$  و فازهای ناخالصی در الگوی XRD ظاهر نشده است که نشان می‌دهد نانوذرات سنتر شده CACS دارای پایداری اکسیداسیون خوبی هستند. وجود پیک‌های پراش مس

### ۳-۶- آنالیز HRTEM

در شکل (۱۱) تصاویر HRTEM از نانوذرات CACS در مقیاس‌های مختلف آورده شده است. در این تصاویر ساختار هسته و پوسته به صورت نواحی تیره و روشن ظاهر شده‌اند که ماهیت دوفلزی ساختار را نشان می‌دهد (۲۴). ضخامت متفاوت پوسته نقره در اطراف نانوذرات مس می‌تواند به دلیل واکنش‌های جابجایی گالوانیکی ناهمسانگرد به دلیل نقص و گسل انباشتی<sup>۲۴</sup> باشد که به طور هم‌زمان در مکان‌های مختلف سطح نانوذرات مس رخ داده است (۲۹ و ۳۰). در شکل (۱۲) تصویر HRTEM از نانو ذره CACS به همراه الگوی پراش الکترونی<sup>۲۵</sup> آن آورده شده است. حاشیه‌های شبکه<sup>۲۶</sup> ساختار CACS با فاصله شبکه  $0.236\text{ nm}$  و  $0.208\text{ nm}$  مربوط به صفحه  $(111)$  با ساختار ساختار مکعبی با وجوه مرکزدار<sup>۲۷</sup> به ترتیب برای هسته مس و پوسته نقره در شکل نشان داده شده است. علاوه بر این، حلقه‌های پراش مس و نقره در الگوی SAED شکل ۱۲ نشان داده شده است. این الگوها نشان می‌دهند که صفحات کریستالی  $(111)$ ،  $(200)$  و  $(220)$  مربوط



شکل ۱۱- تصویر HRTEM از نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره تهیه شده به روش LAL در استون در مقیاس‌های: الف (۲۰۰ nm، ب) ۱۰۰ nm و ج) ۲۰ nm.

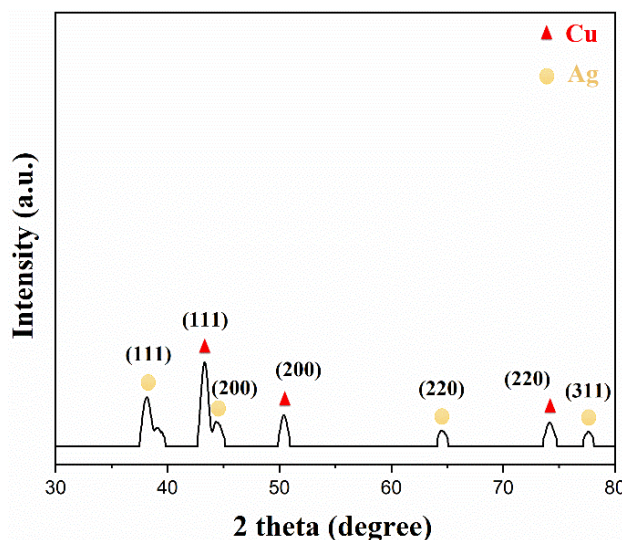


شکل ۱۲- تصویر HRTEM از نانوذره هسته-پوسته مس / نقره با الگوی پراش الکترونی مربوط به آن (داخل تصویر).

پرتو ایکس (معادل  $1/54.598^\circ A$ )،  $\beta$  پهنای کامل در نصف حداکثری پیک پراش و  $\theta$  زاویه مربوط به پیک پراش می‌باشد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

و نقره در الگوی XRD نشان‌دهنده تشکیل ساختار هسته-پوسته می‌باشد (۲۴ و ۳۱). اندازه بلورک‌های نانوذرات نقره و مس نیز با استفاده از معادله شرر<sup>۲۹</sup> (رابطه ۱) ۲۲ و ۳۲ نانومتر برآورد شد. در رابطه (۱)  $K = 0.9$  فاکتور شکلی،  $\lambda$  طول‌موج



شکل ۱۳- الگوی XRD نانوذرات هسته-پوسته مس / نقره تهیه شده به روش LAL در محیط استون.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر گزارش شده است که چگونه می‌توان با استفاده از روش LAL نانوذرات CACS را سنتز کرد. نانوذرات CACS به روش یک مرحله‌ای با روش LAL در محیط استون سنتز شدند. درواقع در ابتدا با برخورد پالس‌های لیزر روی هدف، نانوذرات مس تشکیل می‌شود. پس از برداشتن پوشش مس و برخورد پرتو لیزر روی زیرلایه نقره در اثر واکنش جابجایی گالوانیک پوسته نقره در اطراف هسته مس شکل می‌گیرد. حضور پیک‌های مس و نقره در آنالیزهای UV-Vis و XRD و الگوهای پراش الکترونی (SAED) در آنالیز HRTEM تشکیل ساختار هسته-پوسته CACS را تأیید کرد. همچنین نتایج

#### واژه‌نامه

حاصل از آنالیزهای FESEM و HRTEM نشان‌دهنده مورفولوژی نسبتاً کروی نانوذرات CACS با اندازه کمتر از ۱۰۰ nm بود.

#### تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

#### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

1. Cu/Ag core-shell (CACS)
2. electrochemical deposition
3. thermal evaporation
4. chemical reduction
5. laser ablation in liquid (LAL)
6. bremsstrahlung
7. cavitation bubble
8. ultraviolet-visible (UV-Vis)
9. dynamic light scattering (DLS)
10. atomic absorption spectroscopy (AAS)
11. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
12. high resolution transmission electron microscopy

- (HRTEM)
13. X-ray diffraction (XRD)
14. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
15. Asenware
16. computer numerical control (CNC)
17. energy dispersive spectroscopy line (EDS line)
18. galvanic displacement
19. transmetalation
20. redox
21. Mie
22. Z-average
23. energy dispersive spectroscopy map (EDS map)

24. stacking faults
25. selected area electron diffraction (SAED)
26. lattice fringes
27. face-centered cubic (FCC)
28. Miller index
29. Scherrer equation

## مراجع

1. Khatami M, Alijani HQ, Nejad MS, Varma RS. Core@ shell nanoparticles: greener synthesis using natural plant products. *Applied Sciences*. 2018;8(3):411.
2. Amendola V, Amans D, Ishikawa Y, Koshizaki N, Scirè S, Compagnini G, et al. Room-temperature laser synthesis in liquid of oxide, metal-oxide core-shells, and doped oxide nanoparticles. *Chemistry-A European Journal*. 2020;26(42):9206-42.
3. Kamarudheen R, Kumari G, Baldi A. Plasmon-driven synthesis of individual metal@ semiconductor core@ shell nanoparticles. *Nature Communications*. 2020;11(1):3957.
4. Liu Y, Gong CS, Lin L, Zhou Z, Liu Y, Yang Z, et al. Core-shell metal-organic frameworks with fluorescence switch to trigger an enhanced photodynamic therapy. *Theranostics*. 2019;9(10):2791.
5. Zhang D, Zhang C, Liu J, Chen Q, Zhu X, Liang C. Carbon-encapsulated metal/metal carbide/metal oxide core-shell nanostructures generated by laser ablation of metals in organic solvents. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;2(1):28-39.
6. Liu S, Yan L, Huang J, Zhang Q, Zhou B. Controlling upconversion in emerging multilayer core-shell nanostructures: from fundamentals to frontier applications. *Chemical Society Reviews*. 2022;51(5):1729-65.
7. Zeng X, He P, Hu M, Zhao W, Chen H, Liu L, et al. Copper inks for printed electronics: a review. *Nanoscale*. 2022.
8. Naderi-Samani H, Razavi RS, Mozaffarinia R. The effects of complex agent and sintering temperature on conductive copper complex paste. *Heliyon*. 2022.
9. Kumar R, Mondal K, Panda PK, Kaushik A, Abolhassani R, Ahuja R, et al. Core-shell nanostructures: perspectives towards drug delivery applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2020;8(39):8992-9027.
10. Pajor-Swierzy A, Szczepanowicz K, Kamysny A, Magdassi S. Metallic core-shell nanoparticles for conductive coatings and printing. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022;299:102578.
11. Kim CK, Lee G-J, Lee MK, Rhee CK. A novel method to prepare Cu@ Ag core-shell nanoparticles for printed flexible electronics. *Powder Technology*. 2014;263:1-6.
12. Zhang D, Li Z, Sugioka K. Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis: diversities of targets and liquids. *Journal of Physics: Photonics*. 2021;3(4):042002.
13. Yang G. Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials: CRC Press; 2012.
14. Abed MA, Mutlak FA, Ahmed AF, Nayef UM, Abdulridha SK, Jabir MS, editors. Synthesis of Ag/Au (core/shell) nanoparticles by laser ablation in liquid and study of their toxicity on blood human components. *Journal of Physics: Conference Series*; 2021: IOP Publishing.
15. Eskandari MJ, Shafyei A, Razi S, Razavi RS. Influence of gold nanolayer coating on the continuous-wave laser ablation of a pure aluminum surface: Evaluations of structural and optical features. *Thin Solid Films*. 2019;672:126-32.
16. Simon J, Nampoori V, Kailasnath M. Facile synthesis of Au-Ag core shell and nanoalloy using femtosecond laser ablation and their optical characterization. *Optik*. 2019;195:163168.
17. Naderi-Samani H, Razavi RS, Mozaffarinia R. Investigating the effect of 532 nm and 1064 nm wavelengths and different liquid media on the qualities of silver nanoparticles yielded through laser ablation. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;305:128001.
18. J Haider M, S Mahdi M. Effect of Laser Wavelengths on the Silver Nanoparticles Size Prepared by PLAL. *Engineering and Technology Journal*. 2016;34(7):1324-34.
19. Nath A, Laha S, Khare A. Effect of focusing conditions on synthesis of titanium oxide nanoparticles via laser ablation in titanium-water interface. *Applied Surface Science*. 2011;257(7):3118-22.
20. Ganjali M, Ganjali M, Khoby S, Meshkot MA. Synthesis of Au-Cu nano-alloy from monometallic colloids by simultaneous pulsed laser targeting and stirring. *Nano-Micro Letters*. 2011;3:256-63.
21. Titkov AI, Logutenko OA, Vorobyov AM, Gerasimov EY, Shundrina IK, Bulina NV, et al. Synthesis of 10 nm size Cu/Ag core-shell nanoparticles stabilized by an ethoxylated carboxylic acid for conductive ink. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;577:500-8.
22. Tsai C-H, Chen S-Y, Song J-M, Chen I-G, Lee H-Y. Thermal stability of Cu@ Ag core-shell nanoparticles. *Corrosion Science*. 2013;74:123-9.
23. Osowiecki WT, Ye X, Satish P, Bustillo KC, Clark EL, Alivisatos AP. Tailoring morphology of Cu-Ag nanocrescents and core-shell nanocrystals guided by

- a thermodynamic model. *Journal of the American Chemical Society*. 2018;140(27):8569-77.
24. Tan S, Zu X, Yi G, Liu X. Synthesis of highly environmental stable copper-silver core-shell nanoparticles for direct writing flexible electronics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28:15899-906.
  25. Kucherik AO, Ryabchikov YV, Kutrovskaya SV, Al-Kattan A, Arakelyan SM, Itina TE, et al. Cavitation-Free Continuous-Wave Laser Ablation from a Solid Target to Synthesize Low-Size-Dispersed Gold Nanoparticles. *ChemPhysChem*. 2017;18(9):1185-91.
  26. Kuriakose AC, Nampoori V, Thomas S. Facile synthesis of Au/CdS core-shell nanocomposites using laser ablation technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;101:124-30.
  27. Eskandari MJ, Shafyei A, Karimzadeh F. One-step fabrication of Au@ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticles by continuous-wave fiber laser ablation of thin gold layer on aluminum surface: Structural and optical properties. *Optics & Laser Technology*. 2020;126:106066.
  28. Song X, Xiao K, Wu X, Wilde G, Jiang M. Nanoparticles produced by nanosecond pulse laser ablation of a metallic glass in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019;517:119-26.
  29. Lee C, Kim NR, Koo J, Lee YJ, Lee HM. Cu-Ag core-shell nanoparticles with enhanced oxidation stability for printed electronics. *Nanotechnology*. 2015;26(45):455601.
  30. Yu X, Li J, Shi T, Cheng C, Liao G, Fan J, et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;724:365-72.
  31. Liang M, Zhu Y, Sun S. Cu@ Ag core-shell nanoparticle with multiple morphologies: a simple surfactant-free synthesis and finite element simulation. *Micro & Nano Letters*. 2020;15(6):396-8.